



Développement d'un multifilament biocompatible à résorbabilité contrôlée pour des structures textiles destinées à la croissance de cellules adipocytes dans le cadre du projet MAT(T)ISSE

Vivien Barral

► To cite this version:

Vivien Barral. Développement d'un multifilament biocompatible à résorbabilité contrôlée pour des structures textiles destinées à la croissance de cellules adipocytes dans le cadre du projet MAT(T)ISSE. Matériaux. Centrale Lille Institut, 2021. Français. NNT : 2021CLIL0029 . tel-03987624

HAL Id: tel-03987624

<https://theses.hal.science/tel-03987624>

Submitted on 14 Feb 2023

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.

CENTRALE LILLE

THESE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Mécanique, Energétique, Matériaux

Par

Vivien BARRAL

Doctorat délivré par CENTRALE LILLE

Titre de la thèse :

Développement d'un multifilament biocompatible à résorbabilité contrôlée pour des structures textiles destinées à la croissance de cellules adipocytes dans le cadre du projet MAT(T)ISSE

Soutenue le 09/12/2021 devant le jury d'examen :

Présidente du jury	Prof. Gaëlle FONTAINE , Ecole Centrale de Lille, France
Rapporteur	Prof. Isabelle VROMAN , Université de Reims Champagne-Ardenne, France
Rapporteur	Prof. Yvan CHALAMET , Université Jean Monnet, France
Examineur	Dr. Morgan DEROINE , Université Bretagne Sud, France
Examineur	Dr. Nicolas TABARY , Université de Lille, France
Directeur de thèse	Prof. Christine CAMPAGNE , Université de Lille, France
Invité	Dr. Sophie DROPSIT , Université de Mons, Belgique

Thèse préparée dans le Laboratoire : Génie des Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Doctorale ENGSYS - 632

À Tilita Barral
À Michel Delestre

Remerciements

Mes premiers remerciements vont au programme de coopération territoriale européenne INTERREG France-Wallonie-Vlaanderen et au Fonds Européen du Développement Régional (FEDER) qui a alloué le budget pour le financement du projet MAT(T)ISSE (Matrices 3D pour la reconstruction tissulaire). Grâce à ce programme, j'ai eu l'opportunité de participer à un projet innovant auquel j'ai apporté ma pierre et qui m'a permis d'échanger avec des professionnels variés et d'apprendre beaucoup de choses dans des domaines complémentaires.

Je souhaite également remercier madame Isabelle VROMAN (Professeur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne) et monsieur Yvan CHALAMET (Professeur de l'Université Jean Monnet) d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie aussi madame Gaëlle FONTAINE (Professeur de l'Université de Lille), madame Morgan DEROINE (Docteur de l'Université de Bretagne Sud) et monsieur Nicolas TABARY (Maître de conférences de l'université de Lille) pour avoir accepté d'être les examinateurs et enfin je remercie Sophie DROPSIT pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse de doctorat.

Je remercie monsieur Xianyi ZENG, directeur du laboratoire Génie des Matériaux Textiles (GEMTEX) pour m'avoir accueilli au sein de cette structure, et je remercie aussi monsieur Éric DEVAUX, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) de Roubaix.

Mes remerciements vont bien sûr à mes encadrants, madame Christine CAMPAGNE, monsieur Éric DEVAUX et madame Aurélie CAYLA. Merci de m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien ces travaux. Merci pour l'autonomie qu'ils m'ont accordé, dans le cadre des échanges avec les partenaires, mais aussi dans la réalisation des différents livrables et des conférences.

Je remercie particulièrement madame Aurélie CAYLA pour toute son aide, sur le plan théorique comme sur le plan pratique. Une très grande partie de mes connaissances et savoir-faire, je les lui dois. Merci pour sa pédagogie et sa patience.

J'adresse mes remerciements à monsieur Guillaume LEMORT, qui a été très présent sur le projet MAT(T)ISSE. Merci pour son aide technique et théorique, sa persévérance et sa pédagogie. Merci aussi à madame Sabine CHLEBICKI pour sa confiance lors de l'utilisation intensive de la DSC. Merci aussi à monsieur Christian CATEL, monsieur Hubert OSTYN, monsieur Valentin « cap'tain » LAURENT, monsieur Nicolas DUMONT, monsieur Lucas PUTIGNY, monsieur Frédéric LIRA et monsieur François DASSONVILLE pour leur aide technique. Ensuite, je remercie madame Marion HOUYVET et madame Dorothée MERCIER pour leur aide administrative efficace. Enfin, je remercie madame Claudine VOLLEBOUT et madame Domenica SZRAMA pour avoir accepté gentiment de renouveler un certain nombre de fois l'emprunt d'ouvrages importants pour mes travaux.

Je remercie l'ensemble des partenaires de ce projet : le Centre Hospitalier Universitaire de Lille (CHU), Materia Nova, Sirris, Euramaterials, Eurasanté et l'Université de Mons. La collaboration efficace entre tous les partenaires a permis d'amener le projet loin dans sa réalisation. Je remercie plus particulièrement madame Sophie DROPSIT (Materia

Nova) pour sa collaboration autour de la caractérisation des systèmes polymères, mais aussi pour sa bonne humeur constante et son amabilité. Je remercie madame Mélanie DHAYER (CHU Lille) et madame Stéphanie BRUN pour leur collaboration autour de la biocompatibilité des matériaux développés. Je remercie monsieur François SIHRENER (CHU Lille) pour son excellente gestion de projet. Enfin je remercie madame Tiffany BAETENS et monsieur Sylvain GABRIELE (UMONS), madame Bérangère DELABY (Euramaterials), madame Françoise LEAL et monsieur Laurent VOETS (Sirris).

Je remercie chaleureusement Louis MARISCHAL, collègue, camarade d'extrusion, camarade de pannes d'extrusion, camarade d'analyses, camarade de galères, camarade de boisson car que serait un camarade belge au frigo vide, et bien sûr ami. Je remercie, bien sûr, mon vieux frère Maximilien SCHRUB, avec qui on a ciré les bancs du lycée, de la prépa, de l'ENSAIT puis, finalement, les sièges de la MDS. Je remercie Charles LANCERON pour ses encouragements et ces moments de décompression autour d'une bière le vendredi soir. Merci aussi à Quentin « Junior » DEPOERS qui vînt compléter cette équipe avec sa bonne humeur et son humour. A vous tous, les boyz, merci.

Viennent ensuite mes remerciements pour ceux qui nous ont accueillis avec beaucoup de bienveillance au sein de la famille des doctorants du GEMTEX, je remercie en particulier Balkiss HAMAD qui nous a toujours soutenu et couvert de gâteaux, Imen GNABA, Romain BENKIRANE qui a eu bien du courage de nous supporter si longtemps, mais aussi Adeline Marolleau, Jean POURTIER et Amale ANKHILI.

Je remercie les stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer au cours de ce projet, dans l'ordre chronologique madame Cassandra VANHAMME, monsieur Rémi NEY, madame Morane DEBUE, monsieur Milan ROMANCZYK et enfin madame Fanny FOUGERE. Ils ont tous contribué à l'avancée de ces travaux sur des sujets variés, j'espère en échange leur avoir appris beaucoup de choses utiles et/ou intéressantes.

Je remercie mes camarades de bureau pour tous les moments d'échanges professionnels, personnels mais aussi philosophiques. Je pense en particulier à Kaichen WANG qui fût une rencontre assez exceptionnelle dans cette catégorie. Je remercie chaleureusement Shukla SHARMA pour sa bonne humeur au quotidien. Je remercie Prisca EUTIONNAT-DIFFO qui est à elle seule un remède à la dépression. Je remercie enfin tous ceux qui ont contribué à faire de ces années de thèse un moment particulier : Delphine QUEREILHAC, Kenza CHAABANE, Anne-Clémence CORBIN, Mélody SACIER, Petchprakai « Nett » SIRILERTSUWAN, Mengru LI, Julie REGNIER, Ahmed ABED, Natalie PERRAULT, Zineb SAMOUH, Shahood UZ ZAMAN, Amira BELHAJ RHOUMA, Baptiste GARNIER, Henri LANSIAUX, Xiang YAN, Yanni XU, Noémie PICHON et Daniele MASSELA.

Mes derniers remerciements, je les adresse à ma famille. Merci à ma marraine Sophie, dont le Nord est le fief, et qui a joué son rôle. Merci à mes frères et sœurs pour leur soutien toutes ces années. Merci à mes parents pour leur soutien indéfectible dans les mauvais comme dans les bons moments. Merci, enfin, à mes grands-parents. Alain pour ta sagesse, Mamie

Edith pour ton énergie. Tilita, Papi Michel, merci de n'avoir jamais douté de moi, si je suis allé au bout c'est aussi pour vous.

Sommaire

Remerciements	5
Sommaire	11
Introduction Générale	19
Références bibliographiques de l'introduction générale	25
Chapitre A : Etat de l'art	27
Préambule du chapitre A	29
I) Cahier des charges d'un multifilament biorésorbable	30
I.1.) L'ingénierie tissulaire	30
I.2.) Biomatériaux, biocompatibilité	31
I.3.) Biodégradation, dégradation hydrolytique et biorésorption	33
I.4.) Les caractéristiques principales d'un scaffold textile polymère	35
I.4.1.) Caractéristiques d'un scaffold en général	35
I.4.2.) Caractéristiques des matériaux polymères résorbables pour les scaffolds	35
I.4.3.) Caractéristiques des matériaux textiles pour les scaffolds	36
I.5.) Les tricots comme implants	37
I.5.1.) Les tricots implantables pour la reconstruction mammaire	37
I.5.2.) Autres applications des tricots implantables	37
II) Le polylactide	39
II.1.) Généralités et voies de synthèse du PLA	39
II.2.) Les propriétés du PLA	40
II.2.1.) Propriétés thermiques du PLA	40
II.2.2.) Propriétés mécaniques du PLA	40
II.3.) Dégradation hydrolytique du PLA	40
II.4.) Le filage du PLA en voie fondu	42
II.4.1.) Généralités sur le filage	42
II.4.2.) Dégradation du PLA avec la température	43
II.4.3.) Les propriétés des filaments de PLA	44
III) Modification des propriétés du PLA	46
III.1.) Mélanges de polymères immiscibles	46
III.2.) Mélange de PLA/PCL	47
III.2.1.) La polycaprolactone	47
III.2.2.) Propriétés du mélange PLA/PCL	48
III.3.) Autres stratégies de modification des propriétés du mélange PLA/PCL	49
III.3.1.) Incorporation de copolymères	49
III.3.2.) Allongeurs de chaîne et réticulation	50
IV) Les facteurs cinétiques de dégradation des polymères biodégradables	51
IV.1.) Facteurs environnementaux impactant la dégradation	51
IV.1.1.) La température	51
IV.1.2.) La présence d'enzymes	52
IV.1.3.) Le pH du milieu	53
IV.2.) Facteurs intrinsèques impactant la dégradation	53
IV.2.1.) Le ratio L/D lactide du PLA	53
IV.2.2.) Le taux de cristallinité	55
IV.2.3.) La masse molaire	55

Conclusion du chapitre A	56
Références bibliographiques du chapitre A	57
Chapitre B : Etude comparative de la dégradation in vitro du mélange PLA/PCL extrudé et filé en voie fondu : mise en avant de l'intérêt d'un scaffold textile biorésorbable	65
Préambule du chapitre B	67
I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations	68
I.1.) Grades de polymères utilisés	68
I.1.1.) Polylactide	68
I.1.2.) Polycaprolactone	68
I.2.) Procédés de mise en œuvre	69
I.2.1.) Extrusion	69
I.2.2.) Filage en voie fondu	70
I.3.) Méthodes de caractérisations du mélange PLA/PCL	72
I.3.1.) Propriétés rhéologiques – fluidité à chaud	72
I.3.2.) Propriétés morphologiques	73
I.3.3.) Propriétés thermiques	74
I.3.4.) Propriétés physiques	75
I.3.5.) Analyse des propriétés mécaniques	76
I.4.) Protocole de dégradation <i>In Vitro</i> des matériaux	79
I.4.1.) Préparation du milieu de dégradation	79
I.4.2.) Essais de dégradation	80
I.4.3.) Mesure du pH	81
II) Propriétés du mélange PLA/PCL extrudé et filé en voie fondu	82
II.1.) Filabilité des mélanges	82
II.1.1.) Indice de fluidité à chaud du mélange PLA/PCL	82
II.2.) Morphologie du mélange PLA2/PCL4	83
II.3.) Propriétés thermiques des monofilaments et multifilaments du mélange PLA/PCL	88
II.4.) Propriétés mécaniques	92
II.4.1.) Propriétés mécaniques de monofilaments en PLA/PCL	92
II.4.2.) Propriétés mécaniques de multifilaments en PLA/PCL	94
III) Etude du vieillissement hydrolytique du mélange PLA/PCL sous forme de monofilaments extrudés et de filaments filés en voie fondu	96
III.1.) Propriétés physiques	96
III.1.1.) Propriétés physiques du monofilament extrudé au cours de la dégradation	96
III.1.2.) Propriétés physiques du multifilament au cours de la dégradation	100
III.1.3.) Taux de cristallinité du PLA	103
III.2.) Suivi des propriétés mécaniques	105
III.2.1.) Propriétés mécaniques du monofilament extrudé au cours de la dégradation	105
III.2.2.) Propriétés mécaniques du multifilament	106
III.3.) pH du milieu de dégradation	110
Conclusion du chapitre B	111
Références bibliographiques du chapitre B	112
Chapitre C : Etude de l'influence des paramètres de filage en voie fondu sur la dégradation In Vitro de multifilaments et structures textiles	115

Préambule du chapitre C	117
I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations	118
I.1.) Grades de polymères utilisés	118
I.2.) Procédés de mise en œuvre	118
I.2.1.) Conditions de filage des polymères, multifilaments réalisés	118
I.2.2.) Tricotage sur machine rectiligne à main	120
I.3.) Méthodes de caractérisations du mélange PLA/PCL	121
I.3.1.) Caractérisations des tricots	121
I.3.2.) Propriétés physiques	122
I.4.) Conditions de dégradation des matériaux	124
II) Influence de la formulation et de l'étirage sur la stabilité dimensionnelle de multifilaments PLA/PCL	124
II.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage	124
II.2.) Propriétés des multifilaments	125
II.2.1.) Influence de l'étirage sur les propriétés thermiques des multifilaments	125
II.2.2.) Influence de l'étirage sur les propriétés mécaniques des multifilaments	127
II.3.) Dégradation <i>In Vitro</i>	128
II.3.1.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité des multifilaments	128
II.3.2.) Taux de cristallinité du PLA	130
II.3.3.) Propriétés mécaniques	131
II.3.4.) Influence de l'étirage et du taux de PCL sur la stabilité dimensionnelle du multifilament	134
III) Influence de la finesse du multifilament sur la dégradation d'un multifilament PLA₉₀/PCL₁₀	136
III.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage	136
III.2.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité du multifilament	136
III.3.) Propriétés thermiques du PLA	137
III.4.) Propriétés mécaniques	138
IV) Influence du traitement thermique et de l'étirage sur la dégradation de multifilaments en PLA	141
IV.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage	141
IV.2.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité des multifilaments en PLA	142
IV.3.) Propriétés thermiques du PLA	143
IV.4.) Propriétés mécaniques	144
IV.5.) Stabilité dimensionnelle des multifilaments de PLA	146
V) Etude de la stabilité dimensionnelle d'étoffes tricotées lors de la dégradation <i>In Vitro</i>	148
V.1.) Influence de la serre sur la stabilité dimensionnelle de tricots	148
V.1.1.) Influence de la serre sur la stabilité dimensionnelle de tricots en PLA ₁₀₀	148
V.1.2.) Influence de la serre sur la stabilité de tricots en PLA ₉₀ /PCL ₁₀	149
V.2.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots	151
V.2.1.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots en PLA ₁₀₀	151
V.2.2.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots en PLA ₉₀ /PCL ₁₀	152
Conclusion du chapitre C	154
Références bibliographiques du chapitre C	155
Chapitre D : Etude de l'influence de la masse molaire et du taux de D-lactide sur les propriétés du mélange PLA/PCL et sa dégradation	157

Préambule du chapitre D	159
I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations	160
I.1.) Grades de polymères utilisés	160
I.1.1.) Polylactide	160
I.1.2.) Polycaprolactone	160
I.2.) Procédés de mise en œuvre	160
I.2.1.) Extrusion	160
I.3.) Systèmes étudiés et paramètres de filage	161
II) Mise en œuvre et caractérisations de différents mélanges PLA/PCL	161
II.1.) Filabilité des mélanges	161
II.1.1.) Fluidité à chaud du mélange PLA2/PCL4	161
II.1.2.) Fluidité à chaud des mélanges PLA/PCL8	162
II.2.) Morphologie du mélange du PLA2/PCL8	163
II.3.) Propriétés thermiques	167
II.3.1.) Influence de la masse molaire de la PCL sur le taux de cristallinité du PLA dans le mélange PLA2/PCL8 extrudé	167
II.3.2.) Influence du choix du grade de PLA sur les propriétés thermiques des multifilaments PLA/PCL8	168
III) Influence du taux de D-lactide du PLA sur la dégradation hydrolytique du mélange PLA₉₀/PCL₁₀	170
III.1.) Masse molaire et polydispersité	170
III.2.) Taux de cristallinité du PLA	171
III.3.) Propriétés mécaniques	172
III.4.) Stabilité dimensionnelle	174
Conclusion du chapitre D	176
Références bibliographiques du chapitre D	177
Chapitre E : Fabrication et caractérisation de tricots pour l'ingénierie de tissus adipeux	179
Préambule du chapitre E	181
I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations	182
I.1.) Grades de polymères utilisés	182
I.2.) Procédés de mise en œuvre	182
I.2.1.) Extrusion et filage en voie fondu	182
I.2.2.) Tricotage	183
I.3.) Méthodes de caractérisations des tricots PLA/PCL	183
I.3.1.) Mesure de la perméabilité à l'air	183
I.3.2.) Calcul de la rigidité en flexion par la mesure de la longueur de flexion	183
I.4.) Préparation des surfaces tricotées pour les essais de biocompatibilité	184
I.5.) Evaluation de la biocompatibilité <i>In Vitro</i> des tricots	186
I.5.1.) Préparation des cellules souches pour l'ensemencement	186
I.5.2.) Techniques de caractérisation pour le suivi de l'adhérence et de la différenciation cellulaire	186
II) Dégradation <i>In Vitro</i> à 37 °C du mélange PLA/PCL	187
II.1.) Influence de la température sur la dégradation des propriétés du PLA ₁₀₀	187
II.1.1.) Masse molaire et indice de polydispersité	187
II.1.2.) Taux de cristallinité du PLA	188

II.1.3.) Propriétés mécaniques _____	189
II.2.) Dégradation <i>In Vitro</i> à 37 °C des multifilaments à destination des tricots pour la colonisation cellulaire _____	190
II.2.1.) Taux de cristallinité du PLA _____	190
II.2.2.) Propriétés mécaniques _____	191
III) Etude préliminaire du comportement des cellules au contact avec le support textile ____	194
III.1.) Propriétés des supports textiles en PLA/PCL pour la colonisation cellulaire _____	194
III.1.1.) Finesse des filaments dans les multifilaments PLA/PCL _____	194
III.1.2.) Propriétés physiques des tricots _____	195
III.2.) Comportement des cellules souche mésenchymateuses au contact des tricots en PLA/PCL ____	197
III.2.1.) Adhérence cellulaire _____	197
III.2.2.) Prolifération cellulaire _____	200
III.2.3.) Différenciation cellulaire _____	201
Conclusion du chapitre E _____	203
Références bibliographiques du chapitre E _____	204
Conclusion générale _____	205
Valorisation du travail de recherche _____	212
I) Publications _____	212
II) Communication orale _____	212
Résumé / Abstract _____	213

Introduction Générale

Le cancer du sein est le cancer le plus détecté chez la femme, c'est aussi celui qui cause le plus de décès devant le cancer des poumons. En effet, c'est ce que montrent les statistiques globales du cancer en 2018 dans un rapport qui se concentre sur 185 pays et 36 cancers [1]. D'après l'Institut National du Cancer en 2016, 70 % des patientes ont recours à une mastectomie, c'est-à-dire à l'ablation du sein, puis parmi ces patientes, seulement 20 % d'entre elles bénéficient d'une reconstruction mammaire. Ce chiffre pourrait s'élever à 30 % d'après la Haute Autorité de Santé (HAS) en 2020 [2].

Des méthodes de reconstruction variées existent, cependant elles présentent des limites. Les prothèses synthétiques, par exemple, permettent d'obtenir un résultat rapidement, mais nécessitent parfois un rééquilibrage des deux seins. De plus, au bout de quelques années, une intervention est nécessaire pour changer la prothèse qui peut se détériorer. Ces prothèses sont remplies en général avec du sérum physiologique ou du gel silicone, ce qui a conduit à des accidents graves. En effet, en 2010, l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé (ANSM) a suspendu la mise sur le marché et l'utilisation des implants commercialisés par Poly Implant Prothèse (PIP) après que de nombreuses ruptures de ces implants aient été constatées [3]. Plus récemment, en 2019, ce sont des implants « macrotexturés » avec une surface en polyuréthane qui ont été retirés du marché en France, ces implants favorisant l'apparition de lymphomes. A cette occasion, l'ANSM a précisé qu'il valait mieux utiliser des implants dont la surface était lisse pour limiter l'apparition de ces lymphomes [4]. Parmi les autres techniques bien connues pour la reconstruction mammaire, le transfert autologue de tissus graisseux non vascularisés (ou « lipofilling ») est très utilisé. Ce transfert présente des avantages comme un résultat plus naturel, mais c'est un parcours qui peut s'avérer long du aux opérations successives. Cette technique, bien qu'efficace en général, est décrite aussi comme lourde et nécessitant un niveau élevé de dévouement de la part de la patiente [5]. A l'instar du « lipofilling », il existe des techniques de transfert autologue de tissus vascularisés. Il s'agit de déplacer les tissus (graisse, peau, muscle) de la patiente depuis une zone du corps vers la poitrine. Ces techniques présentent l'avantage d'un bon résultat esthétique mais d'un temps moyen de réussite allant de 12 à 18 mois. Les techniques les plus répandues sont la reconstruction par lambeau du muscle grand dorsal et la reconstruction par lambeau du muscle grand droit de l'abdomen : ces deux techniques prélèvent entre autres du muscle pour qu'il alimente la graisse et la peau en nutriments. Ce n'est pas le cas pour la reconstruction DIEP (Deep Inferior Epigastric artery Perforator flap), dans ce cas-là, le muscle ne nourrit pas la peau et la graisse prélevées. Par conséquent, le chirurgien doit raccorder les vaisseaux sanguins déplacés pendant l'opération à ceux du thorax.

Face aux défauts de toutes ces techniques, les professionnels de santé et les patientes recherchent des solutions alternatives. Le projet collaboratif MAT(T)ISSE (Matrices 3D pour la reconstruction tissulaire) a été lancé en 2018. C'est un projet du programme INTERREG France-Wallonie-Vlaanderen, financé par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) afin de développer une prothèse qui s'appuie sur la technique de transfert autologue de tissus, mais couplée avec un implant résorbable permettant de reconstituer le volume désiré en un seul acte chirurgical. Une telle solution permet de ne pas implanter de corps étranger

dans l'organisme sur le long terme, mais surtout elle va limiter le nombre d'interventions puisque l'implant est mis en place avec le lambeau en un seul acte chirurgical.

Le projet MAT(T)ISSE prévoit donc le développement d'un implant en deux parties : une coque imprimée en 3D et un support textile constitué de multifilaments résorbables, dont le rôle est d'assurer la croissance du lambeau graisseux. Les étapes principales de la reconstruction à l'aide de cet implant sont représentées sur la Figure 1. L'implant est mis en place après la mastectomie (C et D, Figure 1), le lambeau graisseux est disposé à l'intérieur de l'implant où il remplit le volume disponible en 3 à 6 mois. Finalement, l'implant se résorbe en 6 à 12 mois.

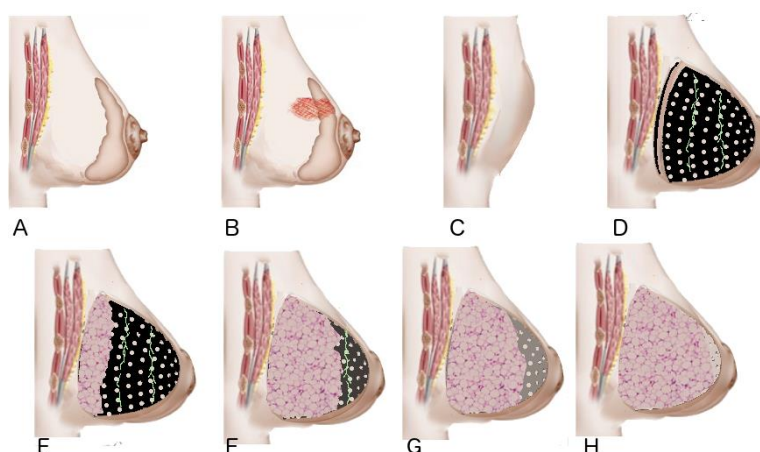


Figure 1 : Représentation schématique de l'utilisation de la prothèse de reconstruction mammaire résorbable

Afin de mener à bien ce projet, différents collaborateurs sont impliqués :

- Le Centre Hospitalier Universitaire de Lille est le chef de file du projet. Ses compétences se concentrent sur la biologie cellulaire, la biochimie et surtout la chirurgie plastique.
- Euramaterials, qui est un pôle de compétitivité, apporte son expertise dans l'élaboration des cahiers des charges textiles et participe à la communication à destination du grand public, des industriels et des scientifiques.
- Eurasanté, qui est en support sur les tâches de management, de coordination, de mise en réseau, d'études et de veilles bibliographiques ainsi que de communication et de valorisation des résultats.
- Materia Nova, un centre de recherche qui intervient sur la préparation et la caractérisation des polymères à destination de l'impression 3D.
- Sirris, un centre de recherche qui possède les compétences nécessaires pour prendre en charge la mise en forme par fabrication additive des structures 3D à destination des implants mammaires.
- Le laboratoire GEMTEX, qui a pour rôle de développer le multifilament à résorbabilité contrôlée et le mettre en œuvre sous forme d'un support textile.

Compte-tenu de la diversité des acteurs et compétences mises en jeu dans ce projet, les travaux sont répartis en 7 modules de travail (« work package ») distincts, eux-mêmes divisés en plusieurs actions qui font intervenir des partenaires différents :

- Le module de travail 1 concerne la gestion de projet. Il est mené par le CHU.
- Le module de travail 2 concerne les activités de communication et est mené par Euramaterials.
- Le module de travail 3 concerne la définition des cahiers des charges et protocoles. Il est piloté par l'Université de Mons. Il s'agit ici de définir les matériaux utilisés afin qu'ils répondent aux exigences en chirurgie, mais aussi aux exigences liées aux différents procédés de mise en œuvre (impression 3D, filage en voie fondu...). Ce module comprend aussi des essais de dégradation des matériaux *In Vitro*.
- Le module de travail 4 est dédié à la mise en œuvre des matériaux, il est piloté par Materia Nova. Il s'agit ici de la mise en œuvre pour impression 3D, de la mise en œuvre des multifilaments, des supports textiles et enfin, des prothèses imprimées en 3D.
- Le module de travail 5 concerne la validation chirurgicale et est piloté par le CHU. Dans ce module, ce sont des essais *In Vivo* des matériaux qui sont réalisés de manière à valider le choix des matières premières, des biomatériaux et des prothèses développés.
- Le module de travail 6 se concentre sur la modélisation et est dirigé par le Sirris.
- Le module de travail 7 concerne les activités de transfert économique et est piloté par Euramaterials

Le travail réalisé au GEMTEX au cours de cette thèse s'inscrit en particulier dans les modules de travail 3 et 4. La participation au module de travail 3 se situe au niveau du screening des matières biocompatibles et résorbables répondant au cahier des charges du filage en voie fondu et de l'impression 3D, mais aussi à la réalisation d'essais de dégradation *In Vitro*. Dans le module de travail 4, les efforts sont concentrés sur la mise en œuvre par filage en voie fondu des polymères identifiés dans le module 3 afin de développer le multifilament résorbable. L'optimisation des paramètres de filage en fonction des polymères choisis est réalisée. Par ailleurs, un travail sur la mise en œuvre de multifilaments sous forme de surfaces textiles est effectué.

Les travaux de cette thèse visent donc à lever certains des verrous techniques identifiés au début du projet. D'une part le développement d'un multifilament à partir de polymères qui soient biocompatibles, résorbables et avec les propriétés requises pour la mise en œuvre. D'autre part, un deuxième verrou se situe au niveau du contrôle de la cinétique de résorption. Les travaux de cette thèse amènent aussi à initier un travail sur la relation entre les paramètres structuraux du matériau et la croissance des tissus adipeux.

Afin de répondre à ces problématiques, la thèse est structurée en 5 parties.

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique sur le cahier des charges d'un multifilament résorbable, les facteurs qui ont une influence sur la dégradation

des polymères, et sur le polylactide qui est le principal polymère utilisé au cours de ce projet. La modification des propriétés thermiques et mécaniques du PLA par le filage en voie fondu et par la formulation de mélanges est étudiée.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale d'une large gamme de mélanges polylactide/polycaprolactone sous forme de monofilaments extrudés, mais aussi de multifilaments obtenus par filage en voie fondu. L'influence du filage sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques est mise en évidence. Enfin, une étude de dégradation *In Vitro* est menée sur ces mélanges pour mettre en avant l'influence de la méthode de mise en œuvre sur la dégradation des différents mélanges réalisés.

Dans la troisième partie, l'influence des paramètres de filage sur les propriétés et la dégradation des multifilaments est étudiée, en particulier l'influence du taux d'étirage, du débit de la pompe volumétrique et des températures des rouleaux d'étirage. L'accent est mis sur la stabilité dimensionnelle du multifilament car cet aspect de la dégradation a des répercussions sur le comportement du support textile développé.

Dans la quatrième partie, des paramètres intrinsèques aux polymères mis en œuvre sont étudiés. D'une part, l'influence de la masse molaire du polylactide et de la polycaprolactone sur les propriétés morphologiques et thermiques du mélange est étudiée. Ensuite, des mélanges sont mis en œuvre à partir de 3 matrices polylactides différentes dont les taux de D-lactide sont différents de manière à observer l'influence de ce paramètre sur la dégradation des propriétés physiques, thermiques et mécaniques de ces mélanges.

Enfin, dans la cinquième partie, la préparation de surfaces textiles est réalisée et une première étude préliminaire sur le comportement de cellules souches au contact des matériaux est réalisée.

Une conclusion générale terminera ce rapport.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Bray, F., J. Ferlay, I. Soerjomataram, R.L. Siegel, L.A. Torre, A. Jemal, Global cancer statistics 2018: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries, *CA. Cancer J. Clin.* **2018**, 68, 394–424. doi:10.3322/caac.21492.
- [2] Haute Autorité de Santé - Reconstruction mammaire après mastectomie : une enquête pour connaître les besoins des femmes, n.d.,. https://www.has-sante.fr/jcms/p_3223271/fr/reconstruction-mammaire-apres-mastectomie-une-enquete-pour-connaître-les-besoins-des-femmes (accessed October 11, 2021).
- [3] Dossier thématique - Implants mammaires PIP pré-remplis de gel - ANSM, n.d.,. <https://ansm.sante.fr/dossiers-thematiques/implants-mammaires-pip-pre-remplis-de-gel-de-silicone> (accessed October 11, 2021).
- [4] Dossier thématique - Retrait du marché des implants mammaires m - ANSM, n.d.,. <https://ansm.sante.fr/dossiers-thematiques/retrait-du-marche-des-implants-mammaires-macrotextures-et-des-implants-mammaires-a-surface-recouverte-de-polyurethane> (accessed October 11, 2021).
- [5] Kasem, A., U. Wazir, H. Headon, K. Mokbelke, Breast lipofilling: A review of current practice, *Arch. Plast. Surg.* **2015**, 42, 126–130. doi:10.5999/aps.2015.42.2.126.

Chapitre A : Etat de l'art

Préambule du chapitre A

Ce chapitre est consacré à la bibliographie. Tout d'abord, il va permettre de détailler les différents éléments du cahier des charges d'un matériau textile biocompatible et résorbable, en s'appuyant sur des exemples du marché. Grâce à ces éléments, le choix de matériaux pourra être envisagé, ainsi que des méthodes de modification de ses propriétés en vue du contrôle de la cinétique de résorption du matériau à développer. Enfin, les différents facteurs intrinsèques et environnementaux qui ont une influence sur la cinétique de dégradation des polymères seront détaillés.

I) Cahier des charges d'un multifilament biorésorbable

I.1.) L'ingénierie tissulaire

L'ingénierie tissulaire est un concept apparu officiellement en 1987 [1], et qui applique les principes des sciences de l'ingénieur et des sciences de la vie dans le but de développer des substituts biologiques qui restaurent, maintiennent, ou améliorent une fonction tissulaire selon Vacanti *et al.* dans une publication apparaissant dans the Lancet en 1999 [2]. Néanmoins, cette définition a été précisée depuis, entre autres par l'IUPAC, dans ses recommandations (Terminology for biorelated polymers and applications) qui précisent l'importance de facteurs biochimiques et physico-chimiques en plus de l'intervention de cellules et de méthodes d'ingénieurs [3].

Généralement, l'ingénierie tissulaire commence par une étape de culture cellulaire. Ensuite, celles-ci sontensemencées sur un matériau qu'on appelle communément matrice ou « scaffold » en anglais. Cette matrice a pour objet d'être un support mais aussi un guide pour la reconstruction tissulaire, le plus souvent par sa forme. Ce support est forcément un biomatériau, biorésorbable ou pas, qui peut être implanté directement après ensemencement ou après une étape de stimulation en bioréacteur. Souvent, cette dernière consiste à induire la différenciation cellulaire, c'est-à-dire la spécialisation des cellules en cellules adipocytes par exemple. Les différentes étapes de l'ingénierie tissulaires sont schématisées dans la Figure 2.

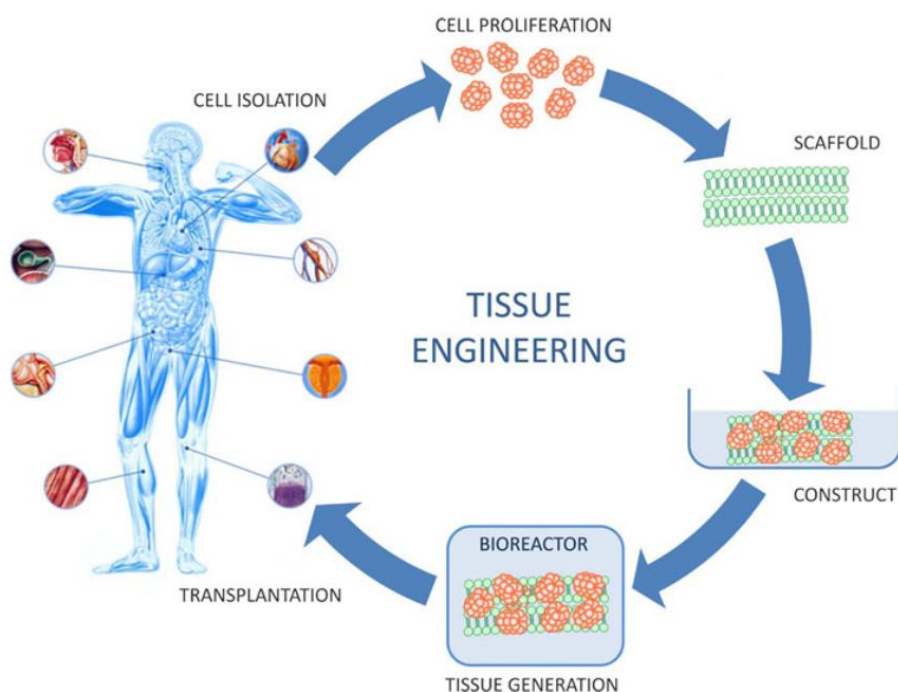


Figure 2 : Schéma du concept d'ingénierie tissulaire

L'ingénierie tissulaire présente des avantages certains comme, par exemple, l'utilisation de matériaux résorbables qui permettent d'éviter un acte chirurgical pour gérer la fin de vie du matériau. Par ailleurs, l'utilisation de cellules issues de l'organisme du patient a l'avantage de limiter le rejet immunitaire qui peut arriver lors du don d'organe. Néanmoins,

l'ingénierie tissulaire alourdit considérablement le cahier des charges de la conception, en effet la matrice de reconstruction doit être biocompatible, parfois biorésorbable avec une cinétique de dégradation adaptée et avec des propriétés mécaniques proches de celles des tissus à reconstruire. Cela fait intervenir plusieurs disciplines scientifiques en parallèle : la médecine, les sciences des matériaux et la biologie des cellules. Les notions utilisées doivent donc être bien définies.

1.2.) Biomatériaux, biocompatibilité

Dans le cadre du développement d'un multifilament comme « échafaudage » (scaffold) pour une reconstruction tissulaire, il faut commencer par définir un biomatériau. Ces matériaux sont définis simplement suivant les recommandations de l'IUPAC (2012) de la manière suivante : « *matériau utilisé en contact avec des tissus vivants, des organismes, ou encore des micro-organismes* » [3]. Une autre définition plus détaillée est donnée par la Société Européenne des Biomateriaux (European Society for Biomaterials) lors de la conférence de Chester en 1986 comme un « *matériau conçu pour interagir avec les systèmes biologiques, qu'il participe à la constitution d'un dispositif à visée diagnostique ou à celle d'un substitut de tissu ou d'organe ou encore à celle d'un dispositif de suppléance (ou d'assistance) fonctionnelle* ». Dans cette dernière définition, plus de détails sont définis sur le type de fonctions que peuvent avoir ces biomatériaux. Cette définition n'est pas fixée et d'autres propositions plus récentes montrent qu'il existe des discussions autour de celle-ci, comme par exemple avec la définition proposée en 2009 par Williams *et al.* : « *un biomatériau est une substance qui a été conçue pour prendre une forme qui, seule ou dans le cadre d'un système complexe, est utilisée pour diriger, par le contrôle des interactions avec des éléments de systèmes vivants, le déroulement de toute procédure thérapeutique ou diagnostique, dans la médecine humaine ou vétérinaire* » [4]. Dans cette définition, il est question d'échanges entre le matériau et le système dans lequel il est utilisé, ce qui montre que des interactions différentes peuvent être attendues en fonction des systèmes utilisés et/ou des sites d'implantations. Dès lors, la question de la biocompatibilité se pose.

Pour définir la notion de biocompatibilité, la définition de la Société Européenne des Biomateriaux peut être citée : « *capacité d'un matériau à induire une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique* ». Cette définition est aussi celle proposée par l'IUPAC donc il existe une forme de consensus à ce sujet. Longtemps la biocompatibilité a été assimilée à l'absence de réponse des tissus à la présence d'un matériau, cependant on voit que la définition ci-dessus tient compte de toutes les possibilités. En effet, on peut attendre d'un dispositif médical qu'il ne génère pas de réponse particulière et qu'il ne soit pas dégradé par le site d'implantation, mais on peut aussi avoir recours à un dispositif résorbable qui a une action sur son milieu et réciproquement. Cette définition englobe de ce fait les critères donnés par l'INSERM qui doivent être respectées par les matériaux [5] :

- Etre bien tolérés par le receveur, c'est-à-dire ne pas provoquer d'infection, d'inflammation, d'allergie, voire de réaction de rejet si il s'agit d'un matériel vivant

- Ne pas contenir de substance toxique, comme des perturbateurs endocriniens ou des agents cancérogènes
- Répondre à des contraintes mécaniques pour s'adapter aux pressions exercées par l'environnement (la pression sanguine pour les prothèses vasculaires, des millions d'ouverture et de fermeture pour une valve cardiaque, le poids du corps pour des prothèses de hanche ou de genou...)

Les matériaux biocompatibles sont divisés en trois catégories :

- Les biomatériaux inertes : ce sont des matériaux qui n'interagissent pas, ou très peu, avec l'environnement du site d'implantation. En présence de matériaux inertes, l'organisme peut produire une capsule fibreuse, ou un tissu cicatriciel mais celui-ci n'interagit pas de manière intime avec le matériau [6]. Par exemple, l'acier inoxydable, l'alumine et le zirconium pour la famille des métaux, mais aussi le polyéthylène haute densité (HDPE), le nylon 6-6 ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour les polymères sont des matériaux inertes.
- Les biomatériaux bioactifs : ils stimulent la réponse de l'organisme en interagissant avec les tissus hôtes par des liaisons chimiques. Ils sont donc plutôt utilisés pour accélérer une reconstruction tissulaire. Ils sont présents en particulier dans le domaine de la reconstruction osseuse avec des matériaux qui s'intègrent dans l'os ou qui servent de support, c'est le cas par exemple du Bioglass®, un verre bioactif qui se recouvre d'hydroxyapatite après insertion dans l'organisme [7].
- Les biomatériaux résorbables : ce sont des matériaux qui sont, à terme, assimilés (c'est-à-dire complètement transformés) ou résorbés (c'est-à-dire complètement éliminés) par l'activité biologique : bio-assimilés ou biorésorbés. Cette résorption est en général la dernière étape de la dégradation de cette catégorie de biomatériaux, elle sera expliquée plus en détails dans la partie I.3.) de ce chapitre. Les biomatériaux résorbables sont utilisés pour la reconstruction tissulaire en général, qu'elle soit osseuse ou adipeuse par exemple. Bien souvent, ils occupent une fonction mécanique en comblant l'espace à reconstruire (comblement osseux par exemple). Ces matériaux doivent être poreux pour permettre la croissance de la matrice cellulaire. Des biomatériaux céramiques sont biorésorbables comme certains phosphates de calcium et carbonates de calcium [8]. Cependant, les biomatériaux les plus connus dans cette catégorie restent les polymères utilisés communément comme sutures, comme le polylactide (PLA) et le polyglycolide (PGA) ainsi que leurs copolymères, dont les produits de dégradation sont évacués par les reins [9] et voies respiratoires [10]. Parmi ces polymères, il y a aussi la polycaprolactone (PCL), le polydioxanone (PDO/PDS) ou encore le chitosane et l'alginate.

Définir ces catégories permet de mettre en évidence que toutes les familles de matériaux trouvent leur place dans des utilisations médicales, que ce soient des métaux, des céramiques, des polymères, et même des composites.

Il faut avoir une attention particulière sur la sémantique, on ne dit pas, par exemple, « biométal » mais biomatériau métal. Le mot « biométal » n'est utilisé que très peu, et pour désigner les métaux que l'on trouve naturellement dans le corps humain ou les plantes (cuivre, zinc, fer, etc...) en très petites quantités. Au contraire, le mot « biocéramique » désigne bien des céramiques à usage médical. Enfin, le mot « biopolymère » est utilisé en général pour désigner un polymère issu des ressources naturelles, par opposition aux plastiques issus des ressources fossiles. Néanmoins, c'est parfois le terme « bioplastique » qui répond à cette définition, et qui contient aussi parfois la notion de biodégradation. Récemment, on peut voir apparaître dans les recommandations de l'IUPAC qu'il est encouragé d'employer le terme « polymère biosourcé » pour remplacer bioplastique ce qui sépare bien l'origine et les caractéristiques du polymère, comme par exemple la capacité à être biodégradé. On voit donc que le préfixe « bio » accolé directement à la famille d'un matériau change de sens en fonction du matériau et doit être utilisé avec précaution puisqu'elles parfois changer.

I.3.) Biodégradation, dégradation hydrolytique et biorésorption

Un polymère, biosourcé ou non, peut se dégrader. La sémantique utilisée pour décrire le phénomène de dégradation est très spécifique également, mais il existe cette fois un consensus plus clair sur les définitions. Le premier terme à définir est le terme « dégradation » car quel que soit le préfixe accolé devant ce mot, il décrit un phénomène particulier de changement des performances d'un polymère. Ainsi selon l'IUPAC, la dégradation d'un polymère est définie comme la perte progressive de performances et caractéristiques de la substance ou du dispositif. Il existe une définition plus précise pour le cas des polymères et qui précise qu'il s'agit d'un changement des propriétés qui peut être visé volontairement, et qui se traduit en particulier par les ruptures des macromolécules et donc la diminution de la masse molaire. Cette dégradation peut être due :

- Au rayonnement ultraviolet, ce phénomène est nommé photo-dégradation
- A la chaleur, ce phénomène est nommé thermo-dégradation
- A l'oxygène, ce phénomène est nommé dégradation oxydative
- A l'action d'enzymes, ce phénomène est nommé dégradation enzymatique
- A l'action de l'activité biologique, ce phénomène est nommé biodégradation
- A l'action de l'eau, ce phénomène est nommé dégradation hydrolytique ou d'hydrolyse
- A toute combinaison de ces facteurs, le préfixe doit être alors adapté : par exemple pour les actions combinées de l'oxygène et de la chaleur, c'est la thermo-oxydation ou la dégradation thermo-oxydative

La « biodégradation » est donc un mode de dégradation parmi une multitude d'autres. C'est aussi un terme utilisé très largement dans la littérature, pas toujours de manière assez précise. Il est important de bien distinguer la biodégradation et la biorésorption pour la suite, car il existe bien des différences entre les deux.

Selon l'IUPAC toujours, la biodégradation est la capacité pour un matériau à être dégradé par une activité biologique. Cette définition reste très générale, en effet, elle ne

contient pas de précisions sur le devenir des fragments et des produits de dégradation issus du matériau. Un polymère utilisé dans un implant biorésorbable pourrait correspondre à cette définition, tout comme un polymère « compostable ». Dans les deux situations, il y a l'intervention de systèmes vivants, mais la dégradation ne se déroule pas tout à fait de la même manière. Il existe une norme qui donne des précisions sur les critères de biodégradation, mais elle est spécifique au compostage, il s'agit de la norme EN 13-432. Celle-ci précise par exemple, qu'en contact de déchets organiques, la biodégradation doit conduire en 3 mois à 90 % de résidus inférieurs à 2 mm de diamètre ou moins. Ce critère ne peut être suffisant dans le cadre d'un implant biorésorbable. Puis, la norme détaille les étapes nécessaires pour prouver une biodégradation dans le cadre du compostage : d'abord une fragmentation du système polymère, c'est-à-dire la diminution de la longueur des macromolécules pour amener aux fragments de moins de 2 mm de diamètre. Ensuite, la bio-assimilation, c'est-à-dire l'utilisation par la faune ou la flore de ces fragments comme nutriments par voies métaboliques. Enfin, une étape de minéralisation qui est en fait la transformation de ces nutriments par des micro-organismes en molécules comme le CO₂, le CH₄ ou encore l'H₂O. Cette définition de la biodégradation est beaucoup plus détaillée mais reste une définition particulière au domaine des emballages compostables. Cependant, elle se rapproche de certains critères de la biorésorption.

Si la biorésorption arrive à terme au même résultat, c'est-à-dire à la conversion des résidus de la dégradation, elle se définit surtout par la transformation du système polymère de l'organisme par voie métabolique. En effet, les résidus de la dégradation doivent être bio-assimilés ou éliminés. Cela se produit principalement via les reins par filtration glomérulaire, par les poumons par métabolisations, par le foie avec l'action d'enzymes ou par d'autres procédés biochimiques. L'important à la fin étant de prouver que les produits issus de la dégradation ont été transformés, cela peut se faire par marquage radioactif.

La deuxième différence avec la biodégradation est que la biodégradation peut précéder la biorésorption, pas l'inverse. En effet la biodégradation est un moyen d'attendre la fragmentation du système polymère avant une étape de métabolisation en vue de la biorésorption. Cependant, on peut passer par un autre type de dégradation avant la biorésorption comme par exemple la dégradation hydrolytique. La biodégradation n'est donc pas nécessairement le seul mécanisme possible avant une biorésorption. *In Vivo*, la dégradation qui a lieu dans les tissus est une dégradation hydrolytique et non une biodégradation [3].

Enfin, une simple résorption ne nécessite pas la dégradation du système polymère, elle atteste seulement du déplacement de ce système depuis sa position initiale. Par exemple, le polymère peut être dissout sans pour autant subir une diminution de la masse molaire de ses macromolécules. C'est la raison pour laquelle le terme de biorésorption est utilisé dans le cadre du projet MAT(T)ISSE.

I.4.) Les caractéristiques principales d'un scaffold textile polymère

I.4.1.) Caractéristiques d'un scaffold en général

Les caractéristiques attendues pour un scaffold à destination de l'ingénierie tissulaire sont nombreuses, et peuvent dépendre du site d'implantation.

La caractéristique la plus importante est la forme du dispositif implanté. En effet celui-ci va guider la croissance des tissus voire la stimuler. Pour être maîtrisée, la forme de l'implant doit être combinée avec une porosité adaptée à l'application. En effet, il est nécessaire que la structure possède un réseau ouvert de pores de manière à permettre le passage depuis les cellules et vers les cellules, respectivement, de déchets et de nutriments [11]. Dans la littérature, il existe différentes tailles de pores en fonction de l'application donnée, allant de 100 à 1000 μm , mais la taille de 100 μm revient lorsqu'il est question de tissus mous comme les tissus conjonctifs [12]. Une raison de cette taille de pore est la taille des cellules qui doivent pouvoir coloniser le support, celles-ci mesurent entre 10 et 50 μm [11]. C'est aussi important pour le phénomène d'angiogenèse, c'est-à-dire de vascularisation des tissus. En effet, c'est par le sang qu'arrivent les nutriments.

Les propriétés de surface de la matrice sont aussi un paramètre important. En effet, l'adhérence et la prolifération cellulaire dépendent à la fois de la topographie mais aussi de la nature chimique de la surface et sa dureté [11]. Pour améliorer l'adhérence cellulaire, un coating de collagène ou de fibronectine est utilisée parfois. Cette dernière joue un rôle important pour l'adhérence des cellules à la matrice extracellulaire.

Un matériau à destination d'un implant doit être stérilisable, tout en sachant qu'en fonction de la méthode de stérilisation, il peut y avoir des dommages sur le matériau. On peut citer le rayonnement gamma qui entraîne une baisse de la masse molaire des polymères.

I.4.2.) Caractéristiques des matériaux polymères résorbables pour les scaffolds

Les matériaux polymères résorbables sont nombreux, certains sont d'origine naturelle et d'autres sont synthétiques. L'avantage principal des polymères naturels est leur très bonne biocompatibilité [13] et le fait qu'ils facilitent l'adhérence cellulaire [14]. Ils sont classifiables en familles : les protéines et les polysaccharides. Dans la famille des protéines, les plus connus et utilisés sont la soie, le collagène ou encore la gélatine tandis que dans la famille des polysaccharides, les plus utilisés sont la chitine [15], l'alginate [16–18]. L'avantage des polymères synthétiques tient plutôt dans la possibilité d'adapter les propriétés du matériau, comme le temps de dégradation et les propriétés mécaniques, en fonction de l'application. Ces propriétés sont plus facilement reproductibles et la plupart du temps, ces polymères sont moins chers que les polymères naturels [19]. Dans cette catégorie, les polymères les plus utilisés sont les PLA, le PGA et les copolymères PLGA, la PCL, le PDS et les PHA. Enfin, la plupart des polymères naturels et synthétiques présentent des modules d'Young permettant d'envisager des applications variées comme la reconstruction de tissus neuronaux, adipeux ou encore de reconstruction de la peau et des muscles, en fonction du procédé de mise en œuvre et du grade utilisés [20].

I.4.3.) Caractéristiques des matériaux textiles pour les scaffolds

Les matériaux textiles sont utilisés dans certaines applications particulières en reconstruction tissulaire. Ils sont utilisés car ils présentent un certain nombre d'avantages. En effet, ce sont des matériaux légers, poreux, et très flexibles de par leur architecture. Ils présentent aussi l'avantage d'être proche en nature de certains tissus humains qui sont en fait fibreux également [21].

Les matériaux textiles peuvent facilement être catégorisés en fonction du nombre de dimensions du matériau [21] :

- Les structures à une dimension : c'est le cas par exemple des sutures chirurgicales, des ligatures, des ligaments artificiels. Ils peuvent être constitués d'un ou plusieurs monofilaments. Les structures multifilamentaires sont souvent torsadées et/ou tressées.
- Les structures à deux dimensions : c'est le cas de la plupart des prothèses pour hernies ou encore certaines valves ventriculaires qui sont des structures planes tricotées, mais aussi les structures tissées et non tissées.
- Les structures à trois dimensions : c'est le cas des structures tubulaires à parois fine, des by-pass vasculaires. Parfois ce sont des assemblages de textiles en deux dimensions, parfois des produits obtenus d'un bloc.

Tous les matériaux textiles ne présentent pas la même souplesse, ni la même porosité. C'est une des forces de cette famille de matériaux, des porosités variées sont obtenues, tout en gardant une bonne flexibilité, par un choix pertinent de structure textile. Le Tableau 1, issu d'une étude sur des greffes vasculaires (bypass), illustre que les tricots sont plus poreux que le tissu. De plus, cette porosité peut être exploitée lors de l'application d'un coating de matrice extracellulaire (ECM), en fonction du tissu à reconstruire. Cette exploitation de cet espace fait tomber mathématiquement la porosité à zéro, mais l'espace occupé par le coating sera colonisé plus facilement par les tissus à reconstruire.

Tableau 1 : Porosité des by-pass vasculaires en fonction du matériau textile avant et après application d'un coating de gélatine [22]

By-pass / greffe (nom commercial)	Type	Porosité (mL.mm ⁻¹ .cm ⁻²)
Micron	Maille cueillie (Dacron)	1900
Oschner	Tissu (Dacron)	500
Hemaguard-K	Maille cueillie imprégnée avec du collagène	0
Protegraft DV	Maille cueillie (Dacron)	1900
Unigraft	Maille cueillie imprégnée avec de la gélatine	0

I.5.) Les tricots comme implants

I.5.1.) Les tricots implantables pour la reconstruction mammaire

Sur le marché, un certain nombre de structures tricotées, enduites ou non, à destination de la chirurgie réparatrice ou reconstructrice, sont disponibles. C'est le cas par exemple de la matrice TIGR® (TIGR Matrix), utilisée pour faciliter le placement d'une prothèse [23], et présentée sur la Figure 3. Cette structure « treillis » est constituée d'un multifilament copolymère de lactide et de glycolide (PLGA) ainsi que d'un multifilament de triméthylène carbonate (PDS/PDO) de manière à se résorber en deux étapes. Cette structure a été testée dans le cadre de la chirurgie esthétique [24] et des chirurgiens font état de ses bons résultats dans une étude de 2019 [25] dans laquelle il est précisé, par exemple, qu'un seul cas sur 60 essais a donné lieu à une infection.

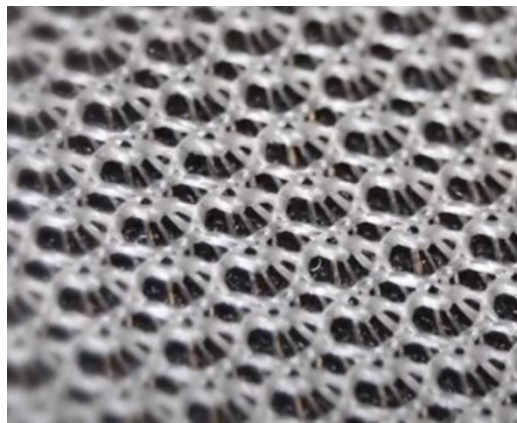


Figure 3 : Matrice TIGR® commercialisée par Novus Scientific

Un autre produit abouti est le Serasynth® [26], commercialisé par Serag-Wiessner GmbH, qui est constitué d'un polydioxanone (PDS) également pour une biorésorption totale. Il existe un autre produit du même industriel, le Seragyn®, qui est constitué d'un multifilament du copolymère glycolide et caprolactone (PGACL) et d'un multifilament polypropylène (PP). Le premier se résorbe alors que le deuxième non. Ce matériau doit assurer des missions de maintien. Enfin, le Phasix™, fabriqué par Becton Dickinson (BD), est un tricot en maille jeté constitué d'un monofilament en poly-4-hydroxybutyrate (P4HB).

Dans la littérature, des tricots implantables sont développés pour des applications toujours nouvelles comme dans la publication de Deshpande *et al.* [27] dans le cadre du développement d'un tricot en maille cueillie, complètement résorbable puisqu'en PCL, et ce, à destination de la reconstruction musculaire cranio-faciale.

I.5.2.) Autres applications des tricots implantables

Des tricots sont utilisés comme implants pour d'autres applications pour le moins délicates comme dans une étude de Boublik *et al.* sur la réparation du myocarde dans laquelle le tricot est en maille cueillie et dont le matériau, le Hyalonnect® en Hyaff11® (hyaluronan benzyl ester), est complètement résorbable. L'étude démontre *in vivo* la faisabilité d'une réparation des défauts sur le cœur d'un rat [28].

Une autre étude portant sur le soutien du cœur dans le cadre d'insuffisance cardiaque (cardiopathie ischémique) de modèles canins a permis de mettre en évidence l'amélioration de la contraction du cœur en utilisant un support textile tricoté en maille cueillie. De plus, l'étude met en évidence le fait que le système biorésorbable en polyglycolide (PGA) aurait eu un effet plus bénéfique que le même tricot non résorbable en polyéthylène téréphtalate (PET) dans la même situation. Ces dispositifs sont représentés sur la Figure 4. Ce dispositif, connu sous le nom de CorCap, a obtenu le marquage CE en 2001 mais il est important de noter qu'il a reçu un avis défavorable au remboursement par la Haute Autorité de Santé (HAS) en 2009 car les effets recherchés étaient insuffisants selon cette autorité. Par ailleurs la Food and Drugs Administration (FDA) a rejeté le produit pour la même raison mais en ajoutant qu'une fois implanté, il pouvait compliquer les opérations ultérieures ce qui est discuté en fonction des problèmes de santé et de l'état des patients.



Figure 4 : Contenseur cardiaque non biorésorbable (à gauche) et biorésorbable (à droite) [29]

Le Hyalonect®, cité précédemment, est utilisé dans une étude de Tekin *et al.* dans laquelle il est utilisé pour accompagner la réparation d'un os après une fracture, et dans le cas précis où la consolidation ne se fait pas bien. Ce problème est dénommé la pseudarthrose. Le tricot est enroulé autour de la zone cible et a permis dans tous les cas une amélioration de la consolidation [30]. Ce qui est intéressant ici, c'est de constater qu'un dispositif comme un tricot résorbable peut permettre la régénération non seulement de tissus mous, mais aussi d'un os, donc de parties plus dures chez un mammifère.

Quelques autres applications courantes des tricots dans le domaine des implants peuvent enfin être relevées comme le ligament artificiel LARS® (Ligament advance reinforcement system) en PET [31], qui a de nombreux concurrents sur le marché, dont la plupart ne sont pas des tricots, comme le Stryker® à base de Dacron® ou même le ligament Gore-Tex® à base de PTFE. L'avantage du LARS® étant le choix de l'orientation des fibres en fonction du genou choisi, gauche ou droite. D'autres applications courantes sont les prothèses vasculaires, très utiles pour prévenir la formation d'anévrismes, dont certaines sont en maille jetée [32]

II) Le polylactide

Dans cette partie, on s'intéresse au polymère le plus utilisé au cours de ce projet : le polylactide (PLA). On s'intéressera à ses propriétés générales, à sa dégradation et à la mise en œuvre par filage en voie fondu.

II.1.) Généralités et voies de synthèse du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique très répandu dans les applications médicales mais il est avant tout utilisé dans les emballages, les films, les fibres. Il est donc un plastique comme beaucoup d'autres sur le marché, avec le même type d'applications. Ce qui l'a rendu populaire c'est, d'une part, le fait qu'on puisse l'obtenir par des ressources renouvelables comme la betterave et le maïs, d'autre part sa biodégradabilité, notamment en conditions industrielles (65°C et humidité élevée) [33]. Bien que le leader mondial, Natureworks, soit américain, on voit Total se placer sur ce marché ces dernières années avec l'objectif de devenir le plus gros producteur de ce matériau. Cela s'est concrétisé notamment avec la création d'une joint-venture 50/50 entre Total et Corbion en 2017, qui a inauguré une usine en Thaïlande en 2018, et prévoit également l'inauguration d'une usine en France vers 2024. Le contexte est favorable car la croissance du marché du PLA est estimée entre 10 % et 15 % sur les années à venir [34].

L'acide lactique existe sous deux formes qui sont énantiomères l'une de l'autre : d'une part l'acide-L-lactique, d'autre part l'acide-D-lactique. C'est le premier qui est obtenu la majeure partie du temps, en effet, lorsqu'il est issu d'une fermentation, l'acide lactique est à 99.5 % de l'acide-L-lactique. Ces énantiomères sont présentés sur la Figure 5 avec les trois stéréo-isomères de lactide qui peuvent en résulter.

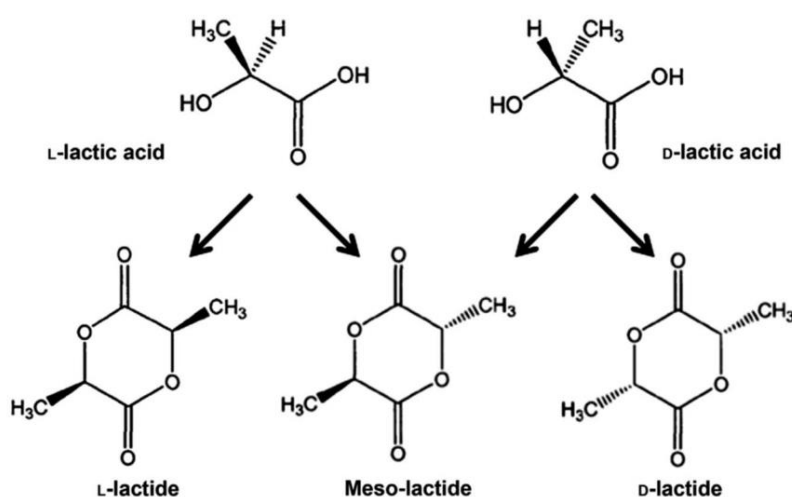


Figure 5 : Les monomères d'acide lactique et les trois stéréo-isomères du lactide

Il existe deux méthodes de synthèse pour l'obtention du PLA dans l'industrie. La polycondensation directe de l'acide lactique et la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. La première méthode permet l'obtention d'un PLA contenant 50 % d'isomères L et D, alors que la seconde amène à un PLA constitué de plus de 99 % d'acide-L-lactique. En

conclusion, trois types de PLA différents sont obtenus : le poly(L-lactide) noté PLLA qui contient 100 % d'acide-L-lactique, le poly(D-lactide), noté PDLA, qui contient 100 % d'acide-D-lactique, et le poly(D,L-lactique), noté PDLLA, qui peut contenir n'importe quel taux des deux formes de l'acide lactique. Le PLLA et le PDLA sont semi-cristallins alors que le PDLLA est en général amorphe. Cependant, dans la littérature, des PDLLA peuvent descendre jusqu'à 93 % d'acide-L-lactique tout en restant semi-cristallins [35].

II.2.) Les propriétés du PLA

II.2.1.) Propriétés thermiques du PLA

Les propriétés thermiques du PLA sont dépendantes de sa masse molaire, de sa cristallinité et de sa stéréochimie. Dans la littérature, certains PDLLA peuvent descendre jusqu'à 93 % d'acide-L-lactique tout en restant semi-cristallins [35]. La température de transition vitreuse (T_g) se situe entre 55 et 60 °C, elle est plutôt vers 60 °C pour les PLLA et PDLA et peut varier en fonction de la stéréochimie comme rapporté par Garlotta (2002). En effet dans cette review, la température de transition vitreuse pour le PLLA est de 63 °C mais dès lors qu'il y a 5 % d'acide-D-lactique, la T_g descend à 59 puis à 56 quand cette proportion augmente encore [36]. La température de fusion (T_f) suit la même tendance ce qui fait qu'il existe une plage des T_f comprises entre 125 et 180 °C. L'auteur rapporte également l'influence de la masse molaire sur la T_g , en effet un PLA de 22 000 g/mol présente une T_g de 55 °C alors que les PLA à haute masse molaire ont des T_g avoisinant les 60 °C. Une autre caractéristique du PLA est qu'il cristallise très lentement si bien qu'il présente une température de cristallisation froide (T_{cc} pour « cold crystallization ») autour des 110 °C.

L'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA que l'on trouve le plus dans la littérature est 93,7 J.g⁻¹ [37–40]. La fusion du PLA peut d'ailleurs se présenter en un pic simple ou un pic double, cela est attribué parfois à différentes phases cristallines [37], parfois à un phénomène de fusion-recristallisation [37,41].

II.2.2.) Propriétés mécaniques du PLA

Les propriétés mécaniques du PLA peuvent être modulées afin d'obtenir une large gamme de propriétés. Le contrôle de la cristallinité permet d'augmenter le module d'Young par exemple. La stéréochimie a aussi une influence : ainsi on peut trouver dans la littérature que la contrainte maximale des PDLA et PLLA est de 70 MPa alors que celle du PDLLA est de 53 MPa [36]. Le module d'Young est aussi affecté par ce paramètre, on peut trouver que le PLLA a un module d'Young un peu plus élevé que les autres formes du PLA [42]. Le module d'Young du PLLA peut atteindre des valeurs élevées, jusqu'à plus de 8 GPa [43]. Enfin, la masse molaire du PLA a une influence sur les différentes propriétés mécaniques, par exemple sur l'allongement maximal et la résistance à la flexion [44].

II.3.) Dégradation hydrolytique du PLA

Le mode de dégradation le plus important pour le PLA est l'hydrolyse (ou dégradation hydrolytique). En effet, le PLA se dégrade lorsqu'il est exposé à l'humidité, ou immergé dans l'eau [33,44–47]. Cette dégradation dépend de nombreux facteurs, environnementaux et intrinsèques au matériau, qui sont développés dans la partie IV) de ce chapitre A.

Bien qu'il existe une compétition entre dégradation en masse (« bulk degradation ») et dégradation en surface (« erosion »), le PLA fait plutôt partie des polymères qui sont connus pour se dégrader en masse, c'est-à-dire un polymère pour lequel la diffusion de l'eau dans le matériau est plus rapide que la réaction d'hydrolyse des fonctions ester. Dans le cas inverse, une dégradation en surface est plutôt observée, avec une perte de masse liée à la facilité à évacuer les acides lactiques formés qui ont une forte affinité avec l'eau. Cette problématique peut parfois donner lieu à une compétition entre les deux phénomènes en fonction de différents paramètres comme les dimensions du système considéré ou le type de produits de dégradation par exemple. Ce sujet a été étudié en finesse dans la littérature notamment par Von Burkersroda *et al.* qui expliquent bien le phénomène sur le PLGA et développent un modèle de prédiction expérimental [48] illustré sur la Figure 6, puis par Laycock *et al.* qui étendent ce type de travaux à plus de polymères [49]. La spécificité de la dégradation en surface (érosion) est une perte de masse sans perte de propriétés mécaniques majeure. Dans le cas de la dégradation en masse, les propriétés mécaniques diminuent mais la perte de masse intervient tardivement.

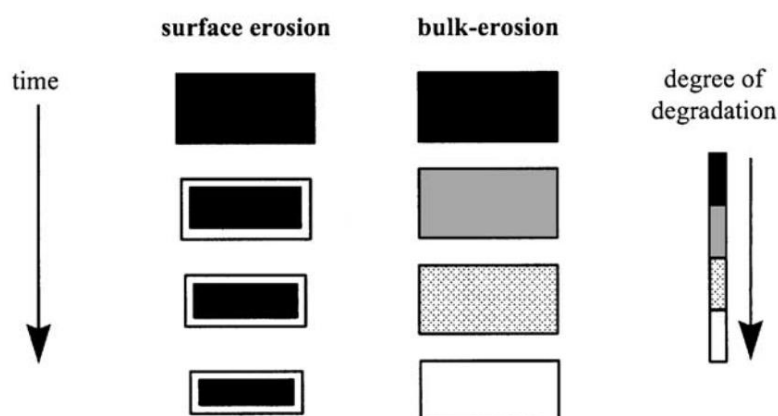


Figure 6 : Illustration schématique du changement qui s'opère pour une matrice polymère lors de la dégradation de surface (à gauche) et en masse (à droite) [48]

La Figure 7 représente le déroulé d'une dégradation en masse de manière schématique. La dégradation en masse commence toujours par la diffusion des molécules d'eau dans le PLA, provoquant un gonflement qui peut être mesuré par pesée. Rapidement, ces molécules commencent à hydrolyser les liaisons C-O dans le polyester, s'attaquant préférentiellement aux parties amorphes du polymère comme l'ont montré Albertsson *et al.* [50]. Le début de l'hydrolyse est assez rapide, les macromolécules des régions amorphes du polymère sont raccourcies ce qui permet une réorganisation de ses macromolécules sous formes de cristaux. Les propriétés thermiques et mécaniques sont impactées par l'augmentation du taux de cristallinité et la baisse de la masse molaire du polymère. L'hydrolyse favorise aussi l'apparition de groupes hydrophiles, en particulier lorsqu'elle a lieu aux extrémités des

macromolécules d'un polyester, ce qui favorise l'augmentation de la pression osmotique dans le matériau [45]. Cela engendre des fissures qui favorisent la pénétration des molécules d'eau. La suite de l'hydrolyse est plus lente car les parties cristallines du polymère sont plus difficiles d'accès pour les molécules d'eau. Les groupements hydrophiles formés par l'hydrolyse, qui sont en fait des acides carboxyliques, font baisser localement le pH s'ils ne peuvent être évacués hors du polymère. Un phénomène d'autocatalyse se met alors en place. Lorsque la dégradation se produit en masse, la majorité des produits de dégradation ne peuvent pas être évacués, ce qui explique que la masse commence à varier très tard dans ce processus de dégradation.

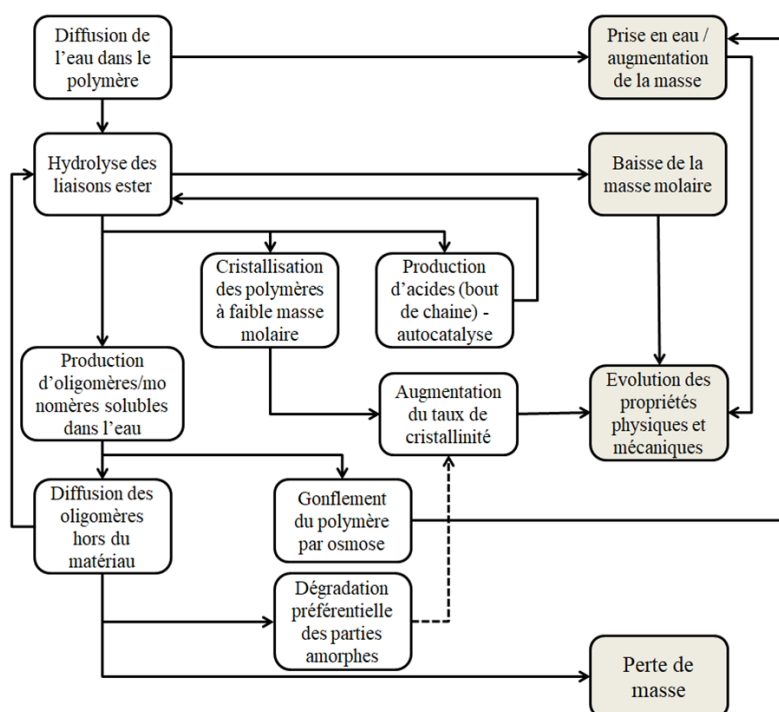


Figure 7 : Diagramme du procédé de dégradation hydrolytique dans le cas de la dégradation en masse. Les boîtes foncées sont les propriétés qui sont couramment évaluées pour mesurer le phénomène de dégradation [49]

II.4.) Le filage du PLA en voie fondu

II.4.1.) Généralités sur le filage

Le filage est un procédé de mise sous forme filamentaire d'un polymère. La majorité des fibres artificielles et synthétiques sont produites par des procédés d'extrusion/filage. Le polymère est amené à l'état fondu au cours d'une étape d'extrusion, il passe par des filières pour former un multifilament continu. Le procédé de filage-étirage utilisé en général pour la fabrication de multifilaments est présenté sur la Figure 8. Le multifilament est refroidi par jet d'air, rassemblé et ensimé pour faciliter sa cohésion pour la suite du procédé. Un étirage est appliqué par des rouleaux chauffants successifs en faisant varier le rapport des vitesses entre les deux. Enfin, le multifilament est bobiné sans torsion.

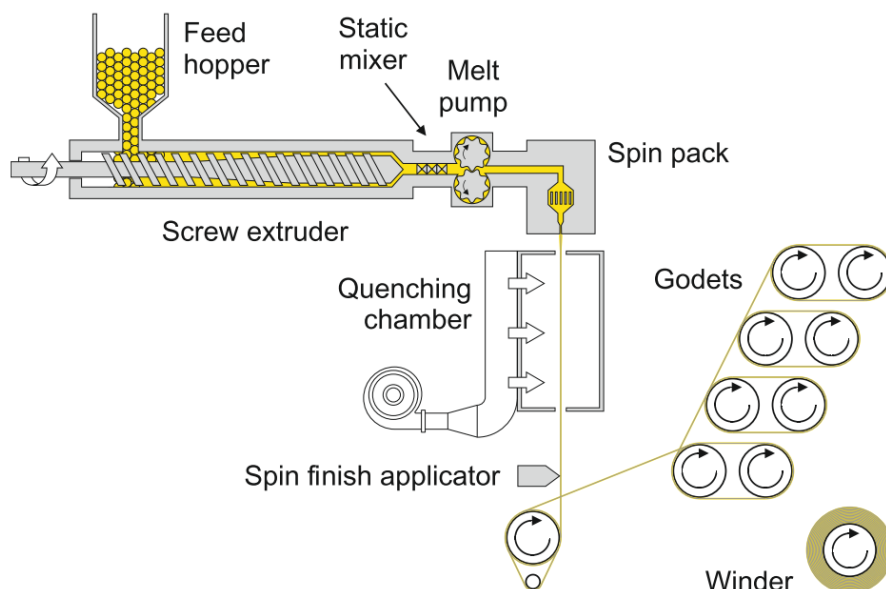


Figure 8 : Schéma du procédé de filage-étirage en voie fondu [51]

Le filage favorise grandement l'orientation des macromolécules dans le sens du filament, ce qui permet d'apporter des propriétés mécaniques, thermiques et physiques particulières. Le diamètre des filaments peut être ainsi modifié, mais aussi le taux de cristallinité et la plupart des propriétés mécaniques : l'allongement à la rupture, la contrainte et le module d'Young.

Le filage du PLA en voie fondu présente plusieurs avantages. D'une part, l'utilisation de solvants est évitée par ce procédé, d'autre part, les vitesses de production sont très élevées. En effet, elles peuvent aller dans certaines études jusqu'à 5000 m/min [52–54].

II.4.2.) Dégradation thermique du PLA

La température de fusion du PLA se situe vers 175 °C en général et sa dégradation par l'élévation de la température commence vers 300 °C comme peuvent le montrer les analyses thermogravimétriques que l'on peut trouver dans la littérature [36,55,56]. Cela laisse une plage de températures relativement large pour obtenir un PLA assez fluide. Le PLA est aussi connu pour sa sensibilité à l'eau ce qui peut entraîner l'hydrolyse pendant l'extrusion. Cependant, cela peut être en partie prévenu en procédant à l'étuvage de la matière avant sa mise en œuvre. Malgré ce type de précaution, la baisse de masse molaire du PLA pendant l'étape d'extrusion/filage peut être constatée : c'est le cas par exemple d'une étude de Schmack *et al.* dans laquelle les granules de PLA ont été séchés à 120 °C pendant 16 h, mais dont la masse molaire en nombre passe de 76 000 g/mol avant le filage à 56 000 g/mol après le filage.

II.4.3.) Les propriétés des filaments de PLA

II.4.3.a) Propriétés thermo-physiques

L'étirage et la vitesse de filage sont les principaux paramètres qui influent sur les différentes propriétés des filaments de PLA. Ces deux paramètres favorisent l'orientation des macromolécules. La vitesse de production fait diminuer le titre (g/km) des filaments comme on peut le voir sur la Figure 9. Cet effet direct peut être compensé afin d'obtenir des filaments de diamètre constant à condition d'augmenter la vitesse de la pompe volumétrique en même temps.

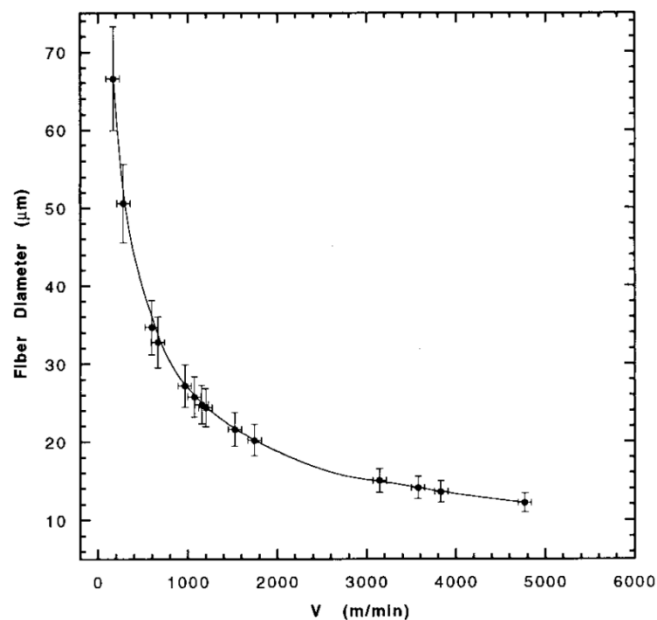


Figure 9 : Diamètre des filaments en fonction de la vitesse du filage (V) [54]

Le PLA présentant une faible cinétique de cristallisation, il faut des vitesses de filage très élevées pour favoriser la cristallisation, ou augmenter fortement le taux d'étirage. En effet, la Figure 10 montre que, dans le cas du procédé de filage à haute vitesse, le taux de cristallinité du PLA ne dépasse pas 20 % à 5000 m/min, alors que dans le cas du procédé de filage-étirage, un taux de cristallinité plus élevé est obtenu bien qu'il n'augmente pas beaucoup entre un taux d'étirage de 4 et 6. Cela semble correspondre aux travaux de Cicero *et al.* dans lesquels le taux d'étirage fait rapidement augmenter le taux de cristallinité jusqu'à atteindre un plafond pour un taux d'étirage de 4. Au-delà de ce taux d'étirage, ce dernier a peu d'effet sur cette augmentation.

Le ratio L/D-lactide a une grande importance dans les propriétés thermiques du PLA. En effet, plus le taux de D-lactide est faible dans le PDLLA, plus la température de transition vitreuse et la température de fusion augmentent. Une étude de Schmack *et al.* montre cet effet, où la Tg passe de 57 °C à 67 °C lorsque ce taux de D-lactide passe de 8 % à 1 %. Le taux de cristallinité du PLA dépend fortement de ce ratio, ce qu'illustre également cette étude [57].

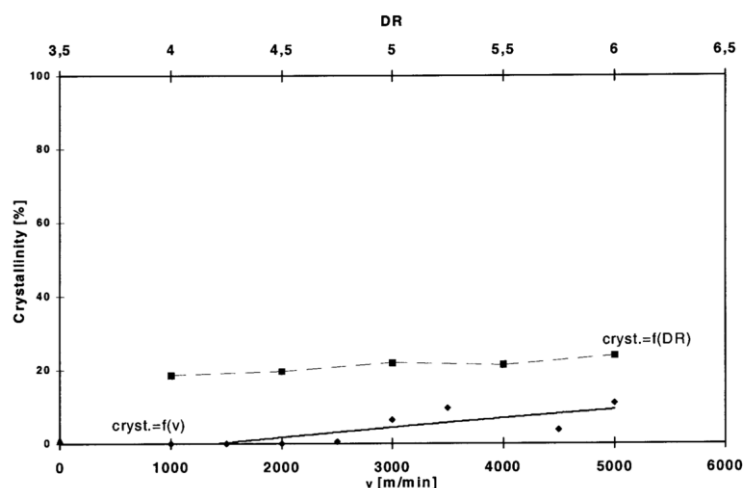


Figure 10 : Taux de cristallinité des filaments de PLA en fonction de la vitesse de filage dans le procédé de filage à haute vitesse, et fonction du taux d'étirage lors d'un procédé de filage-étirage [53]

Une conséquence de l'augmentation du taux de cristallinité est l'augmentation de la température de transition vitreuse. En effet, la mobilité des macromolécules étant restreinte, il faut apporter plus d'énergie au système pour passer à l'état caoutchoutique. C'est ce que montre une étude de Cicero *et al.* qui met en avant une augmentation de 60 à 70 °C lorsque le taux d'étirage passe de 1 à 7 [58]. Les températures de cristallisation froide et de fusion sont aussi impactées par le filage. La température de fusion du PLA diminue de quelques degrés lors d'un fort étirage [59], mais la température de cristallisation froide peut diminuer franchement : elle passe de 115 °C à un peu moins de 80 °C lorsque la vitesse du rouleau d'étirage passe de 150 m/min à 3100 m/min dans l'étude de Mezghani *et al.* [54].

II.4.3.b) Propriétés mécaniques

Le filage, en forçant l'orientation des macromolécules dans le sens du procédé, a un fort impact sur les propriétés mécaniques du PLA. En premier lieu, un allongement à la rupture qui diminue très fortement lorsque la vitesse du rouleau de sortie augmente. Puis, si le taux d'étirage est élevé, l'allongement à la rupture finit par se stabiliser. Dans le même temps, la contrainte à la rupture augmente lorsque le taux d'étirage augmente. En effet la contrainte à la rupture passe de 211 MPa pour un taux d'étirage de 4 à 460 MPa pour un taux d'étirage de 6 par le procédé de filage-étirage, alors que l'augmentation de cette propriété par un procédé de filage à haute vitesse n'est pas systématique [52,53,59]. Cependant, il existe un maximum de contrainte à la rupture pour un taux d'étirage avoisinant 6,7 dans le cas d'une étude d'Andriano *et al.* dans laquelle contrainte à la rupture et module d'Young finissent par diminuer [60]. Le module d'Young varie quand même le plus souvent à la hausse avec l'étirage qui augmente [52,53,59,60].

Par ailleurs, les propriétés intrinsèques du PLA ont un impact sur les propriétés mécaniques des filaments obtenus. Les travaux de Yuan *et al.* permettent de montrer qu'une masse molaire élevée permet d'obtenir des filaments de PLA avec de meilleures performances mécaniques en général [61]. Le taux de D-lactide dans le PDLA a aussi un fort impact sur

les propriétés mécaniques comme le module d'Young qui est plus élevé lorsque le taux de D-lactide est faible. L'allongement à la rupture aussi est affecté mais la différence se fait lorsque le taux de D-lactide atteint 8 %, alors l'allongement à la rupture est plus faible [57].

III) Modification des propriétés du PLA

III.1.) Mélanges de polymères immiscibles

Mélanger des polymères est une stratégie répandue pour développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés modifiées. L'optimisation des propriétés d'un homopolymère peut avoir des limites qui sont surmontables en ajoutant un autre polymère. Les polymères étant souvent immiscibles, un matériau biphasique est alors obtenu, dont la synergie des propriétés dépend en particulier de la morphologie de ce mélange.

Lors du mélange, le système biphasé s'organise en fonction des proportions de chaque polymère introduites. Si un des polymères est en faible quantité, une morphologie dite nodulaire est obtenue. Si la quantité du polymère en plus faible quantité est augmentée jusqu'à percolation des phases, la morphologie devient co-continue, c'est-à-dire que les nodules fusionnent pour donner une phase continue dans le matériau. De plus, les conditions de mélangeage ou d'extrusion peuvent modifier la forme des nodules vers une morphologie fibrillaire, c'est-à-dire plus étirée. Ces morphologies sont représentées sur la Figure 11.

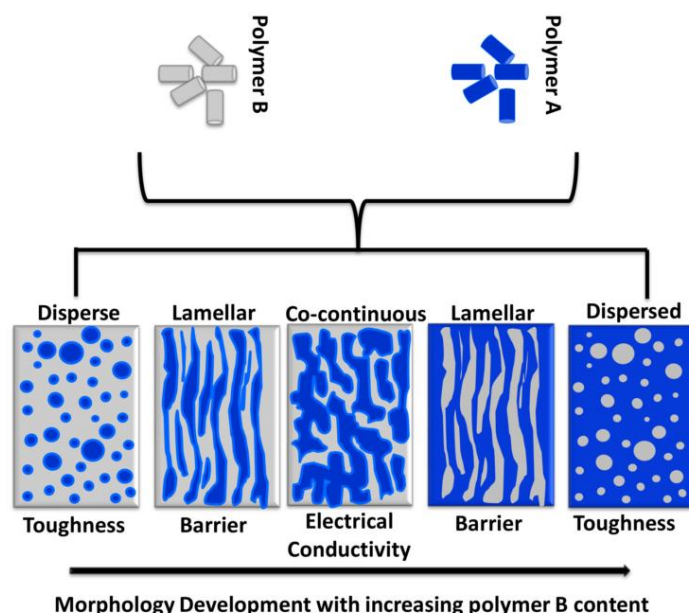


Figure 11 : Morphologie des mélanges de polymères et leurs principales propriétés [62]

De nombreux paramètres liés aux matériaux peuvent influencer la taille et la dispersion des nodules de la phase minoritaire comme la tension interfaciale, les viscosités des phases et les fractions massiques des deux phases. Par ailleurs, les conditions de mise en

oeuvre sont importantes. Le type et le temps de mélangeage ainsi que la vitesse du procédé ont un impact fort sur la morphologie [63].

Les morphologies présentées sur la Figure 11 sont associées à des propriétés différentes. En effet, les morphologies nodulaires permettent d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques, par exemple de résistance à l'impact comme dans les travaux d'Ostafinska *et al.* Et ceux de Todo *et al.* qui montrent que l'incorporation d'une petite quantité de PCL (5 à 20 %) dans une matrice PLA permet d'augmenter l'énergie absorbée à l'impact [64,65]. Ensuite, la morphologie fibrillaire améliore plutôt les propriétés barrière [63,66]. Enfin, la morphologie co-continue est exploitée pour des applications nécessitant une conductivité électrique comme dans les travaux de Marischal *et al.* sur différents mélanges immiscibles chargés avec des nanotubes de carbone à destination de textiles autorégulés en température [67].

III.2.) Mélange de PLA/PCL

III.2.1.) La polycaprolactone

III.2.1.a) Propriétés générales

La polycaprolactone (PCL) est, comme le PLA, un polyester aliphatique. C'est un polymère semi-cristallin, répandu dans le domaine du médical car il est biocompatible et biorésorbable. Il diffère du PLA en ce que ses propriétés mécaniques sont différentes : en effet, son allongement à la rupture peut aller au-dessus de 500 % [68], mais son module d'Young et sa contrainte maximale sont bien inférieurs à ceux du PLA. Ses températures caractéristiques sont entre -55 et -60 °C pour la Tg et entre 55 °C et 65 °C pour la Tf. Une autre différence avec le PLA est qu'il est issu des produits pétroliers.

La PCL est obtenue par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone à partir d'un alcool (ou un diol) et en présence d'un catalyseur. Comme on peut le voir sur la Figure 12, les groupements esters sont séparés de cinq carbones. Cela rend le polymère plus hydrophobe et explique les propriétés thermiques et mécaniques. En effet, une telle structure assure une mobilité conséquente des macromolécules.

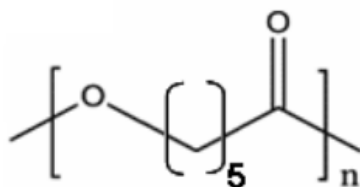


Figure 12 : Structure chimique de la polycaprolactone (PCL)

III.2.1.b) Dégradation de la polycaprolactone

La polycaprolactone est bien plus hydrophobe que les autres polyesters aliphatiques (PGA, PLA, PHB...), néanmoins, sa dégradation est décrite comme se produisant par les mêmes mécanismes, mais plus lentement. En somme, une première étape de la dégradation

consiste en la diminution de la masse molaire de la PCL, mais sans perte de masse. Ensuite, la fragmentation est observée en s'accompagnant d'une perte de masse [69]. Par ailleurs, *in vivo*, ce polymère est éliminé par voies naturelles, comme le PLA. Il est en particulier sensible à la lipase qui est une enzyme sécrétée par le pancréas. La dégradation de la PCL par cette enzyme a été étudiée *In vitro* dans la littérature [70,71]. Dans ces conditions, la dégradation s'opère en surface alors que lorsqu'il n'y a que de la dégradation hydrolytique, une dégradation en masse est observée.

III.2.2.) Propriétés du mélange PLA/PCL

Dans les travaux menés au cours de cette thèse, la PCL a été utilisée en mélange avec le PLA. Ces deux polymères sont très peu miscibles ce qui entraîne leur organisation en phases distinctes comme expliqué dans la partie III.1.).

La Figure 13 montre l'évolution de la morphologie du mélange PLA/PCL en fonction de la fraction de PCL introduite lors de l'extrusion. On observe d'abord que la PCL s'organise en nodules, puis en fibrilles lorsqu'elle est en faible quantité. C'est dans ce domaine que la contrainte à la rupture est renforcée par exemple. On le voit dans une étude de Matta *et al.* dans laquelle la contrainte à la rupture la plus élevée est obtenue pour un mélange PLA₈₀/PCL₂₀ [72]. C'est aussi dans ce domaine que la résistance à l'impact est la plus intéressante comme le montrent plusieurs études d'Ostafinska *et al.* dans lesquelles la même composition est désignée comme celle qui résiste le mieux à l'impact [65,73].

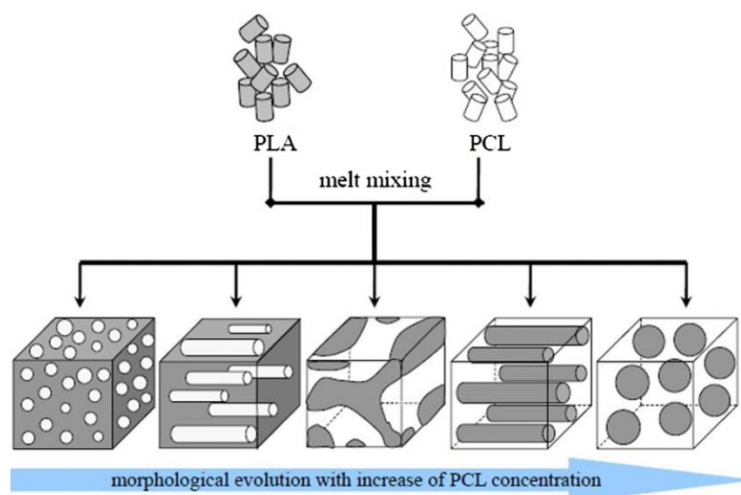


Figure 13 : Diagramme de l'évolution de la morphologie du mélange PLA/PCL lorsque la part de PCL augmente [74]

Ensuite, pour des ratios plus équilibrés, on parle de morphologie co-continue. Ce type de morphologies n'est pas très intéressant pour ses propriétés mécaniques, mais il intéresse par exemple les chercheurs qui travaillent sur l'apport de conductivité électrique dans des matériaux initialement isolants. Si on continue d'augmenter la part de PCL, il y a inversion de la phase majoritaire et la PCL devient la matrice du mélange. Dans le cas du mélange PLA/PCL, cela modifie radicalement les propriétés mécaniques : cet effet se voit particulièrement bien dans les travaux de Navarro-Baena *et al.* illustrés sur la Figure 14. On y

constate en particulier que les propriétés mécaniques du mélange PLA₅₀/PCL₅₀, dont la morphologie est co-continue, sont médiocres, alors que les mélanges avec une majorité de PCL ont à la fois une meilleure contrainte maximale et un meilleur allongement à la rupture ce qui est cohérent avec les travaux de Broz *et al.* qui présentent le même type de résultats : une forte baisse du module d'Young et de la contrainte maximale et une augmentation de l'allongement à la rupture [75].

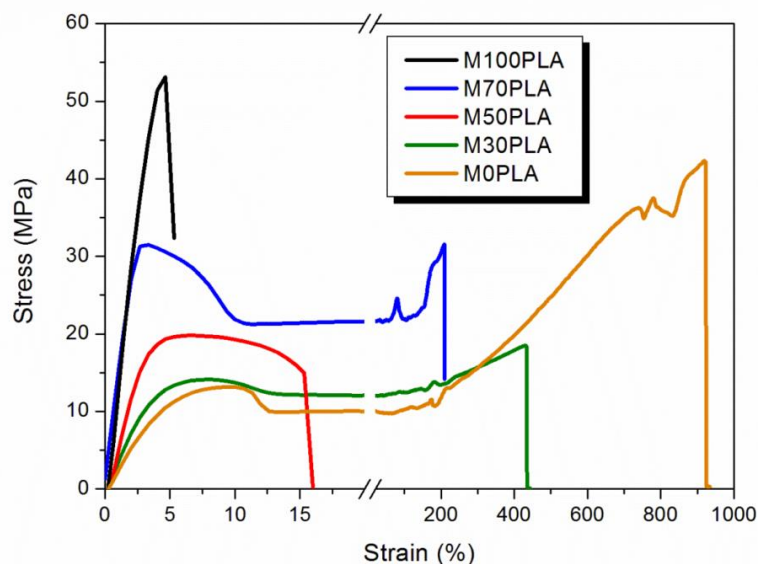


Figure 14 : Courbes de la contrainte en fonction de l'allongement de plusieurs mélanges PLA/PCL (en noir le PLA, en orange la PCL) [76]

Les propriétés thermiques du PLA sont affectées par l'incorporation de PCL. En effet, la PCL est un agent nucléant pour le PLA [77], cela se traduit par une diminution du pic de cristallisation froide du PLA [55], et donc une augmentation du taux de cristallinité du PLA. En revanche, les températures de fusion de la PCL et du PLA ne semblent pas être influencées par la présence de l'autre polymère comme le montre une étude de Tsuji *et al.* [78].

III.3.) Autres stratégies de modification des propriétés du mélange PLA/PCL

Malgré la présence de liaisons faibles dans le mélange PLA/PCL, l'interface entre les deux est considérée comme fragile. De nombreuses études s'intéressent donc à limiter ce problème afin de consolider le mélange.

III.3.1.) Incorporation de copolymères

De nombreux travaux se sont intéressés à la compatibilisation du mélange PLA/PCL pour améliorer l'interface entre les deux polymères, et ainsi améliorer les propriétés mécaniques des mélanges. Cette stratégie est plutôt efficace, mais elle dépend parfois de la morphologie du mélange PLA/PCL. C'est le cas dans une étude de Na *et al.* dans laquelle un copolymère de polycaprolactone-polyéthylèneglycol (PCL-PEG) est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLLA₈₀/PCL₂₀ avec succès alors que son incorporation dans un mélange PLLA₅₀/PCL₅₀ est sans effet, voire contre-productif [79]. Ils concluent entre

autres que la partie PEG du copolymère est miscible avec le PLLA au contraire de la PCL. Cette tendance peut être retrouvée dans d'autres travaux sur un mélange de PLA₈₀/PCL₂₀ compatible avec un copolymère triblock polyéthylène glycol et polypropylène glycol PEG-PPG-PEG (Pluronic®) qui améliore en particulier l'allongement à la rupture du mélange, mais aussi la contrainte maximale et le module d'Young quand il est introduit dans les proportions optimales c'est-à-dire 2.5 % [80].

Un autre copolymère est souvent utilisé dans le mélange PLA/PCL, il s'agit du poly(lactide-co-caprolactone) (LACL). Il permet l'augmentation de l'allongement à la rupture de films de PLA/PCL dans une étude de Tsuji *et al.* [78] et dans une étude de Zhang *et al.* [81]. Par ailleurs, dans cette dernière, il est précisé que le copolymère entraîne une augmentation du taux de cristallinité du PLA ce qui corrobore les résultats d'une autre étude de Zhang *et al.* [41].

III.3.2.) Allongeurs de chaîne et réticulation

D'autres stratégies sont employées pour modifier les propriétés du mélange PLA/PCL comme l'utilisation d'allongeurs de chaîne tel le di-isocyanate de lysine (LDI) ou l'agent de réticulation tri-isocyanate de lysine (LTI). Ces deux composés sont chimiquement proches, la différence est dans leur capacité à réticuler avec des bouts de chaînes de polyesters aliphatiques. En effet, le LTI a une fonction de plus que le LDI et donc peut, en plus d'allonger des macromolécules, entraîner une réticulation du matériau. Ces composés permettent donc de faire augmenter la masse molaire d'un homopolymère ou d'un mélange de polymères, ce qui a un effet sur les propriétés thermiques (augmentation de la T_g) et sur les propriétés mécaniques. Cependant, ces derniers sont ajoutés souvent pendant la phase de mélange/extrusion ce qui conduit à une augmentation de la viscosité pouvant entraîner des problèmes lors de la mise en œuvre. La quantité de ces composés doit être contrôlée. De plus, s'il a été introduit en trop grande quantité, la réaction n'est pas forcément totale et il peut rester des molécules indésirables dans le matériau. Ces composés sont hautement cancérigènes et leur utilisation est difficilement envisageable dans le contexte de matériaux implantables.

Comme dans le cas de l'utilisation d'un copolymère, certaines études s'intéressent à l'emploi du LTI dans un mélange PLA₈₀/PCL₂₀. C'est le cas de Sengupta *et al.* qui montrent que dès l'incorporation de 0,15 partie pour cent d'élastomère (PHR), l'allongement à la rupture de ce mélange est multiplié par 6 ainsi que l'énergie absorbée à l'impact [82]. Par ailleurs, des études de Visco *et al.* et de Tuba *et al.* montrent que l'incorporation de LDI ou de LTI permet d'envisager à nouveau les mélanges PLA₅₀/PCL₅₀. En effet, alors que les propriétés mécaniques de ce mélange sont faibles lorsque rien n'est ajouté aux deux matériaux, il y a une augmentation très nette de la résilience lors de chocs. Celle-ci devient même plus importante que dans le mélange PLA₈₀/PCL₂₀ dans lequel on a aussi ajouté la LTI [77,83]. L'augmentation de la masse molaire engendrée par la réaction entre PLA, PCL et LTI, est vérifiée d'ailleurs facilement par de la microscopie électronique à balayage puisque dans un mélange PLA₈₅/PCL₁₅, nodulaire donc, l'ajout de LTI fait disparaître l'interface entre les deux polymères. Les images MEB de ces mélanges sont présentées sur la Figure 15.

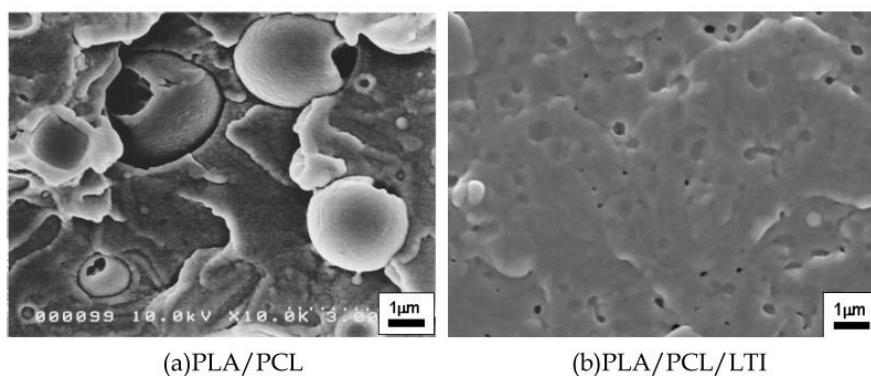


Figure 15 : Images MEB du mélange PLA/PCL (a) et du mélange PLA/PCL/LTI (b) [64]

IV) Les facteurs cinétiques de dégradation des polymères biodégradables

IV.1.) Facteurs environnementaux impactant la dégradation

IV.1.1.) La température

Il est répandu que plus la température du milieu d'essai est importante, plus la dégradation s'accélère. Par exemple, Deng *et al.* l'ont constaté expérimentalement sur des multifilaments tressés en dégradation *In Vitro* en appliquant des températures allant de 27.5 °C à 47.5 °C [84]. Néanmoins, les résultats d'une dégradation ne peuvent être extrapolés d'une température à l'autre.

La variation de la vitesse de la dégradation des polymères, qui est en fait la variation de la vitesse d'hydrolyse, est régulièrement exprimée via la loi d'Arrhénius par l'énergie d'activation. Dans le cas du PLA, des contradictions existent dans la littérature. Weir *et al.* ont montré que l'énergie d'activation de l'hydrolyse du PLA est la même au-dessus et en dessous de la T_g [85] contrairement à Agrawal *et al.* qui ont calculé des énergies d'activation différentes dans ces mêmes situations [86]. Ils ont dégradé un mélange PLA₅₀/PGA₅₀ à six températures différentes : la masse molaire restante au cours du temps est représentée sur la Figure 16. En dehors du système dégradé à 25 °C, tous les polymères ont perdu une grande partie de leur masse molaire au cours de l'essai.

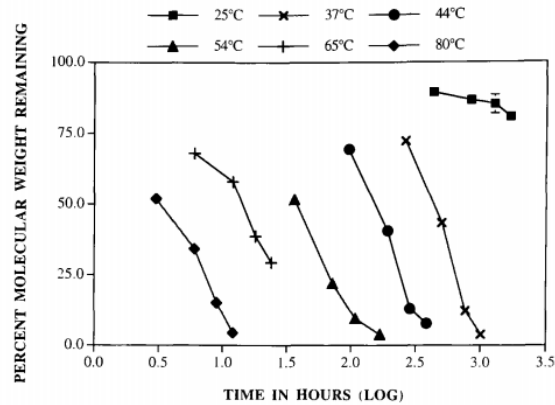


Figure 16 : Evolution de la masse molaire en fonction du temps et de la température [86]

IV.1.2.) La présence d'enzymes

En plus de la dégradation hydrolytique, les polyesters aliphatiques peuvent être exposés à des enzymes en fonction de leur site d'implantation. Puis, lors de la phase de métabolisation, des enzymes produites par le foie et le pancréas peuvent intervenir pour dégrader ces certaines fonctions chimiques. Par exemple, la lipase et la protéase peuvent dégrader le PLLA et le PDLA lorsque leur masse molaire est très faible, mais elles sont peu efficaces contre le PDLA [87]. Par ailleurs, une étude de Quynh *et al.* montre l'impact de la protéinase K sur certains PLA, mais surtout sa sélectivité en fonction de la stéréochimie du PLA [88]. L'impact de la lipase a été étudié sur un mélange PLA/PCL par Gan *et al.* et il en ressort que la PCL est particulièrement sensible à cette enzyme produite par le pancréas comme on peut le voir sur la Figure 17.

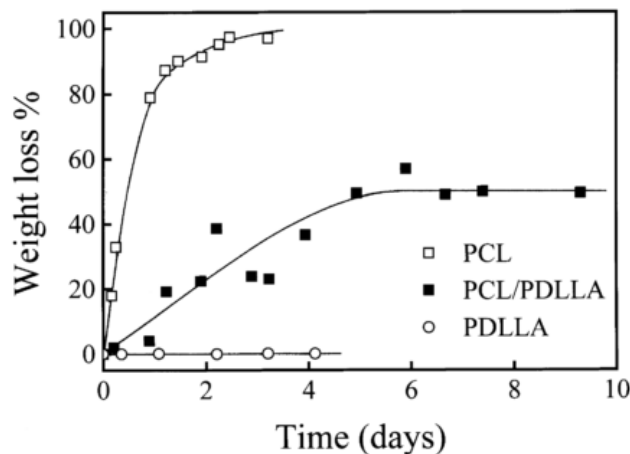


Figure 17 : Perte de masse de films en PLA, PCL et PLA/PCL en fonction du temps pendant une exposition à la lipase [71]

IV.1.3.) Le pH du milieu

Le pH du milieu joue un rôle important sur la cinétique de dégradation des polyesters aliphatiques. Par exemple, une étude de Sailema-Palate *et al.* montre que la dégradation de la PCL en milieu basique est plus rapide qu'en milieu acide [89]. Par ailleurs, Loh *et al.* ont montré que la dégradation d'un copolymère PCL-PEG se produisant plus rapidement en milieu basique qu'en milieu neutre comme on le voit sur la Figure 18.

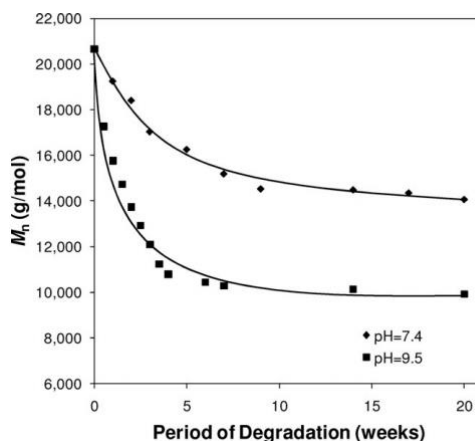


Figure 18 : Impact du pH sur la masse molaire d'un copolymère PCL/PEG au cours du temps [90]

Dans le cas des polyesters aliphatiques, l'hydrolyse est donc favorisée en milieu alcalin, puis légèrement moindre en milieu acide, et enfin encore plus lente en milieu à pH neutre [91]. Néanmoins, durant une dégradation d'un polyester aliphatique, le pH est amené à changer localement à l'extérieur et/ou dans le matériau en fonction de l'évacuation ou non d'oligomères acides. La prégnance de ce facteur est donc fortement liée aux dimensions de l'échantillon testé, mais aussi au mode de dégradation du matériau : plutôt en surface ou en masse.

IV.2.) Facteurs intrinsèques impactant la dégradation

IV.2.1.) Le ratio L/D lactide du PLA

Sur le marché du PLA, il est possible de se procurer de nombreux grades qui diffèrent par leur masse molaire mais aussi par le taux de D-lactide. C'est un paramètre important pour le contrôle des propriétés du PLA, en particulier de son taux de cristallinité. Par conséquent, ce choix peut avoir un impact sur la cinétique de dégradation du PLA.

Il impacte, par exemple, la T_g du PLA comme le montre une étude de Dorgan *et al.* dans laquelle, pour une masse molaire fixée, un PLLA (100 % de L-lactide) et un PDLA (100 % de D-lactide) ont une T_g supérieure à celle d'un P(DL)LA constitué à 80 % de L-lactide, qui est supérieure à celle d'un P(DL)LA 50/50. Ce phénomène est représenté sur la Figure 19.

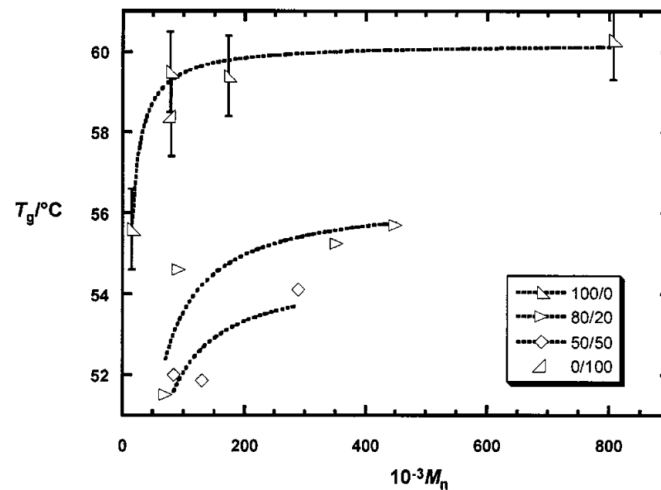


Figure 19 : Température de transition vitreuse (T_g) en fonction du ratio L/D-lactide et de la masse molaire du PLA [92]

Cette relation d'ordre se retrouve logiquement au cours de la dégradation des propriétés comme la masse molaire et la résistance à la traction qui diminuent moins vite pour un P(DL)LA avec un faible taux de D-lactide, comme le montre les travaux de Gorrasi *et al.* [33].

Par ailleurs, dans le cadre de la dégradation *in vivo*, le choix du grade de PLA a son importance. En effet, la dégradabilité des oligomères de L-lactide et D-lactide dépend en partie de l'action d'enzymes. Or, le corps humain ne produit pas une enzyme aussi efficace contre le D-lactide [35] que contre le L-lactide, sa métabolisation est donc plus lente que celle du L-lactide, il reste cependant sensible à l'hydrolyse. Par ailleurs, l'efficacité de telles enzymes dépend de la masse molaire des PLA utilisés [87].

Dans une étude de Quynh *et al.*, un PDLA et un PLLA ont été exposés à une enzyme, la protéinase K. La Figure 20 représente l'évolution de la masse de ces PLA au cours du temps : la perte de masse la plus importante est celle du PLLA, montrant bien que la stéréochimie du polymère modifie sa réactivité. En effet, elle est de 24 % à la fin de l'étude contre un peu plus de 2 % pour le PDLA au même moment.

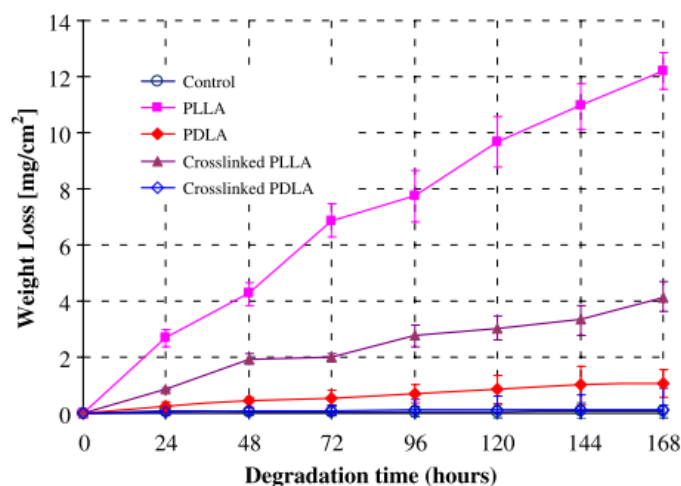


Figure 20 : Perte de masse de différents PLA lors de la dégradation enzymatique par la protéinase K en fonction du temps [88]

IV.2.2.) Le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité est un facteur décisif de la dégradation des polymères car l'hydrolyse se produit préférentiellement dans les zones amorphes du polymère [20,93,94]. Cette hydrolyse entraîne une augmentation du taux de cristallinité, ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de dégradation [95]. Tsuji *et al.* ont produit de nombreux travaux sur la dégradation du PLA, dont une qui concerne très exactement l'influence du taux de cristallinité initial du PLA sur sa dégradation [96]. Ils ont aussi étudié l'influence du taux de cristallinité sur dégradation enzymatique [95]. Les différents travaux convergent dans le sens d'une dépendance de la vitesse de dégradation du polymère au taux de cristallinité.

IV.2.3.) La masse molaire

La masse molaire moyenne des polymères dégradables est un élément clé pour le contrôle de la dégradation. Dans une étude de Migliaresi *et al.*, différents matériaux produits par moulage par compression sont dégradés à 37 °C. Dans le cas d'un PLLA ayant une masse molaire (M_w) de 103 000 g/mol, au bout de 59 jours de dégradation il ne reste qu'une masse molaire de 50 000 g/mol tandis que pour une éprouvette avec une masse molaire de 177 000 g/mol au début de l'expérience, celle-ci est de 131 500 g/mol au bout de 47 jours par exemple. La masse molaire a diminué moins rapidement si elle était plus élevée au départ [46]. Les travaux de Mauduit *et al.* apportent des éléments pour comprendre ces résultats. L'expérience réalisée est simple : 3 PLA sont fabriqués sous forme de films, un uniquement constitué d'un PLA d'une masse molaire de 133 000 g/mol, et les deux autres contenant 10 et 30 % d'un PLA d'une masse molaire de 2400 g/mol. Le gonflement et la perte de masse observés sur les mélanges de PLA sont très importants en quelques semaines alors que le PLA de référence est très stable au cours du temps. Le relargage d'acide lactique, qui témoigne de la dégradation, est aussi plus élevé lorsque le PLA contenait des macromolécules de faible masse molaire [97].

Conclusion du chapitre A

Cette partie bibliographique a permis de présenter les éléments importants du cahier des charges d'un multifilament résorbable, à savoir sa biocompatibilité, sa capacité à se dégrader. Par ailleurs, il ressort que les matériaux sous forme textile présentent un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres méthodes de mise en œuvre, comme leur souplesse, leur porosité ou la capacité du textile à orienter les propriétés dans l'espace en fonction du besoin.

La littérature suggère que le PLA, utilisé seul, présente une cinétique de dégradation rapide, mais modulable en fonction des paramètres procédés et intrinsèques au matériau. De plus, l'incorporation de PCL semble intéressante car c'est un polymère qui répond, comme le PLA, au cahier des charges. De plus, elle peut apporter des propriétés physiques, mécaniques complémentaires du PLA, mais aussi apporter un maintien de ces propriétés et une cinétique de dégradation plus lente. Le mélange PLA/PCL est souvent étudié dans la littérature sous des formes variées, cependant très peu d'articles mettent en avant la mise en œuvre sous forme de multifilament obtenus par filage en voie fondu. Ces deux polymères étant biocompatibles et biorésorbables, ils sont choisis pour mener ces travaux.

Le filage en voie fondu permet, lui aussi, d'agir sur les propriétés du PLA comme ses propriétés thermiques et mécaniques, ce qui en fait un outil à explorer pour mieux assurer le contrôle des propriétés du multifilament, mais aussi leur évolution au cours de la dégradation. Des paramètres comme l'étirage ou encore la température des rouleaux d'étirage ont un impact sur le taux de cristallinité et les propriétés mécaniques du PLA. Ils permettront donc de moduler l'évolution des propriétés des multifilaments produits au cours de la dégradation.

Des paramètres intrinsèques aux polymères, comme la masse molaire, et le taux de D-lactide dans le cas du PLA, ont aussi des conséquences sur les propriétés de ces matériaux. Ces paramètres seront étudiés, notamment par filage en voie fondu, pour moduler les propriétés des multifilaments développés.

Sur la base de cette bibliographie, les travaux seront structurés de la manière suivante. Dans un premier temps, l'étude du mélange PLA/PCL, puis de sa filabilité, et enfin de sa dégradation. Ensuite dans un deuxième temps, l'étude de l'influence de différents paramètres de filage sur la dégradation de quelques systèmes filés en voie fondu optimisés. Ensuite, on s'intéressera à l'influence de certains grades de PLA et PCL sur la filabilité, les propriétés et la dégradation des multifilaments. Enfin, la biocompatibilité de quelques tricots sur base de ces matériaux est testée afin de montrer l'intérêt de ces matériaux pour la reconstruction tissulaire.

Références bibliographiques du chapitre A

- [1] Berthiaume, F., T.J. Maguire, M.L. Yarmush, Tissue engineering and regenerative medicine: History, progress, and challenges, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**, 2, 403–430. doi:10.1146/annurev-chembioeng-061010-114257.
- [2] Vacanti, J.P., R. Langer, Tissue engineering: The design and fabrication of living replacement devices for surgical reconstruction and transplantation, *Lancet.* **1999**, 354, 32–34. doi:10.1016/s0140-6736(99)90247-7.
- [3] Vert, M., Y. Doi, K. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, Terminology for Biorelated Polymers and Applications (IUPAC Recommendations 2012), *Chem. Int. -- Newsmag. IUPAC.* **2014**, 34, 377–410. doi:10.1515/ci.2012.34.3.25.
- [4] Williams, D.F., On the nature of biomaterials, *Biomaterials.* **2009**, 30, 5897–5909. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.07.027.
- [5] Biomatériaux | Inserm - La science pour la santé, n.d.,. <https://www.inserm.fr/information-en-sante/dossiers-information/biomateriaux> (accessed April 29, 2021).
- [6] Jones, J.R., Scaffolds for tissue engineering, in: L.L. Hench, J.R. Jones (Eds.), *Biomater. Artif. Organs Tissue Eng.*, Woodhead Publishing, **2005**: pp. 201–214. doi:10.1533/9781845690861.4.201.
- [7] Cao, W., L.L. Hench, Bioactive materials, *Ceram. Int.* **1996**, 22, 493–507. doi:10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [8] Anne-Cécile Derrien, Synthèse et caractérisation physico-chimique de matériaux géopolymères. Application : cinétique de minéralisation de géopolymères et du biomatériau CaCO₃ synthétique, **2005**,. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00007911/document> (accessed February 19, 2018).
- [9] Breche, Q., Copolymères triblocs biodégradables PLA- b - PEG- b -PLA pour ingénierie tissulaire . Caracté- risation et modélisation de l ’ évolution de leurs propriétés mécaniques au cours de leur dégra- dation par hydrolyse . Remerciements, **2016**,.
- [10] Goonoo, N., R. Jeetah, A. Bhaw-luximon, D. Jhurry, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics Polydioxanone-based bio-materials for tissue engineering and drug / gene delivery applications, **2015**, 97, 371–391. doi:10.1016/j.ejpb.2015.05.024.
- [11] King, M.W., J. Chen, M. Deshpande, T. He, Structural Design , Fabrication and Evaluation of Resorbable Fiber-Based Tissue Engineering Scaffolds, **2019**,.
- [12] HARRISON, K., Introduction to polymeric scaffolds for tissue engineering, in: M. Jenkins (Ed.), *Biomed. Polym.*, Woodhead Publishing, **2007**: pp. 1–32. doi:https://doi.org/10.1533/9781845693640.1.
- [13] Kim, S.H., Y. Jung, Resorbable polymers for medical applications, Woodhead

Publishing Limited, **2013**. doi:10.1533/9780857095602.1.91.

- [14] Chalovich, J.M., E. Eisenberg, Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: a brief review, *Sci. China Chem.* **2014**, 57, 490–500.
- [15] Costa-Pinto, A.R., A.M. Martins, M.J. Castelhana-Carlos, V.M. Correlo, P.C. Sol, A. Longatto-Filho, M. Battacharya, R.L. Reis, N.M. Neves, In vitro degradation and in vivo biocompatibility of chitosan-poly(butylene succinate) fiber mesh scaffolds, *J. Bioact. Compat. Polym.* **2014**, 29, 137–151. doi:10.1177/0883911514521919.
- [16] Park, H., K.Y. Lee, Alginate hydrogels as matrices for tissue engineering, *Nat. Polym. Biomed. Appl.* **2008**, 515–532. doi:10.1533/9781845694814.4.515.
- [17] Drury, J.L., D.J. Mooney, Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications, *Biomaterials.* **2003**, 24, 4337–4351. doi:10.1016/S0142-9612(03)00340-5.
- [18] Kennedy, J.F., C.J. Knill, Biomaterials utilised in medical textiles: An overview, *Med. Text. Biomater. Healthc. Inc. Proc. MEDTEX03 Int. Conf. Exhib. Healthc. Med. Text.* **2005**, 3–22. doi:10.1533/9781845694104.1.3.
- [19] Dhandayuthapani, B., Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar, Polymeric scaffolds in tissue engineering application: A review, *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, 2011,. doi:10.1155/2011/290602.
- [20] Reddy, M.S.B., D. Ponnammma, R. Choudhary, K.K. Sadasivuni, A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds, *Polymers (Basel).* **2021**, 13,. doi:10.3390/polym13071105.
- [21] Gupta, B.S., Shaped biotextiles for medical implants, Woodhead Publishing Limited, **2013**. doi:10.1533/9780857095602.1.113.
- [22] Anand, S.C., Implantable Devices: An Overview, *Med. Text. Biomater. Healthc. Inc. Proc. MEDTEX03 Int. Conf. Exhib. Healthc. Med. Text.* **2005**, 329–334. doi:10.1533/9781845694104.6.329.
- [23] Pompei, S., D. Evangelidou, F. Arelli, G. Ferrante, The Use of TIGR Matrix in Breast Aesthetic and Reconstructive Surgery: Is a Resorbable Synthetic Mesh a Viable Alternative to Acellular Dermal Matrices?, *Clin. Plast. Surg.* **2018**, 45, 65–73. doi:10.1016/j.cps.2017.08.005.
- [24] Breast Lift with Internal TIGR Matrix Push Up Bra- Dr. Robert Rehnke - YouTube, n.d.,. https://www.youtube.com/watch?v=M0vNwyMH0g&ab_channel=ReconSurgicalVideos (accessed June 30, 2021).
- [25] Billon, R., B. Hersant, R. Bosc, J.P. Meningaud, Matrices dermiques acellulaires et matrices synthétiques : évolution des pratiques en reconstruction mammaire immédiate par prothèse, *Gynécologie Obs. Fertil. Sénologie.* **2019**, 47, 311–316. doi:10.1016/j.gofs.2019.01.010.
- [26] SERAGYN®BR – Textile implants • SERAG-WIESSNER GmbH & Co. KG, n.d.,. <https://www.serag-wiessner.de/en/products/textile-implants/seragyn-br/> (accessed June 29, 2021).

- [27] Deshpande, M. V., A.J. West, S.H. Bernacki, K. Luan, M.W. King, Poly(ϵ -caprolactone) resorbable auxetic designed knitted scaffolds for craniofacial Skeletal muscle regeneration, *Bioengineering*. **2020**, 7, 1–15. doi:10.3390/bioengineering7040134.
- [28] Boublik, J. a N., H. Park, P. D, M. Radisic, Mechanical Properties and Remodeling of Hybrid Cardiac Constructs Made from Heart Cells, Fibrin, and Biodegradable, Elastomeric Knitted Fabric, *Tissue Eng.* **2005**, 11, 1122–1132.
- [29] Kitahara, M., S. Miyagawa, S. Fukushima, A. Saito, A. Shintani, T. Akita, Y. Sawa, Biodegradable vs Nonbiodegradable Cardiac Support Device for Treating Ischemic Cardiomyopathy in a Canine Heart, *Semin. Thorac. Cardiovasc. Surg.* **2017**, 29, 51–61. doi:10.1053/j.semtcvs.2017.01.016.
- [30] Tekin, A.Ç., C.Z. Esenyel, M. Çakar, M. Esenyel, Y. Özcan, M.S. Saygili, Hyalonect in the treatment of pseudarthrosis, *Acta Orthop. Traumatol. Turc.* **2013**, 47, 379–386. doi:10.3944/AOTT.2013.2875.
- [31] Laflamme, M., J. Lamontagne, R. Guidoin, Anterior cruciate ligament prostheses using biotextiles, Woodhead Publishing Limited, **2013**. doi:10.1533/9780857095602.2.590.
- [32] Yagi, T., M. Sato, Y. Nakazawa, K. Tanaka, M. Sata, K. Itoh, Y. Takagi, T. Asakura, Preparation of double-raschel knitted silk vascular grafts and evaluation of short-term function in a rat abdominal aorta, *J. Artif. Organs.* **2011**, 14, 89–99. doi:10.1007/s10047-011-0554-z.
- [33] Gorrasi, G., R. Pantani, Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 1006–1014. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005.
- [34] Quand Total se rêve en leader mondial des bioplastiques, n.d.,. <https://www.usinenouvelle.com/article/quand-total-se-reve-en-leader-mondial-des-bioplastiques.N883630> (accessed July 5, 2021).
- [35] Naser, A.Z., I. Deiab, B.M. Darras, Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: a review, *RSC Adv.* **2021**, 11, 17151–17196. doi:10.1039/d1ra02390j.
- [36] Garlotta, D., A Literature Review of Poly (Lactic Acid), **2002**, 9,.
- [37] Tábi, T., S. Hajba, J.G. Kovács, Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties, *Eur. Polym. J.* **2016**, 82, 232–243. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.07.024.
- [38] Gupta, B., N. Revagade, N. Anjum, Preparation of Poly (lactic acid) Fiber by Dry-Jet-Wet- Spinning . I . Influence of Draw Ratio on Fiber Properties, **2005**,. doi:10.1002/app.23497.
- [39] Kontio, R., P. Ruuttila, L. Lindroos, R. Suuronen, A. Salo, C. Lindqvist, I. Virtanen, Y.T. Konttinen, Biodegradable polydioxanone and poly (L/D) lactide implants: An experimental study on peri-implant tissue response, *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* **2006**, 34, 766–776. doi:10.1016/j.ijom.2005.04.027.

- [40] Matta, A.K., R. Umamaheswara Rao, K.N.S. Suman, V. Rambabu, Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends, *MSPRO*. **2014**, 6, 1266–1270. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.201.
- [41] Zhang, C., Q. Lan, T. Zhai, S. Nie, J. Luo, W. Yan, Melt crystallization behavior and crystalline morphology of Polylactide/Poly(ϵ -caprolactone) blends compatibilized by lactide-caprolactone copolymer, *Polymers (Basel)*. **2018**, 10,. doi:10.3390/polym10111181.
- [42] Van De Velde, K., P. Kiekens, Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications, *Polym. Test*. **2002**, 21, 433–442. doi:10.1016/S0142-9418(01)00107-6.
- [43] Castro-Aguirre, E., F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life ☆, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, 107, 333–366. doi:10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [44] PEREGO, G., G.D. CELLA, C. BASTIOLO, Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical Properties, **1996**, 50, 6–15.
- [45] Joziassse, C.A.P., D.W. Grijpma, J.E. Bergsma, F.W. Cordewener, R.R.M. Bos, A.J. Pennings, The influence of morphology on the (hydrolytic degradation of as polymerized and hot drawn poly(L-lactide)), *Colloid Polym. Sci.* **1998**, 276, 968–975. doi:10.1007/s003960050335.
- [46] Migliaresi, C., L. Fambri, D. Cohn, M. Povo, M. Povo, A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid), *J. Biomater. Sci.* **1994**, 5, 591–606.
- [47] Shirazi, R.N., F. Aldabbagh, W. Ronan, A. Erxleben, Y. Rochev, P. McHugh, Effects of material thickness and processing method on poly(lactic-co-glycolic acid) degradation and mechanical performance, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2016**, 27,. doi:10.1007/s10856-016-5760-z.
- [48] Von Burkersroda, F., L. Schedl, A.G. Opferich, Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion, *Biomaterials*. **2002**, 23, 4221–4231. https://ac.els-cdn.com/S0142961202001709/1-s2.0-S0142961202001709-main.pdf?_tid=0f459159-5f15-4d03-bd04-fd4427d37b62&acdnat=1522251110_d02bd9ab980db2d64b992a3648738800 (accessed March 28, 2018).
- [49] Laycock, B., M. Nikolí, J.M. Colwell, E. Gauthier, P. Halley, S. Bottle, G. George, Lifetime prediction of biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci.* **2017**, 71, 144–189. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.02.004.
- [50] Albertsson, A.C., S. Karlsson, Aspects of biodeterioration of inert and degradable polymers, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **1993**, 31, 161–170. doi:10.1016/0964-8305(93)90002-J.
- [51] Hufenus, R., Y. Yan, M. Dauner, T. Kikutani, Melt-Spun Fibers for Textile Applications, **2020**,.
- [52] Schmack, G., D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H.G. Fritz, Biodegradable fibres spun from poly(lactide) generated by reactive extrusion, *J.*

Biotechnol. **2001**, *86*, 151–160. doi:10.1016/S0168-1656(00)00410-7.

- [53] Schmack, C., D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, Biodegradable Fibers of Poly(L-lactide) Produced by High-Speed Melt Spinning and Spin Drawing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2841–2850. doi:10.1002/1099-0488(20001101)38:21<2841::AID-POLB130>3.0.CO;2-#.
- [54] Mezghani, K., J.E. Spruiell, High speed melt spinning of poly(L-lactic acid) filaments, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1005–1012. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<1005::AID-POLB9>3.0.CO;2-V.
- [55] Giacobazzi, G., M. Rizzuto, M. Zubitur, A. Mugica, D. Caretti, A.J. Müller, Crystallization kinetics as a sensitive tool to detect degradation in poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone)/ PCL-co-PC copolymers blends, *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *168*, 108939. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108939.
- [56] Cao, X., A. Mohamed, S.H. Gordon, J.L. Willett, D.J. Sessa, DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends, *Thermochim. Acta.* **2003**, *406*, 115–127. doi:10.1016/S0040-6031(03)00252-1.
- [57] Schmack, G., B. Tändler, G. Optiz, R. Vogel, H. Komber, L. Häußler, D. Voigt, S. Weinmann, M. Heinemann, H.G. Fritz, High-Speed Melt Spinning of Various Grades of Polylactides, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 800–806. doi:10.1002/app.13170.
- [58] Cicero, J.A., J.R. Dorgan, J. Janzen, J. Garrett, J. Runt, J.S. Lin, Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2828–2838. doi:10.1002/app.11267.
- [59] Cicero, J.A., J.R. Dorgan, J. Garrett, J. Runt, J.S. Lin, Effects of molecular architecture on two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2839–2846. doi:10.1002/app.11268.
- [60] Andriano, K.P., T. Pohjonen, P. Törmälä, Processing and characterization of absorbable polylactide polymers for use in surgical implants., *J. Appl. Biomater.* **1994**, *5*, 133–40. doi:10.1002/jab.770050206.
- [61] Yuan, X., A.F.T. Mak, K.W. Kwok, B.K.O. Yung, K. Yao, Characterization of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 251–260. doi:10.1002/app.1436.
- [62] Navas, I.O., M. Kamkar, M. Arjmand, U. Sundararaj, Morphology evolution, molecular simulation, electrical properties, and rheology of carbon nanotube/polypropylene/polystyrene blend nanocomposites: Effect of molecular interaction between styrene-butadiene block copolymer and carbon nanotube, *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 1–25. doi:10.3390/polym13020230.
- [63] Li, H., U. Sundararaj, Morphology development of polymer blends in extruder: The effects of compatibilization and rotation rate, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 852–863. doi:10.1002/macp.200800543.
- [64] Todo, M., T. Takayam, Fracture Mechanisms of Biodegradable PLA and PLA/PCL Blends, *Biomater. - Phys. Chem.* **2011**,. doi:10.5772/24199.
- [65] Ostafinska, A., I. Fortelný, J. Hodan, S. Krejčíková, M. Nevoralová, J. Kredatusová, Z.

- Kruliš, J. Kotek, M. Šlouf, Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2017**, 69, 229–241. doi:10.1016/j.jmbbm.2017.01.015.
- [66] Puyvelde, P.V. Van, P. Moldenaers, Rheology and Morphology Development in Immiscible Polymer Blends, *Rheol. Rev.* **2005**, 2005, 101–145.
- [67] Marischal, L., A. Cayla, G. Lemort, C. Campagne, D. Éric, Selection of immiscible polymer blends filled with carbon nanotubes for heating applications, *Polymers (Basel)*. **2019**, 11, 1–16. doi:10.3390/polym11111827.
- [68] Mondal, D., M. Griffith, S.S. Venkatraman, Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2016**, 65, 255–265. doi:10.1080/00914037.2015.1103241.
- [69] Sun, H., L. Mei, C. Song, X. Cui, P. Wang, The in vivo degradation, absorption and excretion of PCL-based implant, *Biomaterials*. **2006**, 27, 1735–1740. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.09.019.
- [70] Castilla-Cortázar, I., J. Más-Estellés, J.M. Meseguer-Dueñas, J.L. Escobar Ivirico, B. Marí, A. Vidaurre, Hydrolytic and enzymatic degradation of a poly(ϵ -caprolactone) network, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 1241–1248. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.038.
- [71] Gan, Z., D. Yu, Z. Zhong, Q. Liang, X. Jing, Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactone)/poly(DL-lactide) blends in phosphate buffer solution, *Polymer (Guildf)*. **1999**, 40, 2859–2862. doi:10.1016/S0032-3861(98)00549-7.
- [72] Matta, A.K., R.U. Rao, K.N.S. Suman, V. Rambabu, Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends, *Procedia Mater. Sci.* **2014**, 6, 1266–1270. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.201.
- [73] Ostafinska, A., I. Fortelny, M. Nevoralova, J. Hodan, J. Kredatusova, M. Slouf, Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology, *RSC Adv.* **2015**, 5, 98971–98982. doi:10.1039/c5ra21178f.
- [74] Wu, D., Y. Zhang, M. Zhang, W. Zhou, Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blend, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2171–2183. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.04.023.
- [75] Broz, M.E., D.L. VanderHart, N.R. Washburn, Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends, *Biomaterials*. **2003**, 24, 4181–4190. doi:10.1016/S0142-9612(03)00314-4.
- [76] Navarro-Baena, I., V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J.M. Kenny, L. Peponi, Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 132, 97–108. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.037.
- [77] Tuba, F., L. Oláh, P. Nagy, Characterization of reactively compatibilized poly(D,L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Eng. Fract. Mech.* **2011**, 78, 3123–3133. doi:10.1016/j.engfracmech.2011.09.010.

- [78] Tsuji, H., T. Yamada, M. Suzuki, S. Itsuno, Blends of aliphatic polyesters. Part 7. Effects of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) on morphology, structure, crystallization, and physical properties of blends of poly(L-lactide) and poly(ϵ - caprolactone), *Polym. Int.* **2003**, 52, 269–275. doi:10.1002/pi.1093.
- [79] Na, Y.-H., Y. He, X. Shuai, Y. Kikkawa, Y. Doi, Y. Inoue, Compatibilization effect of poly(epsilon-caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) block copolymers and phase morphology analysis in immiscible poly(lactide)/poly(epsilon-caprolactone) blends., *Biomacromolecules*. **2002**, 3, 1179–1186. doi:10.1021/bm020050r.
- [80] Wachirahuttapong, S., C. Thongpin, N. Sombatsompop, Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends, *Energy Procedia*. **2016**, 89, 198–206. doi:10.1016/j.egypro.2016.05.026.
- [81] Zhang, C., T. Zhai, L.S. Turng, Y. Dan, Morphological, Mechanical, and Crystallization Behavior of Polylactide/Polycaprolactone Blends Compatibilized by l - Lactide/Caprolactone Copolymer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 9505–9511. doi:10.1021/acs.iecr.5b02134.
- [82] Sengupta, R., S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, a S. Deuri, A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties, *Engineering*. **2007**, 47, 21–25. doi:10.1002/pen.
- [83] Visco, A., D. Nocita, A. Giamporcaro, S. Ronca, G. Forte, A. Pistone, C. Espro, Effect of Ethyl Ester L-Lysine Triisocyanate addition to produce reactive PLA/PCL bio-polyester blends for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2017**, 68, 308–317. doi:10.1016/j.jmbbm.2017.02.018.
- [84] Deng, M., J. Zhou, G. Chen, D. Burkley, Y. Xu, D. Jamiolkowski, T. Barbolt, Effect of load and temperature on in vitro degradation of poly(glycolide-co-L-lactide) multifilament braids, *Biomaterials*. **2005**, 26, 4327–4336. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.067.
- [85] Weir, N.A., F.J. Buchanan, J.F. Orr, D.F. Farrar, G.R. Dickson, Degradation of poly-L-lactide. Part 2: Increased temperature accelerated degradation, **2004**,. doi:10.1243/0954411041932809.
- [86] Agrawal, C., D. Huang, J.P. Schmitz, K.A. Athanasiou, Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA, *Tissue Eng.* **1997**, 3, 345–352. doi:10.1089/ten.1997.3.345.
- [87] Tokiwa, Y., B.P. Calabia, Biodegradability and biodegradation of poly(lactide), *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, 72, 244–251. doi:10.1007/s00253-006-0488-1.
- [88] Quynh, T.M., H. Mitomo, N. Nagasawa, Y. Wada, F. Yoshii, M. Tamada, Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability, *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 1779–1785. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.007.
- [89] Sailema-Palate, G.P., A. Vidaurre, A.F. Campillo, I. Castilla-Cortázar, A comparative study on Poly(ϵ -caprolactone) film degradation at extreme pH values, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 130, 118–125. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.005.
- [90] Loh, X.J., The effect of pH on the hydrolytic degradation of poly(ϵ -caprolactone)-

- block-poly(ethylene glycol) copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 2046–2056. doi:10.1002/app.37712.
- [91] Chu, C.C., A comparison of the effect of pH on the biodegradation of two synthetic absorbable sutures, *Ann. Surg.* **1982**, *195*, 55–59. doi:10.1097/00000658-198201001-00009.
- [92] Dorgan, J.R., J. Janzen, M.P. Clayton, S.B. Hait, D.M. Knauss, Melt rheology of variable L -content poly(lactic acid) , *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. **2005**, *49*, 607–619. doi:10.1122/1.1896957.
- [93] Vieira, A.C., J.C. Vieira, J.M. Ferra, F.D. Magalhães, R.M. Guedes, A.T. Marques, Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2011**, *4*, 451–460. doi:10.1016/j.jmbbm.2010.12.006.
- [94] Gleadall, A., J. Pan, M.A. Kruft, M. Kellomäki, Degradation mechanisms of bioresorbable polyesters. Part 2. Effects of initial molecular weight and residual monomer, *Acta Biomater.* **2014**, *10*, 2233–2240. doi:10.1016/j.actbio.2014.01.017.
- [95] Tsuji, H., S. Miyauchi, Poly(L-lactide): VI. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) without free amorphous region, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 415–424. doi:10.1016/S0141-3910(00)00191-9.
- [96] Tsuji, H., A. Mizuno, Y. Ikada, Properties and Morphology of Poly (L -lactide). III . Effects of Initial Crystallinity on Long-Term In Vitro Hydrolysis of High Molecular Weight Poly (L -lactide) Film in Phosphate-Buffered Solution, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 1452–1464. doi:10.1002/1097-4628(20000815)77:7<1452::AID-APP7>3.0.CO;2-S.
- [97] Mauduit, J., E. Pérouse, M. Vert, Hydrolytic degradation of films prepared from blends of high and low molecular weight poly(DL-lactic acid)s, *J. Biomed. Mater. Res.* **1996**, *30*, 201–207. doi:10.1002/(SICI)1097-4636(199602)30:2<201::AID-JBM10>3.0.CO;2-P.

**Chapitre B : Etude comparative de la
dégradation *in vitro* du mélange PLA/PCL
extrudé et filé en voie fondu : mise en avant de
l'intérêt d'un scaffold textile biorésorbable**

Préambule du chapitre B

L'objectif de ce chapitre est d'explorer l'influence du filage en voie fondu sur les propriétés du mélange PLA/PCL, puis d'étudier la dégradation de ces matériaux. Il est construit en trois parties :

- Dans la première partie, les matériaux utilisés ainsi que les méthodes de mise en œuvre, de caractérisation et le protocole de dégradation sont présentés.
- Dans la deuxième partie, l'étude d'une gamme de mélange PLA/PCL est réalisée sur les monofilaments extrudés et les multifilaments obtenus par filage en voie fondu. La première étape est l'étude de la fluidité à chaud pour estimer la filabilité des différents mélanges. Ensuite, l'étude des propriétés morphologiques est réalisée, puis l'étude de leurs propriétés thermiques et mécaniques.
- Dans la troisième partie, tous les matériaux obtenus sous forme de monofilaments extrudés et de multifilaments filés sont soumis à une dégradation *In Vitro*. Les propriétés physiques, thermiques et mécaniques sont évaluées au cours du temps de manière à comprendre l'impact du procédé et de l'incorporation de la PCL sur la dégradation du matériau.

I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations

I.1.) Grades de polymères utilisés

Au cours de cette étude, plusieurs grades de PLA et de PCL sont mis en œuvre et étudiés. Ces grades sont résumés dans le Tableau 2, et les grades utilisés dans ce chapitre sont mis en évidence en couleur. Les masses molaires de différents PLA n'étant pas données par les fournisseurs, une mesure a été effectuée par GPC suivant le protocole décrit dans la partie I.3.4.b). Cependant, dans le cas du PLA1 et du PLA4, le taux de D-lactide est donné sur la fiche produit. La valeur du taux de D-lactide du PLA2 est issue des travaux de thèse de Dr. Doumbia [1]. Dans le cas des PCL, la masse molaire était précisée par les fournisseurs.

Tableau 2 : Principales caractéristiques des grades de PLA et PCL utilisés

	PLA1	PLA2	PLA4	PCL4	PCL8
Référence	Ingeo 3001D	Ingeo 6202D	Ingeo 8052D	Capa 6400	Capa 6800
Masse molaire – Mn (g/mol)	105 300 (mesurée)	112 890 (mesurée)	123 510 (mesurée)	37 000 (fiche technique)	80 000 (fiche technique)
D-isomère (%)	1,4	2	4,4	/	/

Dans ce chapitre, tous les matériaux étudiés sont produits à partir de PLA2 et de PCL4, donc ils sont appelés PLA et PCL sans plus de précision.

I.1.1.) Polylactide

Le polymère qui a principalement pour rôle d'être la matrice du mélange est le poly-(D,L)-lactide, noté PLA généralement. Dans ce chapitre, c'est le PLA INGEO 6202D, fourni par NatureWorks, qui est utilisé. Sa température de transition vitreuse se situe entre 55 et 60°C. Sa masse molaire a été mesurée par GPC (voir paragraphe I.3.4.b)) à $M_{n(PLA)} = 112\,890$ g/mol et son indice de polydispersité à $M_w/M_n = 2,07$. Cet indice de polymolécularité indique une relativement faible distribution des masses molaires des macromolécules. Enfin, ce PLA contient 2 % de D-lactide [1]. On l'appellera PLA2 pour le différencier d'autres grades utilisés au cours de la thèse (voir Tableau 2).

I.1.2.) Polycaprolactone

Le grade de polycaprolactone utilisé dans ce chapitre est la PCL CAPA 6400, fournie par Perstorp. Sa masse molaire est de 37000 g/mol, mesurée selon la méthode décrite partie I.3.4.b) à $M_{n(PCL)} = 53122$ g/mol. Son indice de polymolécularité a été mesuré à 1,75 ce qui est une faible distribution. Sa température de transition vitreuse se situe à $T_{g(PCL)} = -60$ °C et sa température de fusion a été mesurée vers 66°C. Ce polymère est utilisé dans des applications médicales variées comme les microcapsules à libération contrôlée de principe actif ou les sutures biorésorbables.

I.2.) Procédés de mise en œuvre

I.2.1.) Extrusion

L'extrusion de granulés thermoplastiques permet de mélanger en continu des polymères immiscibles afin d'obtenir des granulés de ce mélange les plus homogènes possible. Tous les mélanges ont donc été réalisés avec l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo-prism PTW – 16 de Thermo-Haake dont le rapport L/D est 25 et la vitesse de rotation est fixée à 100 tour/min (Figure 21).



Figure 21 : Extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo-prism PTW-16 de Thermo Haake

Un profil de températures adapté est utilisé pour produire des mélanges avec des fractions massiques différentes de PLA et de PCL ($\text{PLA}_x/\text{PCL}_y$, avec x la fraction massique de PLA et y la fraction massique de PCL), ainsi des joncs (monofilaments) de PLA_{100} , de $\text{PLA}_{90}/\text{PCL}_{10}$, $\text{PLA}_{80}/\text{PCL}_{20}$, $\text{PLA}_{70}/\text{PCL}_{30}$, $\text{PLA}_{60}/\text{PCL}_{40}$, $\text{PLA}_{50}/\text{PCL}_{50}$ et de PCL_{100} ont été extrudés. Ces monofilaments sont refroidis directement par un système de jets d'air en passant sur un tapis roulant, puis sont coupés en granulés (voir Figure 22) utilisables pour diverses applications comme la mise en œuvre par filage en voie fondu, la mise en œuvre en impression 3D ou en presse chauffante.

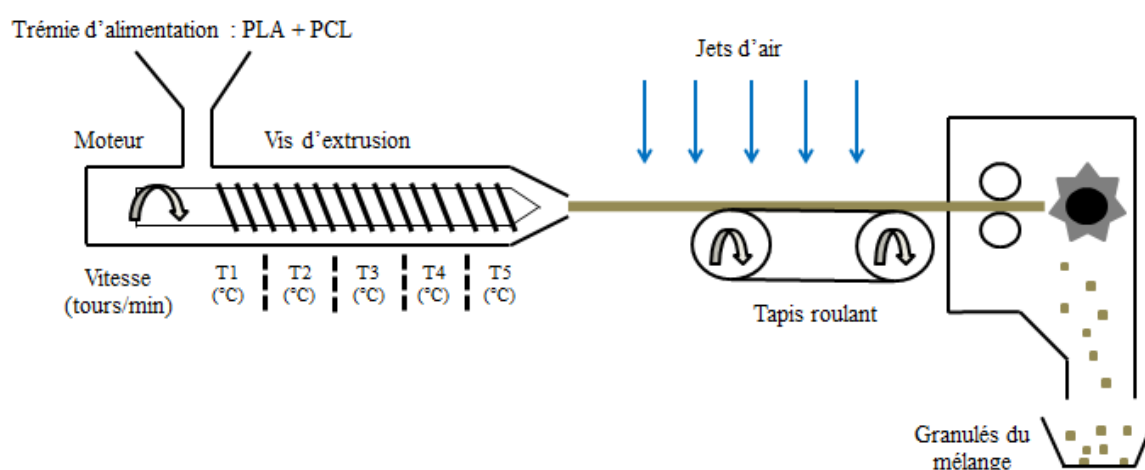


Figure 22 : Procédé complet d'extrusion pour la réalisation des mélanges sous forme de granulés

Le profil de températures est réparti entre cinq zones de chauffe : une zone qui se trouve directement sous la trémie d'alimentation et qui doit être réglée de manière à permettre le convoyage de tous les polymères sous forme solide, c'est-à-dire en évitant leur fusion trop

rapide, puis des zones de cisaillement et de compression pour faire et homogénéiser le mélange. Le Tableau 3 reprend les températures appliquées sur les cinq zones de chauffe.

Tableau 3 : Températures appliquées sur le mélange PLA/PCL lors de l'extrusion

	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)
PLA/PCL	60	110	165	175	180

Le mélange contenant 50% de PCL4 étant très fluide en sortie d'extrudeuse, ce taux n'a pas pu être dépassé.

I.2.2.) Filage en voie fondu

Cette méthode de filage consiste à faire passer des granulés à l'état fondu à travers une filière, puis à collecter les filaments et à les étirer, ce qui permet d'obtenir un multifilament dont la finesse est maîtrisée. Ce procédé force les macromolécules à s'orienter dans le sens de la production, ce qui peut être plus ou moins important en fonction de l'étirage appliqué. Les multifilaments sont produits grâce à un pilote de filage Spinboy 1 de Busschaert Engineering (Figure 23).



Figure 23 : Pilote de filage en voie fondu Spinboy 1 de Busschaert Engineering

Le procédé de filage-étirage est représenté schématiquement sur la Figure 24. Les granulés de polymère sont introduits dans la trémie d'alimentation, puis fondus dans une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse a un rapport L/D de 30 constitué de deux parties : une première partie avec un L/D de 27.5 elle-même subdivisée en trois, une zone d'alimentation (L/D = 12), une zone de compression (L/D = 8) et une zone de pompage (L/D = 7.5). La seconde zone est la tête de sortie (L/D = 2.5).

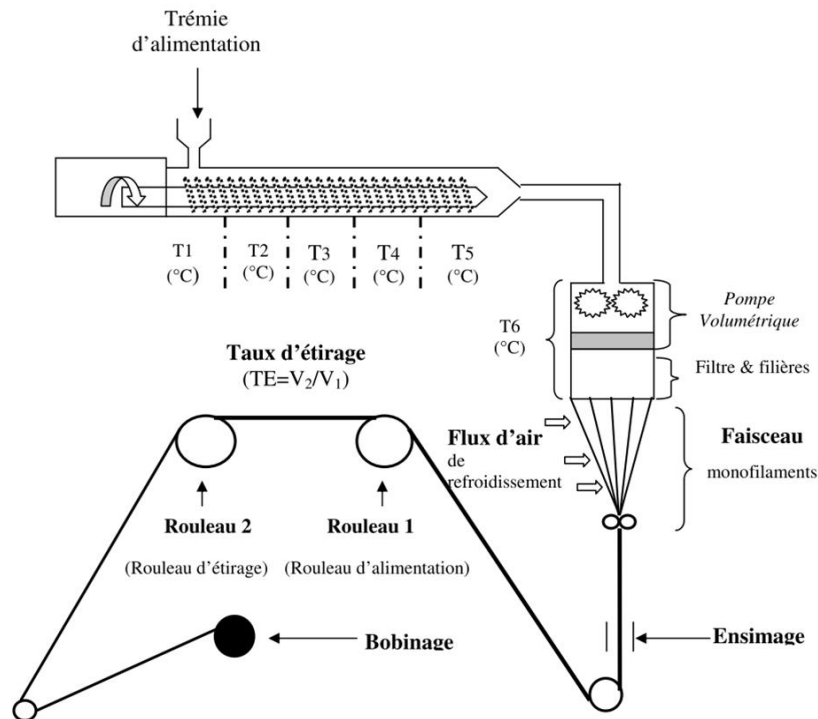


Figure 24 : Principe de fonctionnement du pilote de filage en voie fondu Spinboy 1 par Busschaert Engineering

Comme pour l'extrudeuse bi-vis co-rotative, le pilote de filage possède cinq zones de chauffe qui peuvent être réglées indépendamment les unes des autres (T1 à T5) pour la partie extrusion, mais aussi deux zones de chauffe au niveau des filières (T6 et T7). Le polymère fondu est donc convoyé jusqu'à une pompe volumétrique d'un volume de 3,5 cm³, la vitesse de rotation de la pompe est fixée à 15 tr/min ce qui donne un débit volumétrique de polymère de 52,5 cm³/min.

Le polymère fondu passe par deux filières de 40 canaux de 1,2 mm de diamètre chacun afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus qui sont rassemblés, refroidis par circulation d'air, puis ensimés. Cet ensimage composé d'huile et de tensio-actif appliqué sur le multifilament a plusieurs fonctions : il apporte de l'antistaticité, de la lubrification et de la cohésion aux multifilaments sans avoir besoin d'une torsion. Enfin, un étirage est appliqué sur le multifilament à l'aide des vitesses relatives des rouleaux 1 et 2 (Figure 24) notées respectivement Vr1 et Vr2. L'étirage est noté E ($Vr2/Vr1$), il permet de modifier les propriétés thermiques et mécaniques du multifilament. Enfin, le multifilament est bobiné sur un support cylindrique.

Le Tableau 4 donne les conditions de filage du PLA et de tous les mélanges PLA/PCL

Tableau 4 : Conditions de filage du mélange PLA/PCL

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
165	180	185	183	180	185	50	80	40	120	15

Les températures des rouleaux d'étirages sont imposées relativement basses pour éviter les ruptures du multifilament par fusion de la PCL qui se situe vers 60 °C. De plus, les vitesses des rouleaux et l'étirage appliqué sont choisis en fonction de notre capacité à filer le multifilament la plus compliqué, en l'occurrence le mélange 50/50.

I.3.) Méthodes de caractérisations du mélange PLA/PCL

I.3.1.) Propriétés rhéologiques – fluidité à chaud

L'indice de fluidité à chaud, ou Melt Flow Index (MFI) en anglais, est utilisé pour caractériser la fluidité de l'écoulement de polymères, seuls, en mélanges, ou encore chargés (avec des nanoparticules par exemple). Le test consiste en une mesure de débit massique d'une quantité connue de polymère à travers une filière de 2 mm de diamètre. Les essais sont réalisés selon la norme ISO 1133 avec un Melt Flow Tester de Thermo-Haake (Figure 25), sous une masse de 2,16 kg et à une température de 175°C. Le Melt Flow Tester est constitué d'un four équipé d'un thermocouple, d'un piston relié à une masse et d'une filière.



Figure 25 : Melt Flow Tester de Thermo-Haake

L'appareil est relié à un ordinateur permettant de collecter les informations et calculer l'indice. La Figure 26 illustre l'appareil.

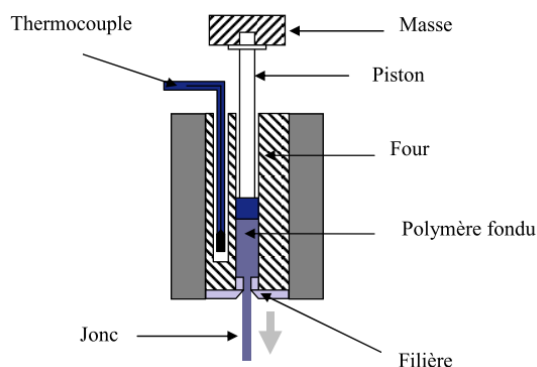


Figure 26 : Schéma du Melt Flow Tester de Thermo-Haake pour la mesure de l'indice de fluidité à chaud

La mesure se déroule selon les étapes suivantes :

- Préchauffage du four et du piston pendant 4 minutes
- Insertion de 7 g de granulés dans le four
- Préchauffage de 2 minutes pour amener les granulés à l'état fondu
- Début de la mesure par la descente du piston soumis à la masse
- Découpe du jonc en sortie de filière, toutes les 15 secondes avec un couteau automatisé
- Relevé des masses des différents échantillons par pesée.

Les masses sont ensuite rentrées dans le logiciel de mesure pour obtenir une valeur moyenne de l'indice de fluidité en g/10 min. Pour l'équipement disponible au laboratoire GEMTEX de filage-étirage, il est envisageable de filer en voie fondu le polymère lorsque le MFI se situe entre 15 et 30 g/10 min.

I.3.2.) Propriétés morphologiques

I.3.2.a) Mesure de co-continuité de phase par extraction sélective de phase PCL

Afin d'obtenir une estimation de la co-continuité du mélange biphasique, l'extraction sélective d'une des phases qui le constitue est réalisée : ici la phase PCL est extraite par sa dissolution dans l'acide acétique car il n'a aucun effet sur la matrice PLA. En fonction de la morphologie du mélange, les inclusions de PCL seront plus ou moins atteintes et dissoutes. Si la morphologie est nodulaire les inclusions de PCL ne sont pas atteintes, ou très peu sur les sections des granulés, et donc elles ne sont pas dissoutes. Si les phases sont co-continues, une grande majorité de la phase PCL est extraite, entraînant même potentiellement des inclusions de PLA. L'accessibilité à la phase PCL est liée à la fraction extraite.

La manipulation s'effectue selon les étapes suivantes :

- Pesée précise d'une masse de matière (sous forme de granulés ou de multifilaments) après conditionnement 24 h en condition standard (20°C, 65% HR)
- Immersion de la matière pendant 4 h dans l'acide acétique, à température ambiante et avec agitation magnétique
- Séparation de l'acide et de la matière par filtration Büchner
- Séchage à 50°C en étuve pour vaporiser l'acide restant
- Pesée des granulés après 24h de conditionnement en métrologie
- Répétition du processus jusqu'à obtention d'une valeur de masse constante (toute la PCL n'est pas nécessairement extraite en seulement 4 h)

Le calcul de l'accessibilité, ou continuité, de la phase PCL est effectué selon l'équation 1 :

$$\% \text{Continuité de la PCL} = \frac{\text{Poids}_{Ech.initial} - \text{Poids}_{Ech.final}}{\text{Poids}_{Ech.initial}} * 100\% \quad \text{Équation 1}$$

I.3.2.b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB sont effectuées chez Materia Nova, un des partenaires du projet MAT(T)ISSE, avec un microscope Hitachi SU8020. Afin de faciliter les observations, de l'or recouvre les éprouvettes (5 nm), elle est ajoutée grâce à un pulvérisateur cathodique LEICA EM SCD050. Ensuite, les éprouvettes sont baignées pendant 3 minutes dans un bain d'azote puis cryofracturées. Des coupes transversales et longitudinales des monofilaments en sortie d'extrudeuse sont effectuées.

I.3.3.) Propriétés thermiques

Les différentes caractéristiques thermiques du polymère sont mesurées par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique est utilisée principalement pour déterminer les différentes transitions thermiques des polymères, seuls, en mélanges ou encore chargés. L'appareil utilisé est un TA 2910 Instruments (Figure 27) fonctionnant sous un flux d'azote constant (50 mL/L).



Figure 27 : Appareil de calorimétrie différentielle à balayage TA 2910 Instruments

Pour chaque matériau, sous forme de granulé ou de multifilament, un échantillon de 5 à 10 mg subit le profil de températures indiqué Figure 28 :

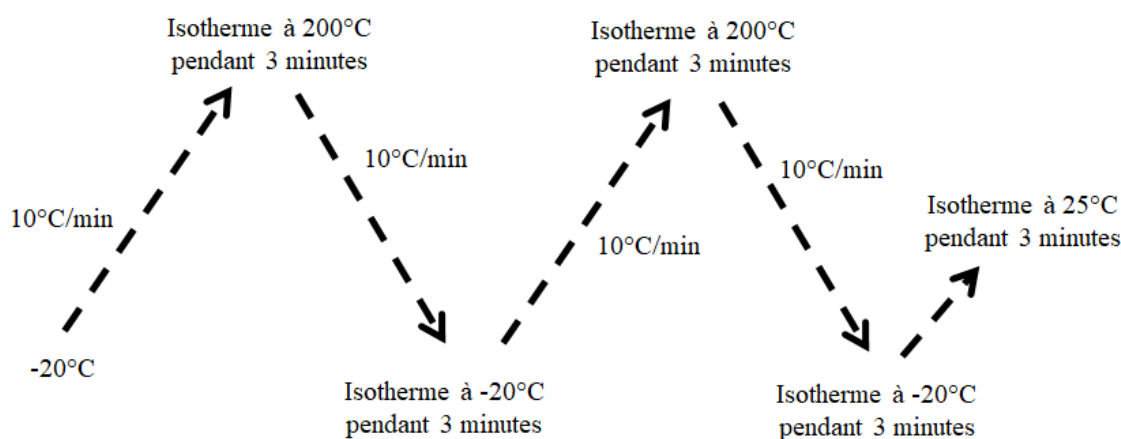


Figure 28 : Profil de températures lors de l'analyse DSC

Lors des montées et descentes en température, les paramètres suivant sont relevés sur le 1^{er} cycle de chauffe :

- La température de transition vitreuse (T_g)
- La température de fusion (T_f)
- La température de cristallisation froide (T_{cc})
- La température de cristallisation (T_c)
- Les enthalpies de fusion (ΔH_f), de cristallisation froide (ΔH_{cc}) et de cristallisation (ΔH_c) correspondant aux aires sous les pics sur les courbes DSC

Le premier cycle de chauffe-refroidissement est le plus important, car il permet de connaître l'histoire thermique du polymère. Puisque les matériaux étudiés sont soumis à une dégradation accélérée, des évolutions des caractéristiques citées ci-dessus sont observées en particulier pendant ce cycle. Ces données sont utilisées pour calculer le taux de cristallinité (χ_c) de la matrice PLA selon l'équation 2 :

$$\chi_{cPLA}(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{Q \cdot \Delta H_f^0} * 100 \quad \text{Équation 2}$$

Avec ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA d'une valeur de 93 J/g [2] et Q la fraction massique de PLA dans le mélange biphasique.

I.3.4.) Propriétés physiques

I.3.4.a) Mesure du gonflement et de la masse

Le suivi du gonflement des matériaux et de leur perte de masse est réalisé à l'aide d'une balance de précision au microgramme (Figure 29).



Figure 29 : Balance de précision Sartorius

Le gonflement est la mesure de la masse des éprouvettes après avoir essuyé la surface des matériaux à l'aide de papier absorbant, et ce directement après le prélèvement. Le calcul est réalisé via l'équation 3 :

$$\text{Gonflement}(\%) = \frac{M_r - M_i}{M_i} * 100 \quad \text{Équation 3}$$

Avec M_r la masse résiduelle (en g) et M_i la masse initiale (en g).

La perte de masse est mesurée par l'équation 4 également par pesée, mais après un séchage et un conditionnement en métrologie à 23°C et 65% d'humidité relative pendant au moins 24h.

$$\text{Perte de masse}(\%) = \frac{M_s - M_i}{M_i} * 100 \quad \text{Équation 4}$$

Avec M_s la masse sèche, mesurée après séchage et conditionnement, et M_i la masse initiale.

I.3.4.b) Caractérisation de la masse molaire

Les différentes masses molaires sont déterminées à l'Université de Mons (UMONS) par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans du chloroforme (CHCl_3) à 23°C avec un chromatographe liquide par Polymer Laboratories équipé d'un dégazeur PL-DG802, d'une pompe isocratique de chromatographie liquide haute-performance LC 1120 (1 mL/min) , un échantillonneur automatique Marathon, un détecteur d'indice de réfraction PL-DRI et trois colonnes : une colonne de garde PL gel (10 μm) et deux colonnes PL gel Mixed-B (10 μm). Un étalon polystyrène est utilisé pour l'étalonnage.

I.3.5.) Analyse des propriétés mécaniques

Dans ce chapitre, deux différents essais de traction sont utilisés. Le premier concerne les monofilaments extrudés (joncs), et le deuxième les filaments extraits du multifilament. La contrainte maximale en MPa, au module d'Young en GPa et à l'allongement à la rupture en (%) sont les paramètres étudiés.

I.3.5.a) Caractérisation des propriétés mécaniques des filaments

Avant d'effectuer les tests en traction sur les filaments, il est nécessaire de mesurer la finesse de chacun d'entre eux. Cette mesure est réalisée grâce à un Vibroskop de Zweigle selon la norme NF G 07-306 (Figure 30).



Figure 30 : Vibroskop de Zweigle

Le Vibroskop permet une mesure du titre d'un monofilament (g/km), étant posée l'hypothèse que les filaments ont des sections rondes. Le diamètre est alors calculé suivant l'équation 5 :

$$D = \sqrt{T * 4 * \frac{10^{10}}{d * \rho}} \quad \text{Équation 5}$$

D représente le diamètre du filament en μm , T le titre du filament en dTex et ρ la densité du polymère. La densité du PLA étant 1,25 et la densité de la PCL étant 1,14. On calcule une estimation de la densité d'un mélange biphasique suivant la formule :

$$\rho_{\text{bi}} = \rho_{\text{PLA}} * w_{\text{PLA}} + \rho_{\text{PCL}} * w_{\text{PCL}} \quad \text{Équation 6}$$

Avec ρ_{PLA} et ρ_{PCL} les densités respectivement du PLA et de la PCL, w_{PLA} et w_{PCL} les fractions massiques du PLA et de la PCL.

Une fois la finesse d'un filament connue, ses propriétés mécaniques sont mesurées selon la norme NF EN ISO 5079 en utilisant un banc de traction Zwick 1456 (Figure 31) équipé d'un capteur de force de 10 N. La longueur entre les mors est fixée à 20 mm et la vitesse de traction est fixée à 20 mm/min. Pour chaque matériau, 10 essais sont effectués. Tous les essais sont menés après 24h de conditionnement à 20°C avec une humidité relative de 65%.

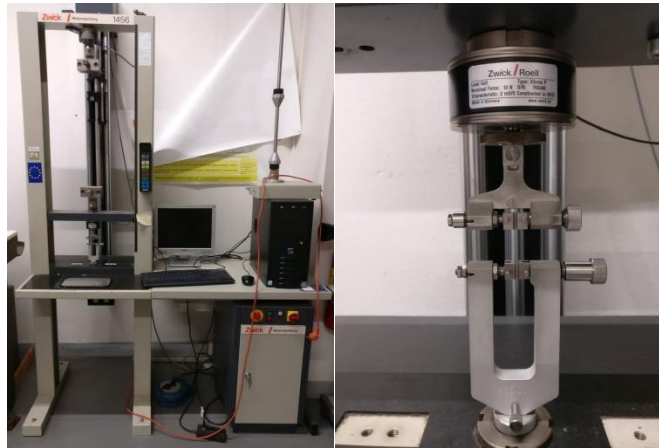


Figure 31 : Banc de traction Zwick

I.3.5.b) Caractérisation des propriétés mécaniques des monofilaments extrudés

Les mesures des propriétés mécaniques des monofilaments extrudés sont réalisées avec un banc de traction MTS Criterion équipé d'un capteur 10 kN (Figure 32). La distance entre les mors est de 50 mm et la vitesse de traction est de 50 mm/min. Chaque matériau est testé 10 fois et chaque test est réalisé après au moins 24 h de conditionnement à 20°C et 65% d'humidité relative.



Figure 32 : Banc de traction MTS Criterion

I.4.) Protocole de dégradation *In Vitro* des matériaux

I.4.1.) Préparation du milieu de dégradation

I.4.1.a) Choix du milieu de dégradation

Il existe des milieux de dégradation adaptés pour la dégradation des matériaux comme le Phosphate Buffer Saline (PBS) qui est couramment utilisé, or ce milieu n'est pas adapté pour les autres expériences réalisées dans le consortium du projet MAT(T)ISSE, comme la culture cellulaire. C'est un Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM), fournit par Fischer Scientific sous forme de poudre, qui est sélectionné, en accord avec nos nombreux partenaires de manière à pouvoir travailler dans le même milieu pour les essais de dégradation mais aussi pour les essais de biocompatibilité. Ce milieu contient des acides aminés, des sels, du glucose et des vitamines. Ces éléments, bien que peu utiles directement pour la dégradation hydrolytique, sont nécessaires pour la prolifération cellulaire.

I.4.1.b) Reconstitution du DMEM

Le DMEM doit être reconstitué sous forme liquide dans 1 L d'eau déminéralisée. Afin de limiter les risques de prolifération bactérienne, l'eau est stérilisée directement avec la verrerie dans un autoclave de paillasse CERTOCLAV (Figure 33), puis le DMEM est dissout dans le litre d'eau à l'aide d'un agitateur magnétique (Figure 34). Le DMEM est légèrement acide, il faut ajouter 1,8 g de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) à la solution pour obtenir un pH de 7. Une fois ces constituants ajoutés à l'eau, la bouteille est fermée rapidement pour limiter les risques de contamination au maximum. Le DMEM contenant un indicateur coloré, une variation du pH se traduit par un changement de couleur. A pH neutre le DMEM est rose, mais il jaunit en s'acidifiant et devient plus foncé en cas d'élévation du pH (Figure 35).



Figure 33 : Autoclave de paillasse CERTOCLAV utilisé pour stériliser l'eau déminéralisée et la verrerie



Figure 34 : Reconstitution du DMEM à l'aide d'un agitateur magnétique



Figure 35 : Virage de l'indicateur coloré du DMEM en cas d'acidification (à gauche) et couleur en cas de pH neutre (à droite)

I.4.2.) Essais de dégradation

Les matériaux sont disposés dans des boîtes de pétri stériles carrées de 10 cm sur 10 cm, puis immergés dans le DMEM. Les essais de dégradation sont effectués dans une enceinte climatique CLIMATS (Figure 36) qui est programmée pour maintenir une atmosphère à 80 % d'humidité relative et 50 °C. Cependant, la température peut être modifiée selon l'étude à réaliser.



Figure 36 : Enceinte climatique CLIMATS utilisée pour les essais de dégradation

Pour effectuer un prélèvement, il faut ouvrir les boîtes de pétri ce qui constitue un risque supplémentaire de contaminer le milieu. Cette opération doit donc être rapide et réalisée avec une pince stérilisée au préalable (Figure 37).

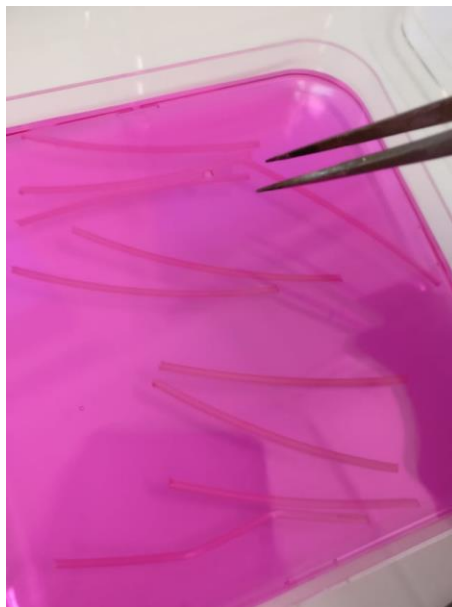


Figure 37 : Prélèvement d'un monofilament extrudé à l'aide d'une pince en métal stérilisée

I.4.3.) Mesure du pH

Pour des raisons de stérilité du milieu, la mesure du pH du DMEM dans lequel se dégradent les matériaux n'est effectuée qu'à la fin de l'étude au bout de 35 jours. En effet, mettre la sonde en contact avec le DMEM aurait favorisé le développement des bactéries dans

le milieu ce qui peut modifier la cinétique de dégradation des matériaux. L'appareil utilisé est le pH-mètre HI 9125.

II) Propriétés du mélange PLA/PCL extrudé et filé en voie fondu

II.1.) Filabilité des mélanges

II.1.1.) Indice de fluidité à chaud du mélange PLA/PCL

La Figure 38 présente les valeurs de l'indice de fluidité du mélange biphasique PLA/PCL extrudé. Cette étude faite à la température de filage permet de prédire l'écoulement du polymère lors de l'étape de filage en voie fondu. Un polymère est filable pour l'équipement du laboratoire GEMTEX lorsque la valeur de MFI se situe entre 15 et 30 g/10 min, mais c'est optimal s'il se situe entre 25 et 30 g/10 min.

La fluidité à chaud du mélange étudié ici est représentée sur la Figure 38 en fonction de la fraction massique de PCL incorporée. Tant que cette fraction massique est comprise entre 0 et 20 %, la fluidité à chaud du mélange reste inférieure à 15 g/10m. A partir de 30 %, la fluidité à chaud augmente très rapidement. Dans le cas du mélange PLA2/PCL4 à 175°C, le PLA est assez visqueux (fusion entre 165 et 170°C) et la PCL fluidifie le mélange à mesure que sa fraction massique augmente, d'une part à cause du point de fusion situé autour de 60°C mais surtout à cause de sa faible masse molaire de 37 000 g/mol. Une partie de l'explication peut se trouver dans l'évolution de la morphologie du mélange PLA/PCL étudiée partie II.2.).

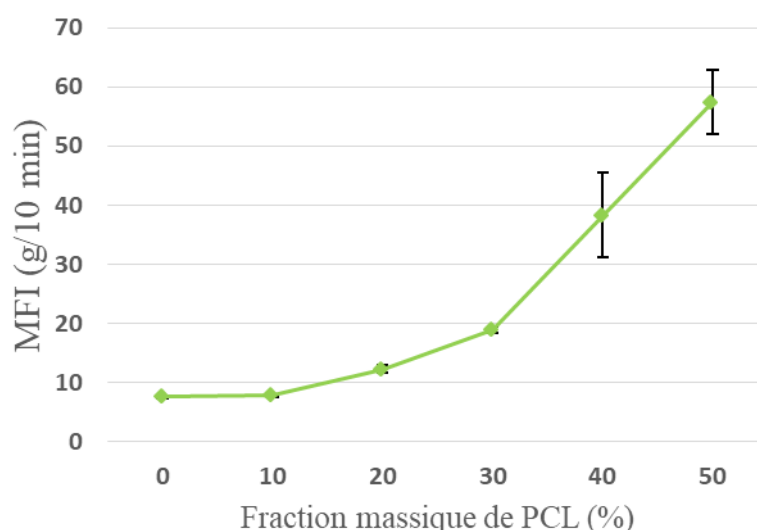


Figure 38 : Indice de fluidité à chaud des systèmes biphasiques PLA2/PCL4 à 175°C sous 2,16 kg

Lors du filage, le fil de PLA et les mélanges contenant jusqu'à 30% de PCL sont réalisés sans difficulté majeure dans la configuration décrite dans la partie I. Pour le multifilament contenant 40% de PCL, des filaments se collent entre eux, puis dans le multifilament contenant 50% de PCL les filaments sont quasiment tous collés les uns aux autres. Les filaments peuvent cependant être isolés les uns des autres pour l'analyse des propriétés mécaniques.

II.2.) Morphologie du mélange PLA2/PCL4

L'étude des propriétés morphologiques sur les monofilaments extrudés et sur les multifilaments permet de comprendre les propriétés thermiques et mécaniques, puis aide à expliquer le mode de dégradation en fonction de la fraction massique de PCL et de l'impact du filage sur le mélange.

L'extraction sélective de la phase PCL, sur les granulés extrudés et les multifilaments, conduit à une estimation de la continuité de la phase PCL dans les différents mélanges, extrudés puis filés en voie fondu : la Figure 39 illustre cette variation de continuité en fonction de la fraction massique de PCL. Pour le monofilament extrudé, une forte augmentation de l'accessibilité à la PCL entre 20 et 40% est observée. Cela correspond aux changements successifs de morphologies, d'une part d'une organisation nodulaire de la phase PCL vers une organisation fibrillaire, puis ensuite entre 30% et 40% d'une organisation fibrillaire vers une morphologie totalement co-continue.

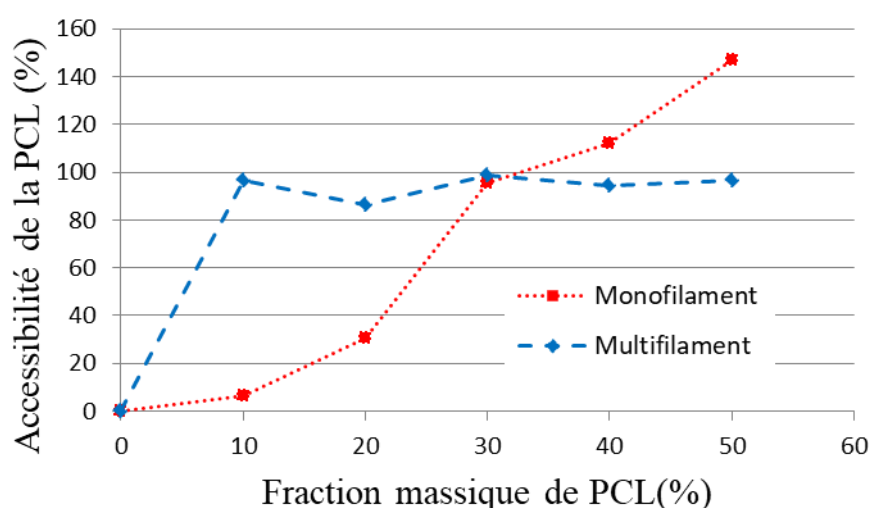


Figure 39 : Evaluation de la co-continuité du système PLA2/PCL4 sous forme de monofilaments et de multifilaments

Ceci est confirmé par les images MEB de la Figure 40, qui représente les coupes transversales de tous les mélanges, et de la Figure 41, qui représente les coupes longitudinales de tous les mélanges. En effet, l'observation des coupes transversales permet de mettre en évidence l'organisation de la PCL sous forme de nodules, mais l'observation des coupes longitudinales permet de voir que ces nodules s'étirent dans le sens du procédé d'extrusion dès 20 % de fraction massique de PCL (Figure 41, image c). Ensuite, à 30 % de PCL, ces nodules sont très étirés et c'est pour ça qu'on parle de morphologie fibrillaire. Enfin, à 40 % de PCL (images e), il devient difficile de distinguer les deux phases, ce qui permet de confirmer la continuité des deux phases. Dans le cas du mélange 50/50 (50 % PLA et 50 % PCL en masse), le résidu est une poudre, l'accessibilité à la phase PCL est bien supérieure à 100% ce qui permet de formuler l'hypothèse que la PCL est la matrice de ce mélange et que les inclusions de PLA sont entraînées avec la matrice PCL dans l'acide acétique.

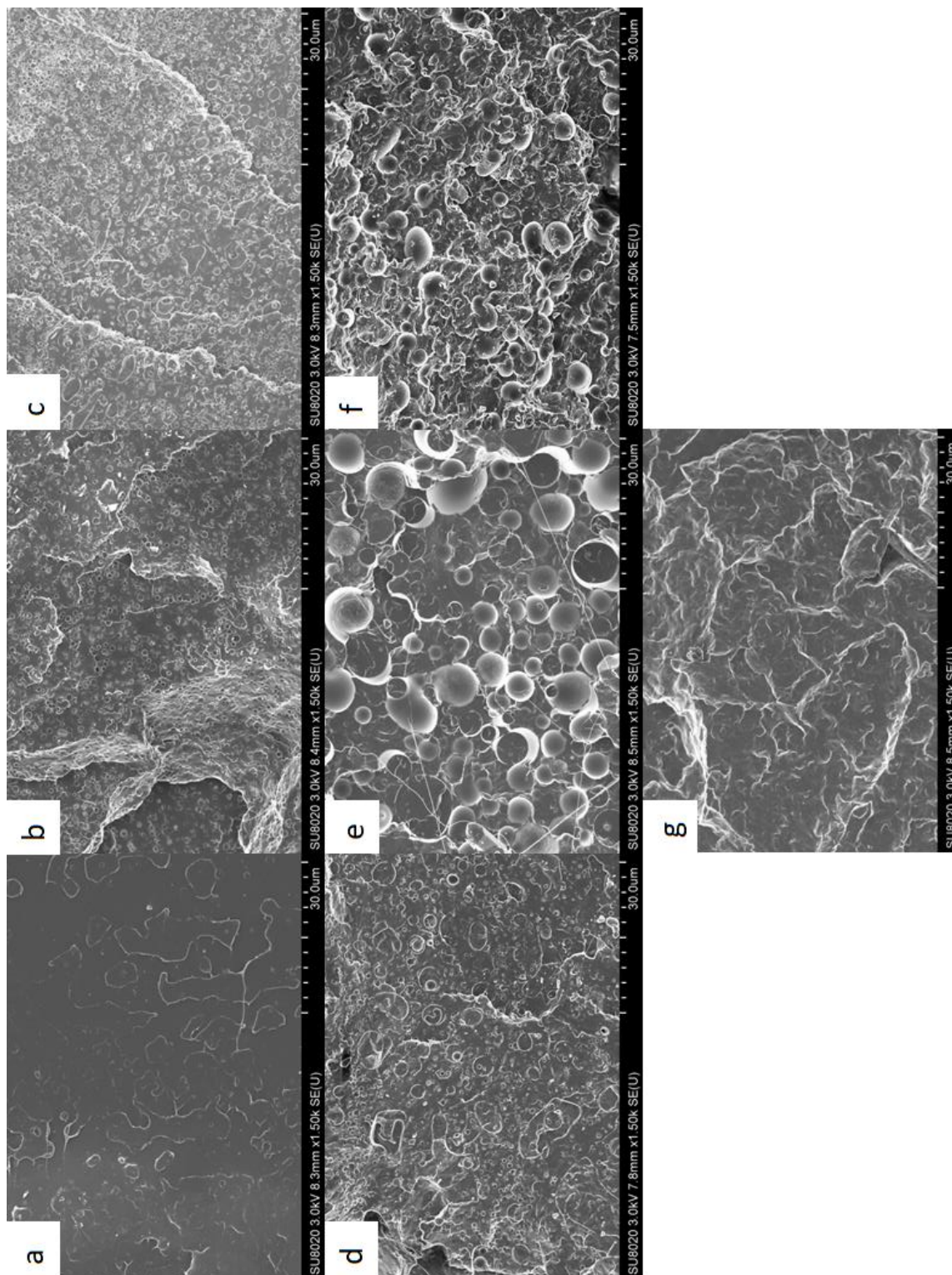


Figure 40 : Analyses MEB en coupe transversale des monofilaments extrudés PLA/PCL pour les fractions massiques a) PLA₁₀₀; b) PLA₉₀/PCL₁₀; c) PLA₈₀/PCL₂₀; d) PLA₇₀/PCL₃₀; e) PLA₆₀/PCL₄₀; f) PLA₅₀/PCL₅₀; g) PCL₁₀₀

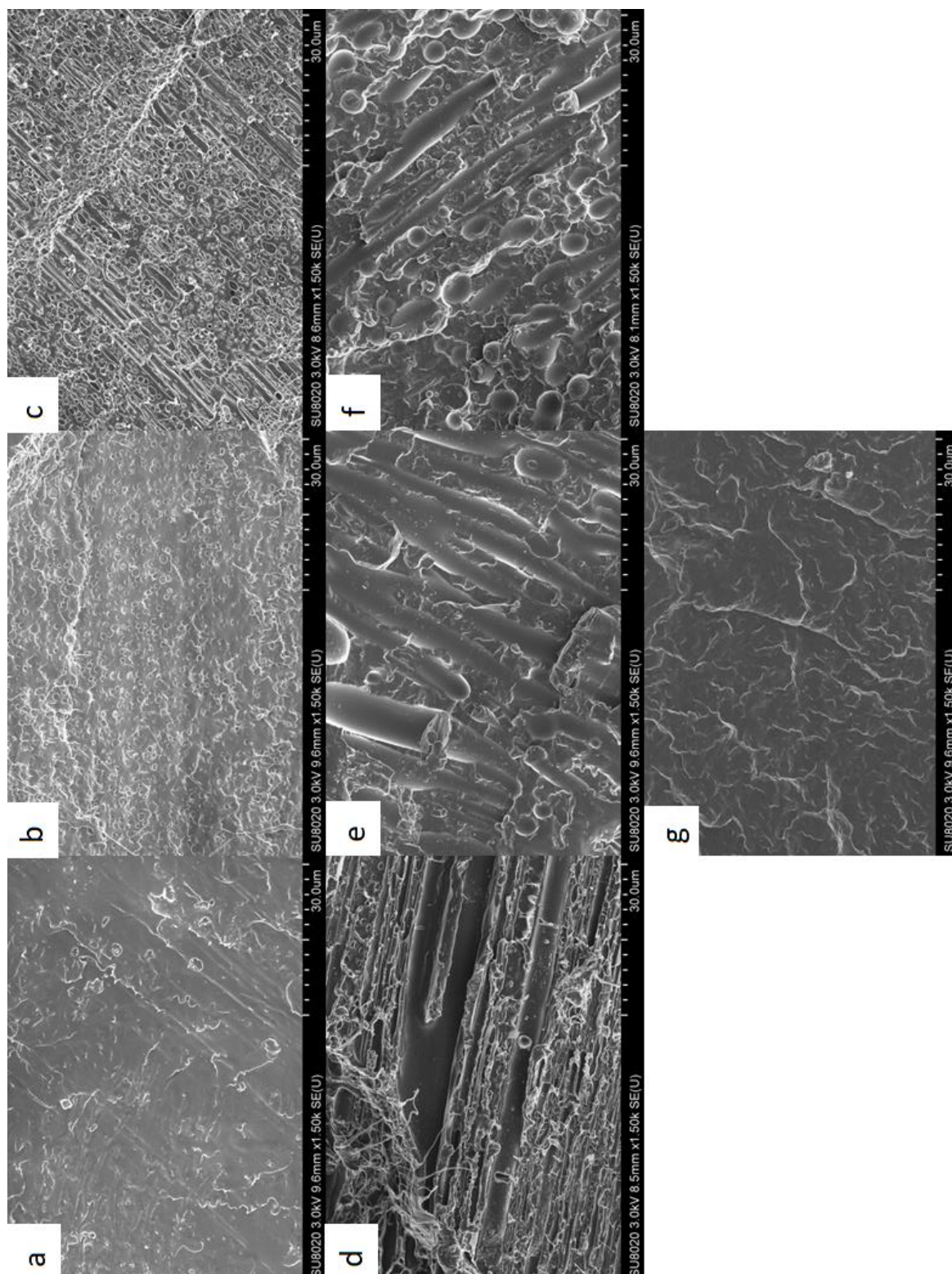


Figure 41 : Analyses MEB en coupe longitudinale des monofilaments extrudés PLA/PCL pour les fractions massiques a) PLA₁₀₀; b) PLA₉₀/PCL₁₀; c) PLA₈₀/PCL₂₀; d) PLA₇₀/PCL₃₀; e) PLA₆₀/PCL₄₀; f) PLA₅₀/PCL₅₀; g) PCL₁₀₀

Les valeurs d'accessibilité de la PCL pour les multifilaments (Figure 42) ont un profil bien différent de celui des monofilaments extrudés. En effet dès l'incorporation de 10% de PCL, et pour tous les autres mélanges, l'accessibilité est proche des 100% ce qui signifie une continuité de la phase PCL dans tous les mélanges. Toutefois, il n'est pas complètement exclu qu'une partie de la PCL ait tendance à se placer à l'extérieur de la fibre pendant le procédé d'extrusion/filage, notamment à cause de sa grande fluidité à la température de mise en oeuvre. L'interface entre la PCL et le PLA semble de bonne qualité, car très peu de cavités ou de décohésions entre les deux phases, quelque soit le mélange considéré, sont observées.

Enfin, les images MEB des filaments extraits de différents multifilaments (Figure 42) ne permettent pas de vérifier l'hypothèse de la co-continuité émise grâce aux résultats de la Figure 39. Néanmoins, les nodules sont particulièrement allongés pour le mélange 50/50 (e), la présence de petits trous dans le mélange 90/10 (b) est à noter mais aussi pour le mélange 70/30 (c). Cela témoigne de la présence de fibrilles de phase PCL dans la matrice PLA, dues à la contrainte élongationnelle lors du filage.

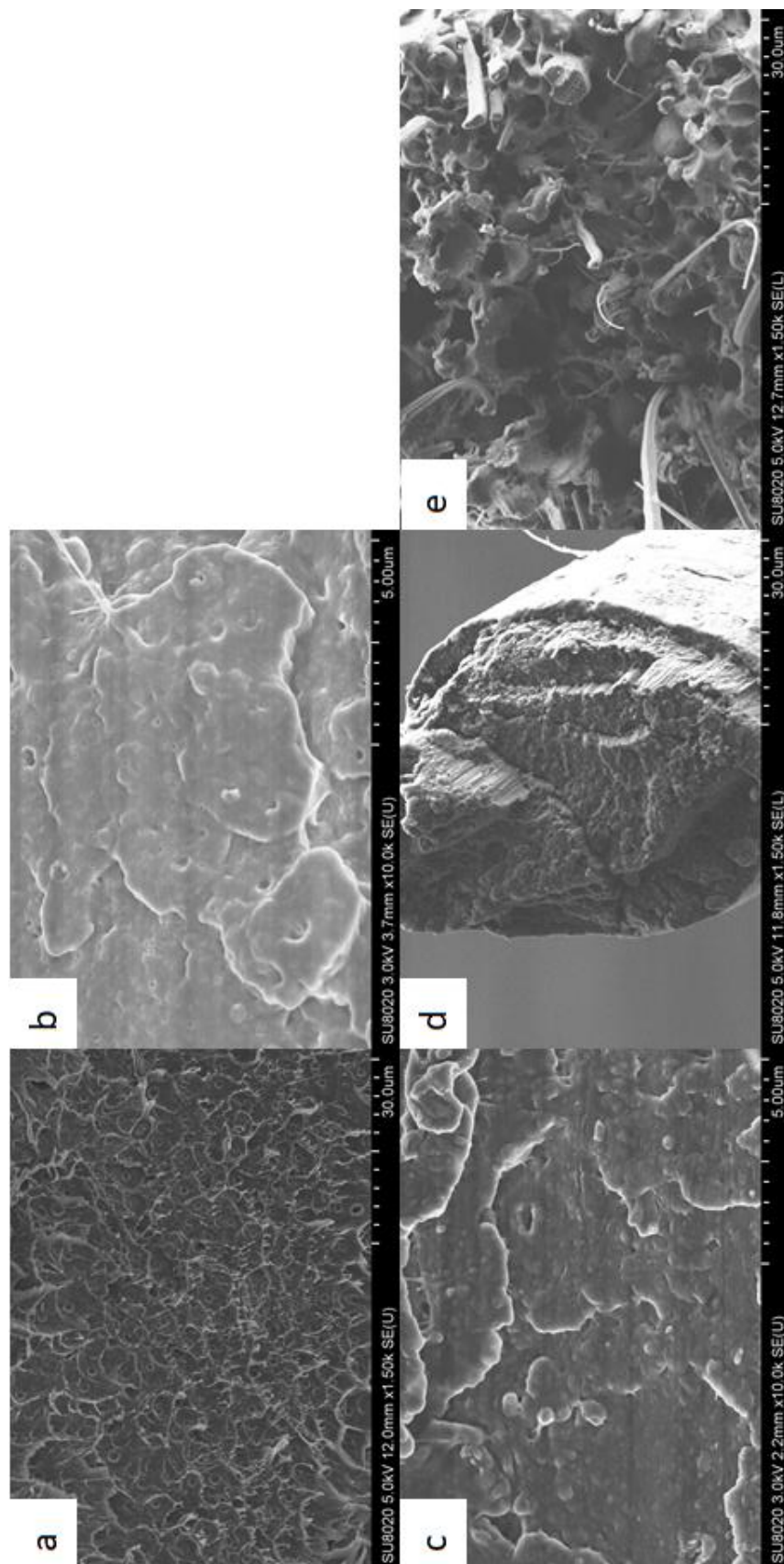


Figure 42 : Analyses MEB en coupe transversale des filaments extraits de multifilaments PLA/PCL pour les fractions massiques a) PLA₁₀₀; b) PLA₉₀/PCL₁₀ c) PLA₇₀/PCL₃₀; d) PLA₆₀/PCL₄₀; e) PLA₅₀/PCL₅₀

II.3.) Propriétés thermiques des monofilaments et multifilaments du mélange PLA/PCL

L'influence de la fraction massique de PCL et l'influence du filage sur les transitions thermiques peuvent être analysées par DSC, et notamment le taux de cristallinité du PLA peut être calculé. La Figure 43 permet de visualiser les thermogrammes des mélanges extrudés en PLA/PCL, il s'agit ici de la première montée en température. Une enthalpie de relaxation, pour le PLA de référence indique une conformation non stable des macromolécules de PLA. Il est difficile de dire si ce phénomène persiste en mélange avec la PCL car le pic de fusion de la PCL se situe dans la même fourchette de températures. En conséquence, la température de transition vitreuse du PLA est difficile à lire également.

Le second pic, exothermique cette fois, est un pic de cristallisation froide. Lorsqu'il correspond en surface au pic de fusion, c'est que le PLA étudié est très peu cristallin, voire amorphe. Ici, l'ajout de PCL fait diminuer la température de cristallisation froide du PLA légèrement pour les mélanges 90/10 et 80/20. Il a été démontré que la PCL avait un rôle d'agent nucléant du PLA par Giacobazzi *et al.*[3] ce qui explique cette diminution.

Finalement, un dernier pic apparaît entre 160 et 175°C, il s'agit du pic de fusion du PLA. Il ne semble pas modifié par l'incorporation de la PCL.

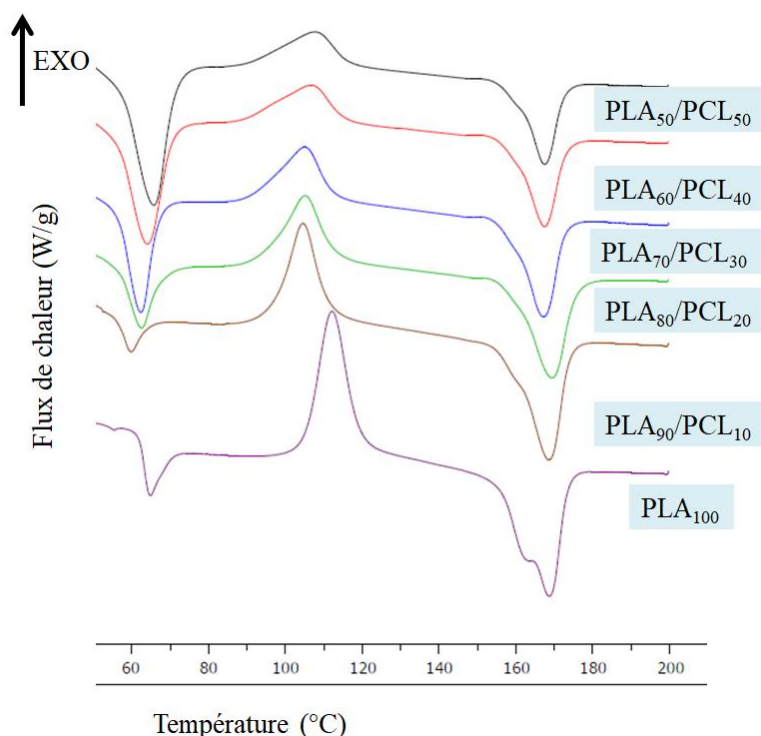


Figure 43 : Courbes DSC de montée en température du PLA et de tous les mélanges PLA/PCL sous forme de monofilaments extrudés

La Figure 44 présente les thermogrammes cette fois-ci pour les multifilaments. La principale différence avec les thermogrammes des monofilaments extrudés se situe au niveau de la température de cristallisation froide qui diminue franchement, que ce soit sa valeur ou son intensité. Comme vu dans le chapitre A (partie II.4.3.a), l'étirage explique cette diminution du pic de cristallisation froide puisqu'il permet d'augmenter le taux de cristallinité dans le matériau. Néanmoins ce pic reste légèrement plus élevé pour le PLA vierge (PLA₁₀₀, extrudé dans les mêmes conditions que tous les mélanges) et pour le mélange 80/20 que pour les autres mélanges.

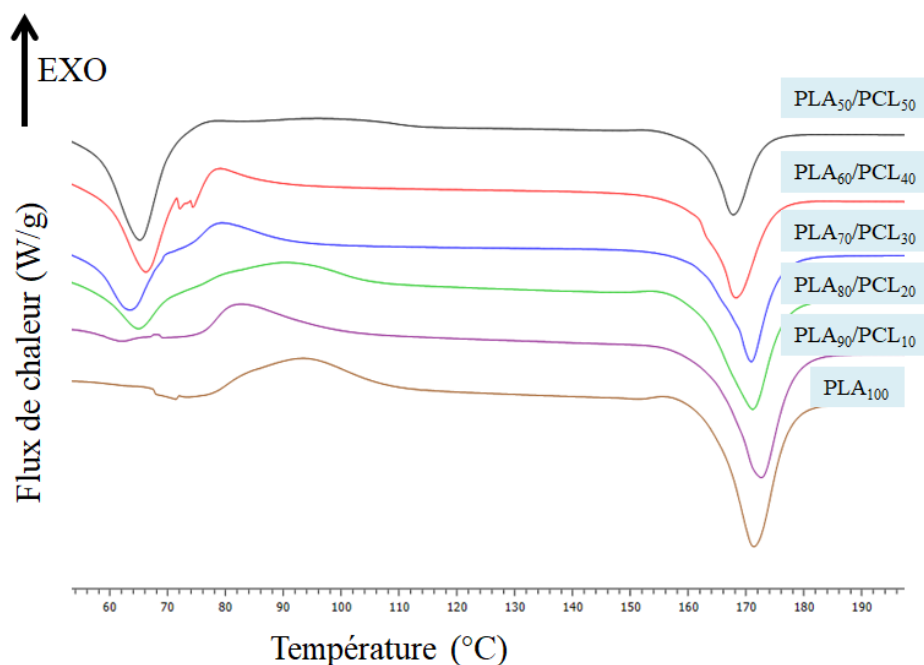


Figure 44 : Courbes DSC de montée en température du PLA2 et de tous les mélanges PLA/PCL sous forme de multifilaments

La Figure 45 représente les températures de cristallisation froide de tous les systèmes, sous forme de monofilaments et de multifilaments. La température de cristallisation froide des multifilaments est d'au moins 105 °C pour tous les monofilaments extrudés alors qu'elle se situe entre 75 et 95 °C pour les multifilaments ce qui montre l'impact du procédé de filage sur cette propriété thermique du PLA.

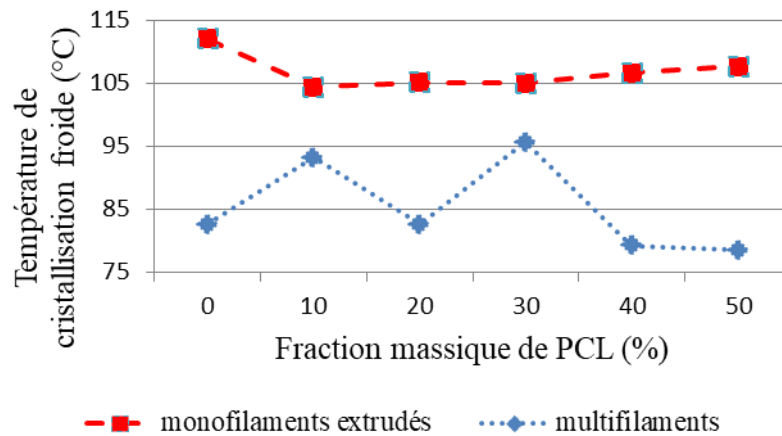


Figure 45 : Températures de cristallisation froide du PLA dans les monofilaments extrudés et multifilaments en fonction de la fraction massique de PCL

La Figure 46 représente les taux de cristallinités de tous les systèmes, calculés grâce à l'équation 2. En premier lieu, le PLA vierge extrudé est presque amorphe et l'incorporation de PCL permet de faire augmenter le taux de cristallinité du PLA. Cela confirme le rôle nucléant de la PCL. En deuxième lieu, le filage en voie fondu a permis l'augmentation du taux de cristallinité du PLA de tous les systèmes.

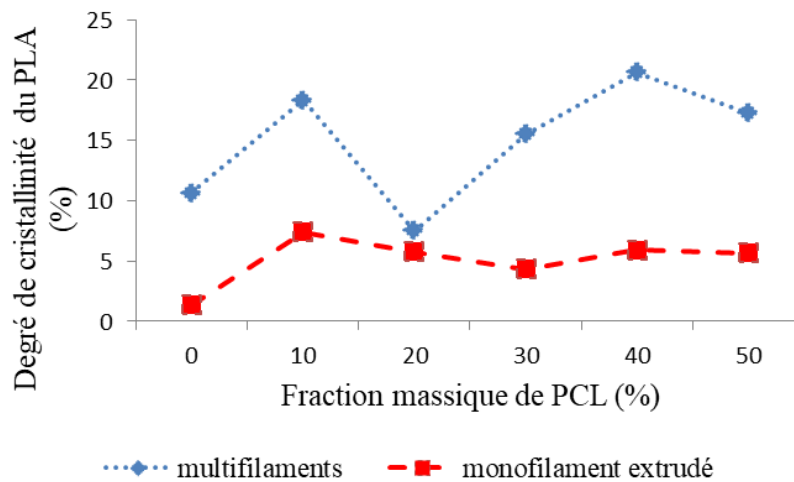


Figure 46 : Taux de cristallinité du PLA des monofilaments extrudés et des multifilaments en fonction de la fraction massique de PCL (%)

Les DSC ont aussi permis de révéler que la température de cristallisation de la PCL varie en fonction de sa fraction massique dans le mélange. La Figure 47 représente les courbes DSC de descente en température des monofilaments extrudés, le pic de cristallisation observé est celui de la PCL. Cette température augmente lorsque la fraction massique de PCL augmente, mais le pic se déplace vers une température plus élevée jusqu'à un maximum de 33 °C.

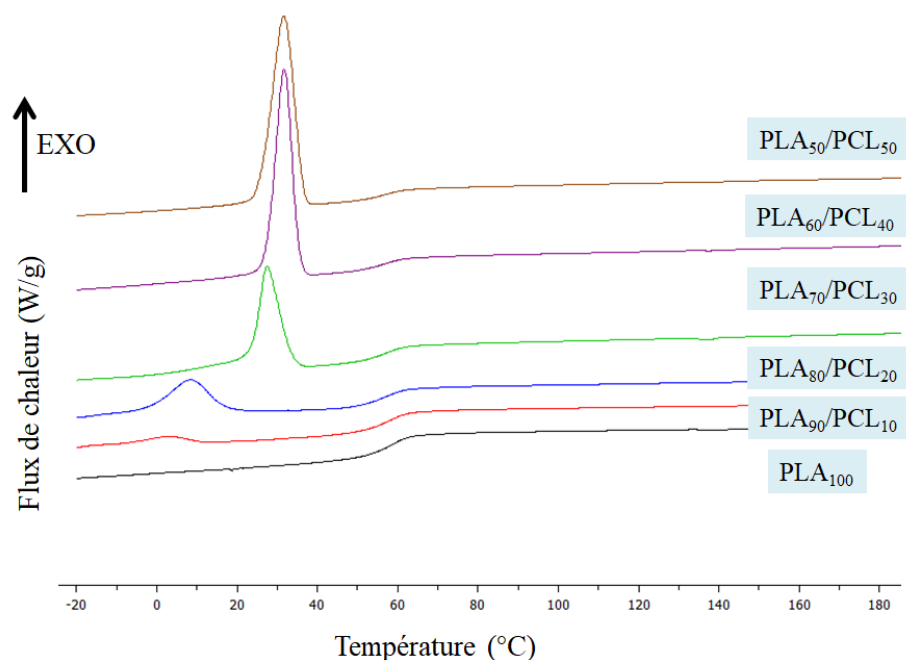


Figure 47 : Courbes DSC de descente en température du PLA et de tous les mélanges PLA/PCL sous forme de monofilaments extrudés

La Figure 48 permet de voir que pour des fractions de PCL très faibles, cette température peut se situer près de 0°C, et même dans des températures négatives dans le cas des multifilaments. Pour des fractions de masse de PCL plus élevées, la température de cristallisation de la PCL tend vers la température de cristallisation de la PCL vierge qui se situe dans notre cas entre 30 et 33°C.

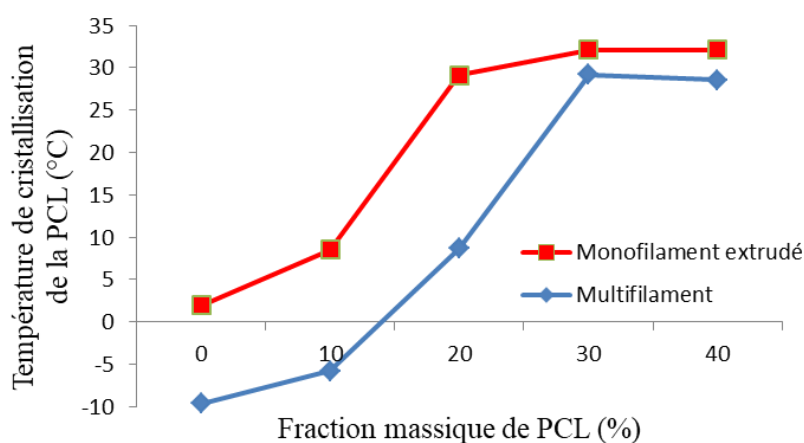


Figure 48 : Températures de cristallisation de la PCL dans les monofilaments extrudés et multifilaments en fonction de la fraction massique de PCL

Cette faible température de cristallisation pour les mélanges à faible teneur en PCL peut expliquer des difficultés lors du filage en voie fondu comme des ruptures du fil pendant l'étirage.

II.4.) Propriétés mécaniques

Un des objectifs principaux de l'étude est de comparer le comportement mécanique du mélange PLA/PCL sous forme de monofilament extrudé avec celui des filaments filés en voie fondu. La même gamme de mélanges est étudiée dans les deux cas.

Usuellement, la résistance à la traction pour un fil ou une fibre est exprimée en cN/Tex. Cependant, afin de comparer les filaments avec le monofilament extrudé, la contrainte maximale en MPa (N/mm^2) est étudiée. Dans le cas du monofilament extrudé, une mesure de section de chaque éprouvette avec un pied à coulisse permet d'obtenir le diamètre des éprouvettes. Dans le cas des filaments, le titre des fibres avant l'essai en traction est mesuré à l'aide d'un vibroscope décrit dans la partie I.3.5.a).

II.4.1.) Propriétés mécaniques de monofilaments en PLA/PCL

La Figure 49 représente les valeurs de contraintes maximales des monofilaments extrudés pour différentes fractions massiques de PCL. La contrainte maximale de la plupart des mélanges est très proche de celle du PLA mise à part celle du mélange 50/50 qui est légèrement plus faible. Les mêmes ordres de grandeur et la même tendance sont observés dans certains travaux comme ceux de Matta *et al.*[4] dans lesquels l'incorporation de PCL dans une matrice PLA ne fait augmenter que légèrement la contrainte maximale : de 31.5 MPa pour le PLA à 40.4 MPa pour un mélange 80/20 par exemple. D'autres travaux montrent que l'incorporation de PCL fait diminuer la contrainte maximale, comme le pointent Tuba *et al.*[5] en attribuant ce résultat à une mauvaise interface entre les deux matériaux. En revanche, quelles que soient les tendances en matière de contrainte maximale, la majorité des chercheurs qui évaluent la résistance au choc s'accordent sur le fait que l'incorporation de PCL augmente grandement l'énergie absorbée lors d'un choc [2][5][6], ce qui est recherché par exemple pour la partie non textile, imprimée en 3D, de la prothèse.

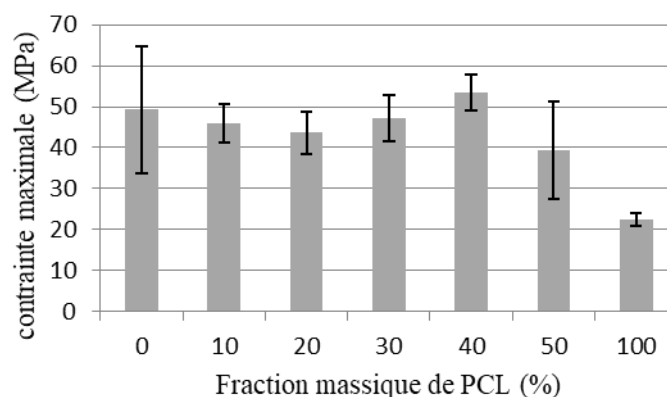


Figure 49 : Contrainte maximale du monofilament extrudé en fonction de la fraction massique de PCL

L'allongement à la rupture est présenté dans la Figure 50. Une augmentation de cette propriété mécanique est observée lorsqu'on incorpore de la PCL mais cette augmentation atteint son maximum pour un mélange contenant 30 % de PCL. L'allongement à la rupture des mélanges contenant 40 et 50 % de PCL est, lui, quasiment nul. Cette tendance est attribuée à l'évolution de la morphologie dans le mélange, en effet tant que la PCL est sous forme de nodules ou de fibrilles, il tend à renforcer le matériau. En particulier, cette température augmente à nouveau légèrement pour les mélanges 60/40 et 50/50 ce qui peut expliquer cette chute de l'allongement. Les résultats varient dans la littérature concernant l'allongement à la rupture du mélange PLA/PCL, parfois à cause des grades de polymères utilisés, parfois à cause de la méthode de mise en œuvre. Cependant, plusieurs auteurs expliquent ce faible allongement pour les mélanges dont la morphologie est co-continue comme Navarro *et al.*[7] qui confirme que l'adhérence entre les deux polymères est amoindrie dans cette morphologie et qu'elle favorise les amorces de rupture. Chen *et al.*[8] rapportent également une diminution de l'allongement à la rupture lorsque la morphologie devient co-continue.

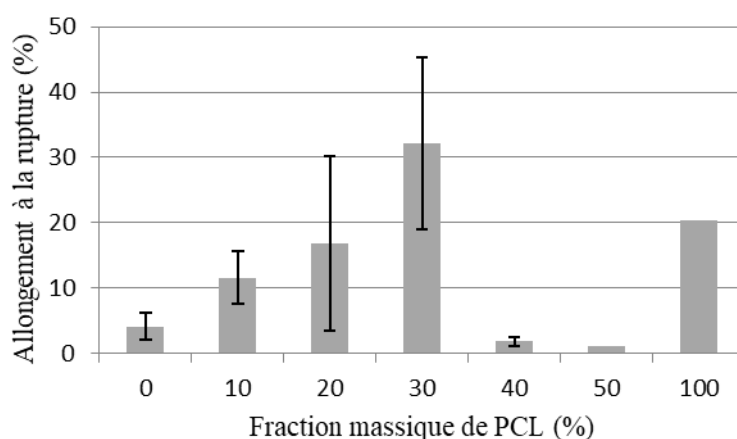


Figure 50 : Allongement à la rupture du monofilament extrudé en fonction de la fraction massique de PCL

Enfin le module d'Young est calculé dans le domaine élastique de tous les matériaux. La Figure 51 représente les moyennes de ces modules pour chaque matériau. Elles sont plus élevées en moyenne que les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature. En effet ici le module du PLA sous forme de monofilament extrudé dépasse largement les valeurs qui sont en général entre 1 et 6 GPa. Cependant ces valeurs varient beaucoup en fonction de la méthode de mise en œuvre, et l'extrusion oriente légèrement le matériau ce qui peut avoir une influence sur le module d'Young. En revanche, la tendance pour les modules d'Young mesurés ici est la même que celle que l'on retrouve systématiquement dans la littérature à savoir une diminution du module lorsque la part de PCL augmente : c'est le cas par exemple dans les travaux de Navarro *et al.* [7].

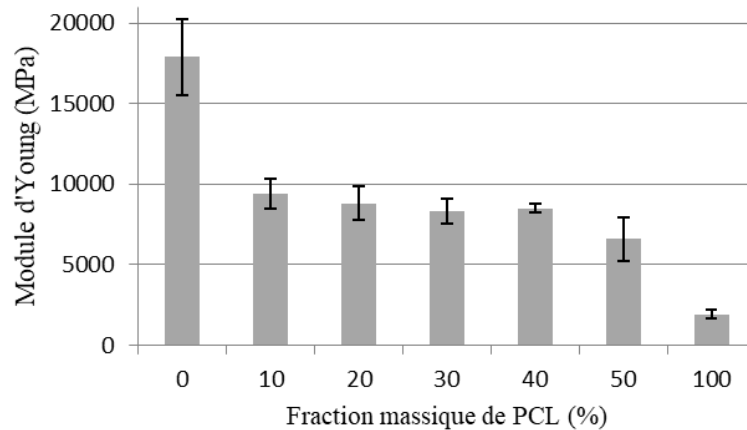


Figure 51 : Module d'Young du monofilament extrudé en fonction de la fraction massique de PCL

II.4.2.) Propriétés mécaniques de multifilaments en PLA/PCL

La Figure 52 représente les contraintes maximales des filaments filés en voie fondu en fonction de la fraction de PCL. Une meilleure contrainte maximale pour tous les filaments filés est observée par rapport aux monofilaments extrudés des mêmes compositions (Figure 49). C'est une conséquence du procédé de filage qui applique une contrainte élongationnelle sur le polymère pendant la mise en œuvre et tend à paralléliser et à orienter les macromolécules dans le sens de l'axe du fil. Néanmoins, le filament du mélange contenant 50 % de PCL a une très mauvaise contrainte maximale, environ égale à celle obtenue pour le monofilament extrudé de la même composition. Une raison évoquée précédemment est l'interface de mauvaise qualité en particulier dans les mélanges co-continus. Puis, dans des proportions contenues entre 10 et 30 %, la PCL a tendance à renforcer le PLA. En effet, la contrainte est plus élevée pour les mélanges issus des morphologies nodulaires et fibrillaires.

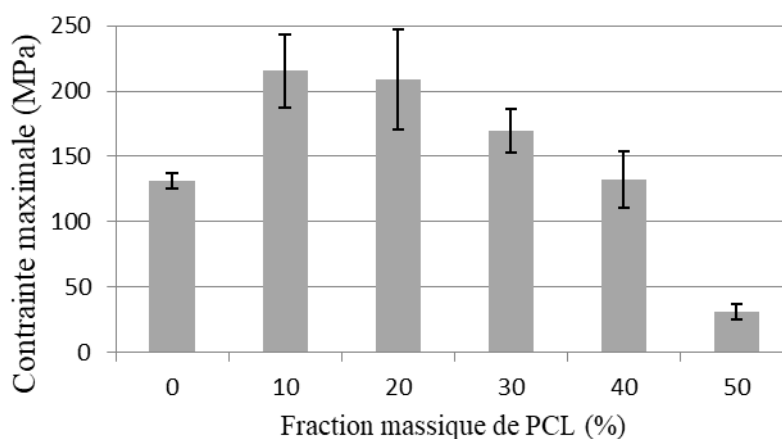


Figure 52 : Contrainte maximale du filament en fonction de la fraction massique de PCL

L'allongement à la rupture en fonction de la fraction massique de PCL est représenté dans la Figure 53. Le filage augmente largement l'allongement du matériau si l'on se réfère à la Figure 50 pour chaque matériau. C'est le cas en particulier du PLA vierge, qui passe d'un

allongement à la rupture d'environ 5 %, sous forme de monofilament extrudé, à un allongement à la rupture d'environ 200 % sous forme de filament filé. Les mélanges contenant 10 % à 40 % de PCL voient également leur allongement à la rupture augmenter mais rien ne permet de les discriminer les uns par rapport aux autres avec les différents paramètres de filage utilisés. Finalement, les filaments contenant 50 % de PCL ont un très faible allongement à la rupture. La PCL est un matériau ductile dont l'allongement peut atteindre des valeurs allant jusqu'à plus de 800 % [9]. Dans un mélange où il est en phase minoritaire, il permet l'augmentation du taux de cristallinité du PLA, donc l'allongement à la rupture n'augmente pas, c'est le PLA qui reprend le plus important de la contrainte. Dans le cas du mélange contenant 50 % de PCL, l'hypothèse la plus probable est que les inclusions volumineuses de chaque polymère ont une faible adhérence les unes aux autres comme expliqué par Navarro-Baena *et al.*[7].

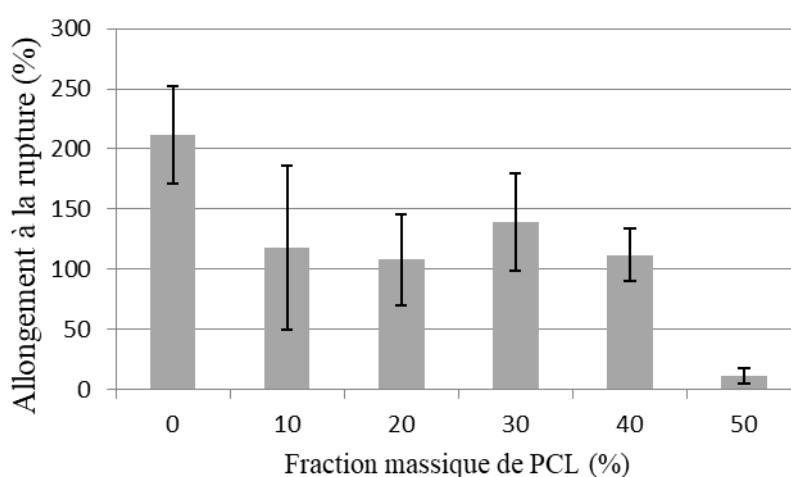


Figure 53 : Allongement à la rupture du filament en fonction de la fraction massique de PCL

Finalement, le module d'Young des filaments en fonction de la fraction massique de PCL est représenté sur la Figure 54. Aucune tendance en fonction de la quantité de PCL dans le mélange est observée. Cependant, le mélange co-continu PLA₆₀/PCL₄₀ présente un module d'Young légèrement inférieur aux mélanges à faible teneur en PCL. Enfin le mélange contenant 50 % de PCL présente un module d'Young autour de 1300 MPa, bien inférieur à tous les autres. Cela marque clairement l'inversion de phase majoritaire. Les travaux de Matta *et al.* [4] mettent en évidence les mêmes tendances avec des modules très proches pour le PLA vierge et un mélange avec 20 % de PCL, puis une chute très franche pour les mélanges contenant 40 et 50 % de PCL. D'autres travaux comme ceux de Tsuji *et al.* ou encore ceux de Navarro-Baena *et al.* mettent en évidence une diminution régulière du module d'Young en fonction de la quantité croissante de PCL introduite [7,10].

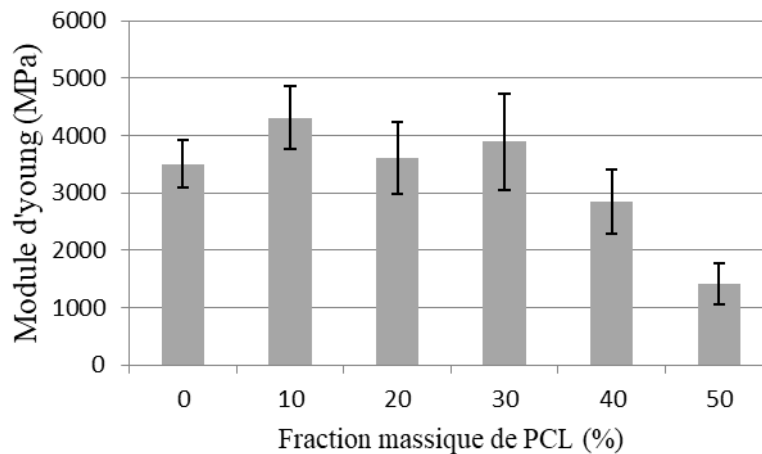


Figure 54 : Module d'Young du filament en fonction de la fraction massique de PCL

III) Etude du vieillissement hydrolytique du mélange PLA/PCL sous forme de monofilaments extrudés et de filaments filés en voie fondu

Dans cette partie, des monofilaments extrudés et des filaments filés en voie fondu ont été soumis à une dégradation de 35 jours avec des prélèvements toutes les semaines pendant 35 jours. A chaque prélèvement, les propriétés physiques, mécaniques et thermiques ont été suivies dans le but d'étudier et l'influence de la PCL sur la dégradation du PLA, et l'influence du procédé de filage sur la dégradation du mélange par rapport à des matériaux extrudés.

III.1.) Propriétés physiques

III.1.1.) Propriétés physiques du monofilament extrudé au cours de la dégradation

III.1.1.a) Gonflement et perte de masse du monofilament extrudé

Le gonflement et la perte de masse des monofilaments extrudés ont été suivis pendant toute la durée de la campagne de dégradation, néanmoins la Figure 55 ne présente que les résultats mesurés pour les monofilaments extrudés lors du dernier prélèvement de cette étude : c'est-à-dire au bout de 35 jours de dégradation. En effet, la mesure à chaque prélèvement aurait forcé à un arrêt de la dégradation, puis à une reprise tout en sachant que le matériau aura été exposé au moins 24 h à l'air libre, donc à des bactéries.

Un gonflement systématiquement plus important que la masse sèche est mesuré, ce qui est naturel puisque le séchage permet d'évacuer une partie de l'eau. Ce gonflement est supérieur à la masse de départ dans le cas du PLA vierge et des mélanges contenant 10 et 20 % de PCL. Une très faible perte de masse est observée pour le PLA vierge et pour les mélanges à faible taux de PCL (de 10 à 30 %). En ce qui concerne les mélanges à plus forte teneur en PCL, dont la morphologie est co-continue, la perte de masse s'accroît, cela est lié

au mode de dégradation du PLA décrit dans le chapitre A. Le PLA absorbe l'eau en particulier dans les zones amorphes et les coupures hydrolytiques des macromolécules de PLA s'opèrent un peu partout dans le matériau, aussi bien à cœur qu'en surface, ce qui conduit à une dégradation assez homogène du PLA vierge en particulier. Ces coupures hydrolytiques ne favorisant pas spécialement la surface, l'évacuation des produits de dégradation est très lente, sinon quasiment nulle jusqu'à un état de dégradation très avancé. La PCL se dégrade par scission des groupes esters situés aux extrémités des macromolécules. Ceci facilite l'évacuation des produits de dégradation. Ainsi, au bout de 35 jours, le mélange contenant 30 % de PCL a perdu un peu moins de 0,5 % de sa masse initiale alors qu'on constate une perte de masse de plus de 1% pour la PCL vierge et de 2 % pour le mélange contenant 50 % de PLA. Ces résultats sont renforcés par le travail détaillé de Navarro-Baena *et al.*[7] en la matière. En effet, ils obtiennent une perte de masse plus conséquente pour la PCL (2,6 % en 20 semaines) que pour le PLA pour laquelle elle est inexistante. Les mélanges à faible teneur en PCL ont une diminution de masse molaire très légère. Autre résultat très similaire à notre travail, c'est le mélange 50/50 qui accuse la plus grande perte de masse au bout de 20 semaines, devant la PCL.

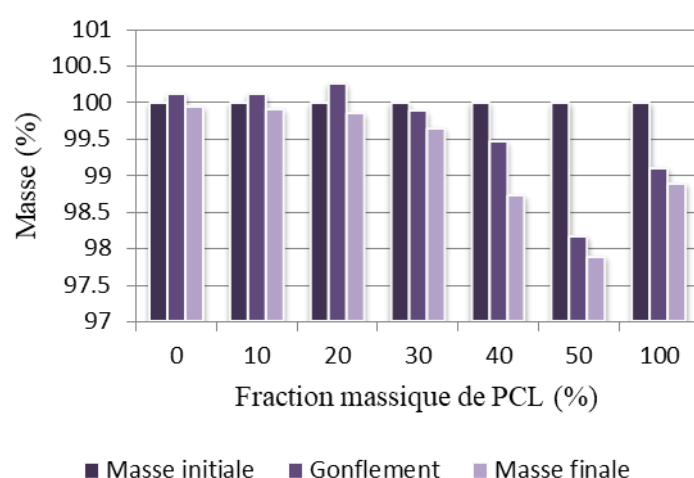


Figure 55 : Masse initiale, gonflement et masse finale du monofilament extrudé à 35 jours de dégradation (50°C, 80 HR%) en fonction de la fraction massique de PCL

III.1.1.b) Dégradation de l'interface entre le PLA2 et la PCL4

Le suivi de la morphologie en fonction du temps est réalisé à l'aide du MEB. Une illustration est proposée en Figure 56. Initialement, dans le cas du mélange 80/20, la microstructure est caractérisée par des inclusions sphériques de PCL dans le PLA. Parfois ces inclusions sont légèrement étirées via les contraintes élongationnelles dans le sens de production et en fonction de la quantité de PCL pendant le procédé d'extrusion (Figure 40 et Figure 41). La cohésion est bonne, puis comme illustré sur la Figure 56, il y a une décohésion qui s'opère au cours de la dégradation pour une grande partie des inclusions avec la matrice, c'est-à-dire qu'un espace entre les inclusions de PCL et la matrice PLA apparaît. Même si la préparation de l'échantillon peut parfois faciliter cette décohésion, cela n'a pas été observé sur les échantillons observés par MEB avant la dégradation (Figure 40)

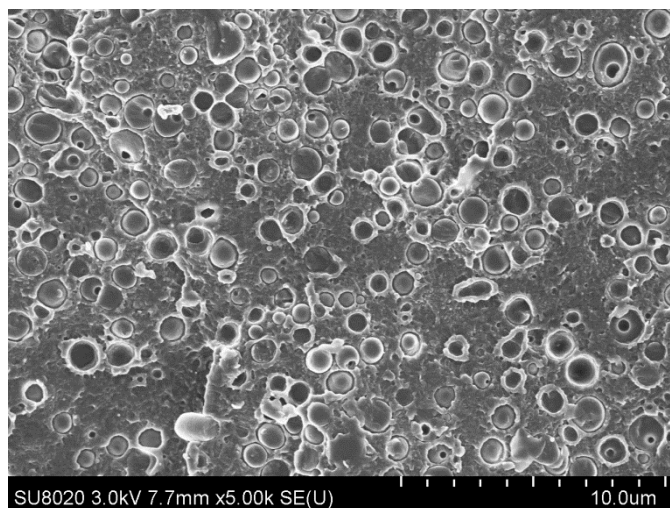


Figure 56 : Photographie MEB d'une coupe transversale du monofilament extrudé PLA2/PCL4 contenant 20 % de PCL après 35 jours de dégradation accélérée

III.1.1.c) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité du monofilament extrudé

La dégradation des monofilaments extrudés est suivie par GPC. Une manière de visualiser les différents modes de dégradation est de s'appuyer sur les courbes des temps d'élution des différents matériaux. Sur la Figure 57, la courbe des temps d'élution pour chaque matériau à $t=0$, puis au bout de 35 jours est présentée. Il est important de noter en préambule qu'il n'y a qu'un seul pic alors qu'il y a deux polymères différents, c'est une question à la fois de motif de répétition et de masse molaire des différents polymères. Si, par exemple, la PCL avait eu une masse molaire différente, il y aurait 2 pics différents. L'augmentation des temps d'élution traduit la diminution des masses molaires dues à la dégradation par scission des macromolécules. Le temps d'élution a augmenté pour tous les matériaux. Cependant, il a augmenté beaucoup pour les mélanges majoritairement constitués de PLA ainsi que le PLA vierge alors qu'il a augmenté très faiblement dans le cas de la PCL et des mélanges 50/50 et 60/40. Une autre information est l'étalement de ces temps d'élutions qui traduit l'augmentation de la polydispersité. Cet étalement se voit en particulier pour les mélanges 80/20 et 90/10. En effet, cet étalement est environ de 3 secondes au début de la dégradation et dépasse 4 secondes au bout de 35 jours. La dégradation est donc inhomogène pour ces deux mélanges.

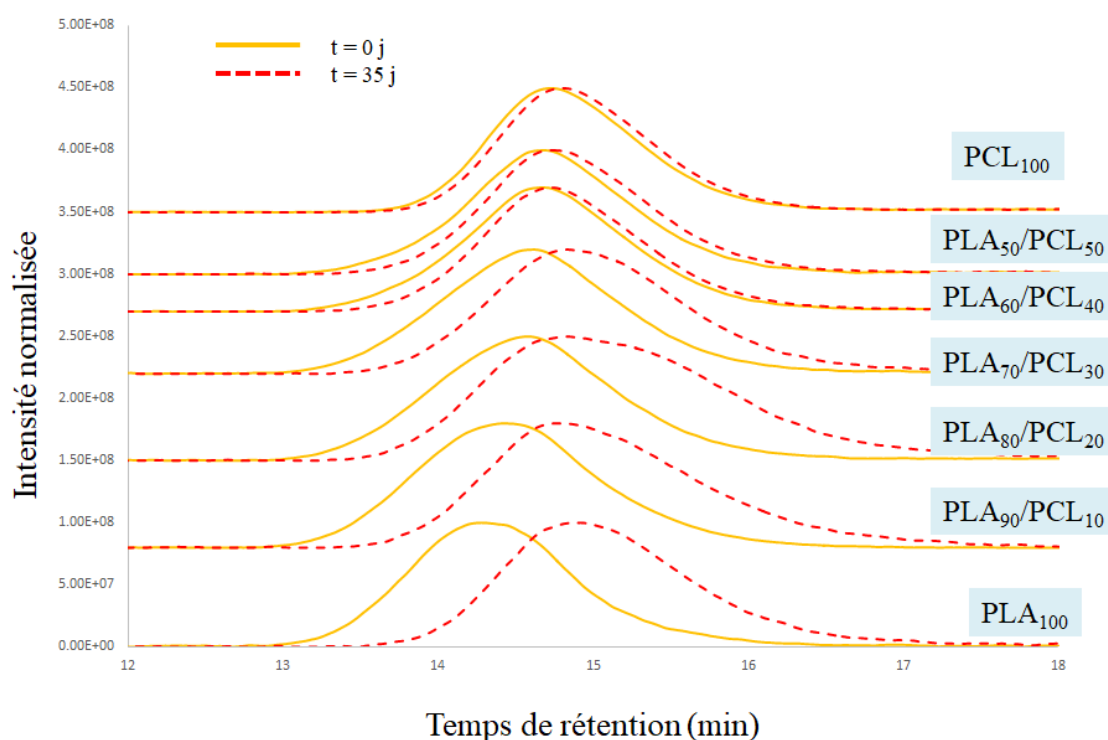


Figure 57 : Profils SEC des les monofilaments extrudés

L'évolution des masses molaires en fonction de la composition du monofilament et du temps sont représentées sur la Figure 58. Ces masses molaires sont celles du mélange PLA/PCL et pas seulement celles du PLA. Une diminution plus rapide de la masse molaire est observée dans le PLA vierge et les mélanges contenant peu de PCL. Cela permet d'avoir la confirmation que la diminution de la masse molaire est bien liée à la dégradation plus rapide du PLA.

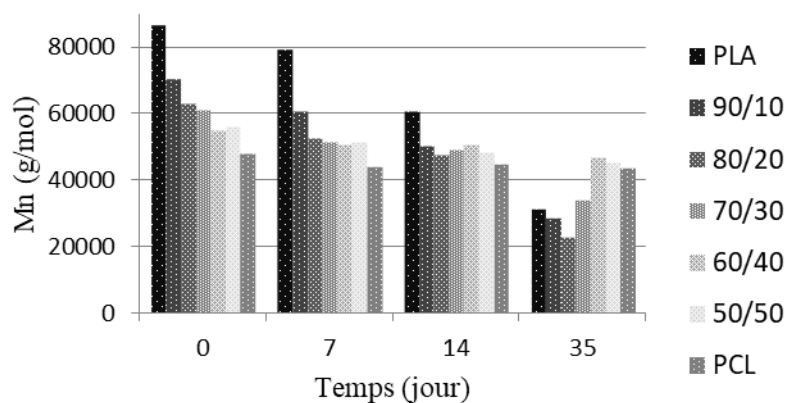


Figure 58 : Masse molaire du monofilament extrudé en fonction du temps et de la fraction massique de PCL

Enfin pour compléter l'analyse des courbes des temps d'élution, les polydispersités au cours du temps sont représentées sur la Figure 59. La polydispersité des mélanges 80/20 et 90/10 n'augmente qu'entre le 14^e et le 35^e jour. Si l'on se réfère toujours aux travaux de Navarro-Baena *et al.* [7], la polydispersité diminue entre la 8^e et la 12^e semaine de dégradation, indiquant que cette inhomogénéité de la dégradation est temporaire. Cela peut s'expliquer par les nombreuses parties amorphes qui sont dégradées rapidement au début. Ce point est abordé dans la partie III.1.3.) sur l'évolution de la cristallinité du PLA au cours de la dégradation.

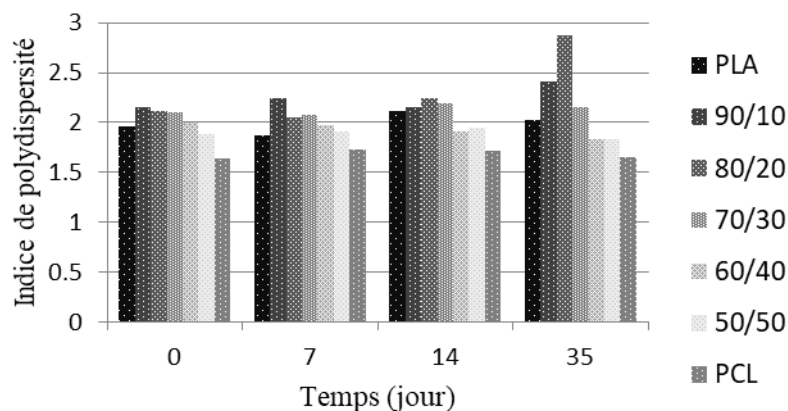


Figure 59 : Indice de polydispersité du monofilament extrudé en fonction du temps et de la fraction massique de PCL

III.1.2.) Propriétés physiques du multifilament au cours de la dégradation

III.1.2.a) Gonflement et perte de masse du multifilament au cours de la dégradation

Le gonflement et la perte de masse des multifilaments sont mesurés au bout de 35 jours de dégradation, comme pour les monofilaments extrudés. Les résultats sont représentés sur la Figure 60. On observe un gonflement beaucoup plus élevé pour les multifilaments que pour les monofilaments extrudés (voir Figure 55). Il est très probable que malgré l'efficacité du papier absorbant utilisé avant les mesures de gonflement, il reste de l'eau entre les filaments à cause de la capillarité ou simplement parce que l'eau est plus difficilement accessible dans un multifilament de 80 filaments que sur un unique monofilament extrudé. Un autre facteur qui pourrait expliquer ce gonflement élevé est la surface spécifique du filament filé beaucoup plus élevée que la surface spécifique d'un monofilament extrudé. Cela pourrait avoir pour conséquence une pénétration plus rapide et complète de l'eau dans le matériau. Néanmoins cette hypothèse est contrebalancée par les résultats de dégradation de ces filaments filés. L'explication la plus plausible reste la capillarité du multifilament.

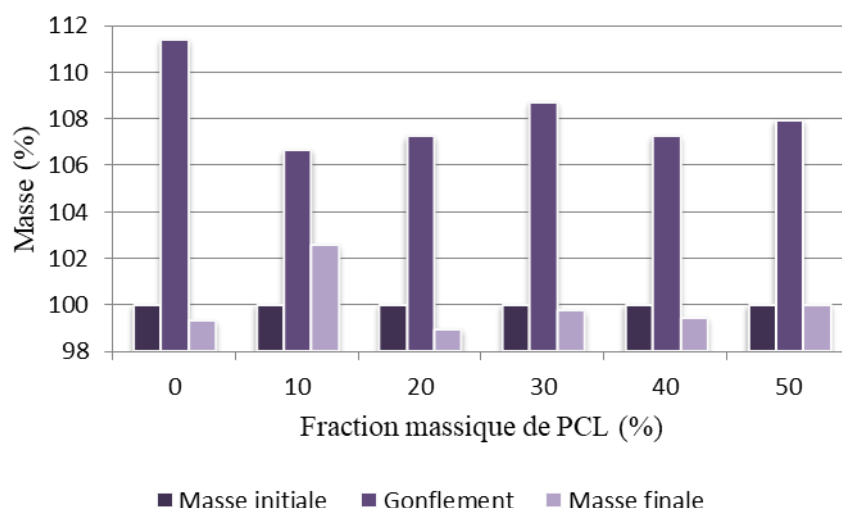


Figure 60 : Masse initiale, gonflement et masse finale des multifilaments à 35 jours de dégradation (50°C, 80 HR%) en fonction de la fraction massique de PCL

Les pertes de masse sont quant à elles très limitées : 1 % au maximum pour le mélange 80/20. On n'observe pas de tendance explicable ou présente dans la littérature. Une augmentation de la masse du mélange 90/10 est relevée ce qui est impossible à moins que le surplus d'eau n'ait pas été évacué lors du séchage et du conditionnement.

III.1.2.b) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité du multifilament

Les courbes représentant les temps d'élution des macromolécules pour les multifilaments sont représentées sur la Figure 61. Les mêmes comportements sont observés que pour la dégradation des monofilaments extrudés : les temps d'élutions augmentent pendant la dégradation, et on observe un étalement de la courbe pour les mélanges 80/20 et 90/10 ce qui traduit l'inhomogénéité de la dégradation.

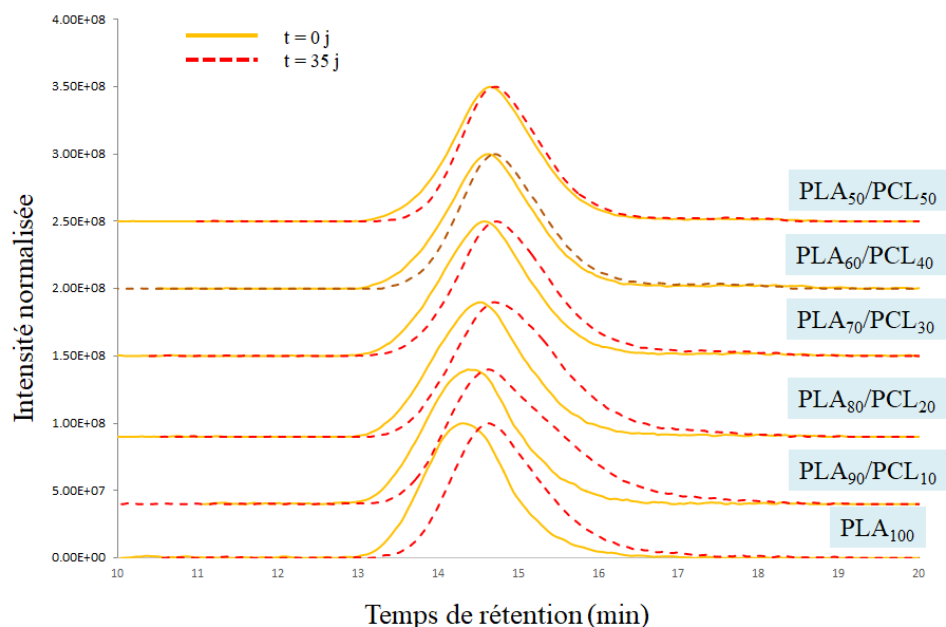


Figure 61 : Profils SEC de tous les multifilaments

Le détail de l'évolution des masses molaires illustre (Figure 62) la même tendance que pour les monofilaments extrudés. Cependant, les masses molaires des multifilaments diminuent toutes moins que celles des monofilaments dans l'absolu. Un exemple représentatif de ce phénomène est le mélange 80/20. Sous forme de monofilament extrudé, ce mélange atteint une masse molaire légèrement supérieure à 20 000 g/mol à 35 jours alors que sous forme de multifilaments, elle se situe aux alentours de 35 000 g/mol au même moment. De manière générale, cela montre que le procédé de filage en voie fondu permet un ralentissement de la dégradation du matériau. Les taux de cristallinité des monofilaments extrudés sont plus faibles que celles des multifilaments, cela ralentit la dégradation sans l'empêcher de se faire de manière assez homogène.

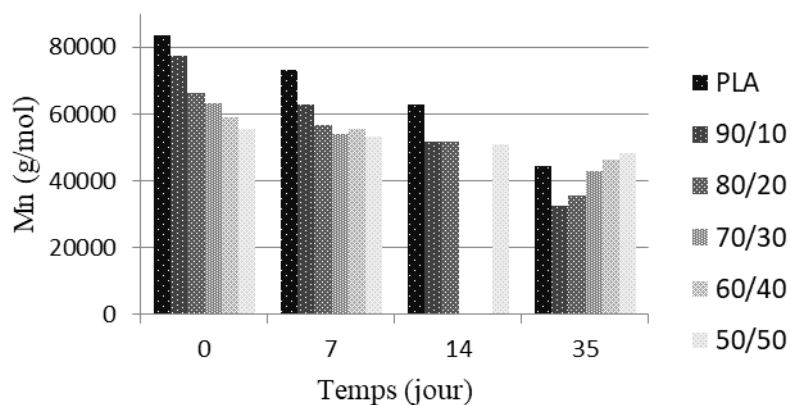


Figure 62 : Masse molaire du multifilament en fonction du temps et de la fraction massique de PCL

Les polydispersités pour les multifilaments sont représentées sur la Figure 63, on y retrouve les mêmes tendances que pour les monofilaments. Cependant ce n'est pas le mélange 80/20 qui a la plus grande polydispersité mais le mélange 90/10. Il est difficile d'expliquer cette différence en finesse autrement qu'en se référant à la morphologie. Le filage permettant de modifier fondamentalement la morphologie du mélange (vu à la Figure 39) en étirant le polymère, la répartition de la PCL dans la matrice PLA change et une plus grande part de la matrice PLA est en contact avec la PCL ce qui favorise l'inhomogénéité de la dégradation de ce mélange.

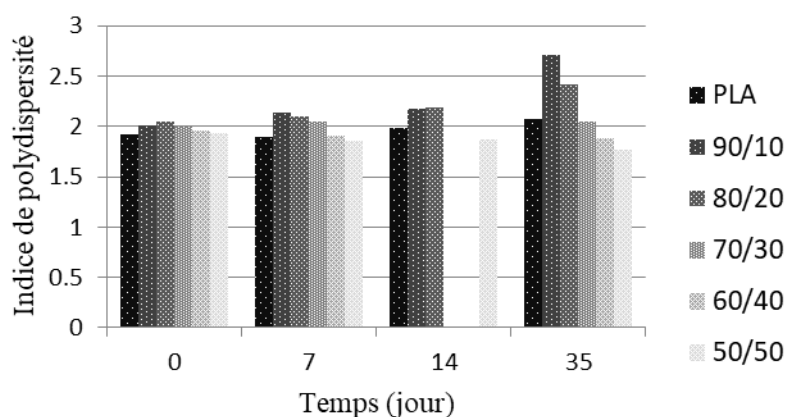


Figure 63 : Indice de polydispersité du multifilament en fonction du temps et de la fraction massique de PCL

III.1.3.) Taux de cristallinité du PLA

Les taux de cristallinité du PLA des monofilaments extrudés et des multifilaments sont donnés en fonction du temps et de la fraction massique de PCL respectivement dans la Figure 64 et la Figure 65.

Sur la Figure 64, les taux de cristallinité initiaux sont très bas et augmentent le plus entre le 14^e et le 35^e jour. C'est aussi l'intervalle de temps dans lequel la polydispersité a le plus augmenté également pour les mélanges contenant 10 et 20 % de PCL. Il existe un lien entre les deux données : en effet pendant la dégradation, les macromolécules sont raccourcies par les scissions hydrolytiques ce qui entraîne une augmentation de la mobilité des macromolécules, donc leur réorganisation sous forme de cristaux. En conséquence, le taux de cristallinité augmente. Ce phénomène est décrit et vérifié par de nombreux travaux dans la littérature, mais en particulier ceux de Tsuji *et al.* [11] dans lesquels il démontre que le taux de cristallinité a un effet sur la cinétique de dégradation en la ralentissant.

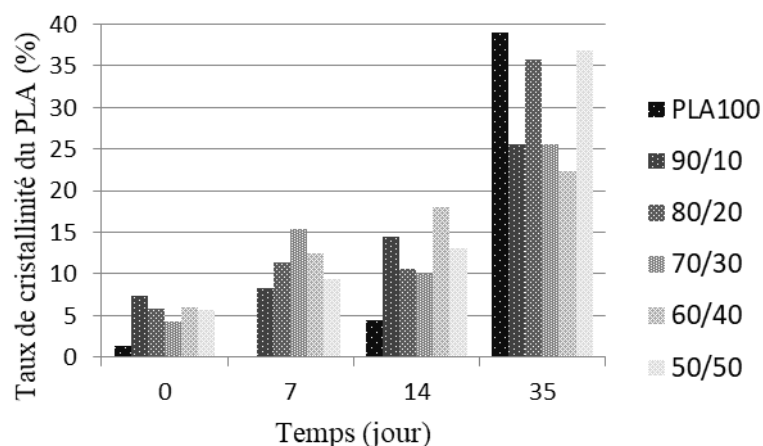


Figure 64 : Taux de cristallinité du PLA dans les monofilaments extrudés au cours de la dégradation accélérée

Les taux de cristallinité des différents multifilaments sont plus élevés au début de l'expérience, en particulier à cause du filage. En conséquence, une augmentation aussi impressionnante de ces taux par rapport à ceux des monofilaments extrudés n'est pas observée. Entre le 14^e et le 35^e jour, cette augmentation est même limitée, en particulier pour les mélanges 70/30, 60/40 et 50/50. Cette différence entre les monofilaments extrudés et les multifilaments explique en grande partie que les masses molaires des monofilaments aient chuté plus rapidement.

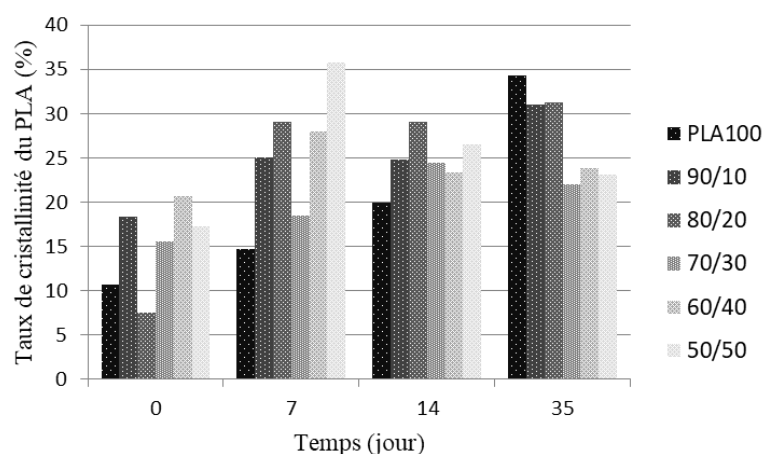


Figure 65 : Taux de cristallinité du PLA dans les multifilaments au cours de la dégradation accélérée

III.2.) Suivi des propriétés mécaniques

III.2.1.) Propriétés mécaniques du monofilament extrudé au cours de la dégradation

Les propriétés mécaniques étudiées pour les monofilaments extrudés sont la contrainte maximale (Figure 66), l'allongement à la rupture (Figure 67) et le module d'Young (Figure 68).

Tout d'abord, les contraintes à la rupture des mélanges contenant 10, 20 et 30 % de PCL, mais aussi celle du PLA vierge restent constantes au cours de la dégradation. Seuls les mélanges 60/40 et 50/50 voient cette propriété chuter jusqu'à atteindre la contrainte maximale de la PCL vierge.

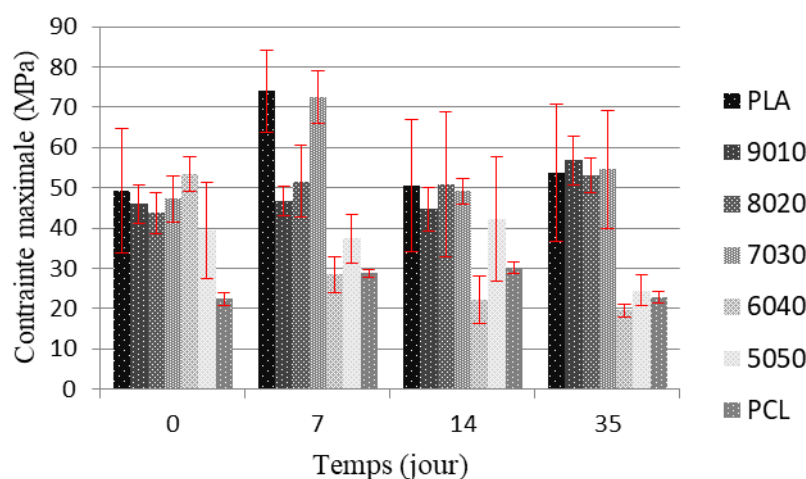


Figure 66 : Contrainte maximale du monofilament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

Cependant, une diminution conséquente de l'allongement à la rupture est observée pour tous les mélanges mis à part la PCL vierge, ce qui témoigne de la diminution de la masse molaire. La morphologie a aussi un rôle qui peut expliquer notamment la chute de contrainte pour les mélanges 60/40 et 50/50. C'est en tout cas l'explication de Broz *et al.*[12]. Un élément vient appuyer cette hypothèse, c'est la diminution de la température de cristallisation froide lors de l'incorporation de PCL qui témoigne de l'augmentation du taux de cristallinité du PLA pour les mélanges avec peu de PCL, sujet déjà évoqué précédemment dans le paragraphe III.2.2.).

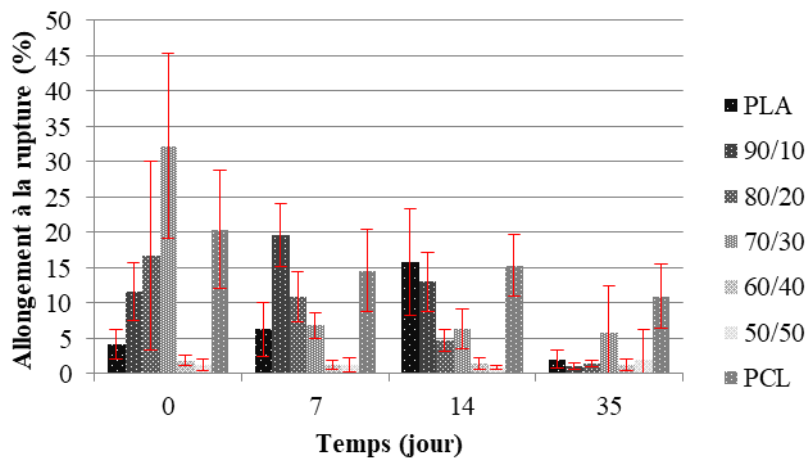


Figure 67 : Allongement à la rupture du monofilament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

Finalement, il n'y a pas d'évolution significative des modules d'Young des différents matériaux au cours du temps à part pour le mélange 60/40. C'est une évolution difficile à décrire car elle met en jeu le rôle de la masse molaire, du taux de cristallinité, et du motif de répétition du polymère ou mélange de polymères. Deux effets se contrebalancent, d'une part l'augmentation du taux de cristallinité, d'autre part la diminution de la masse molaire. Cela peut expliquer qu'il n'y ait pas d'évolution brutale de cette propriété.

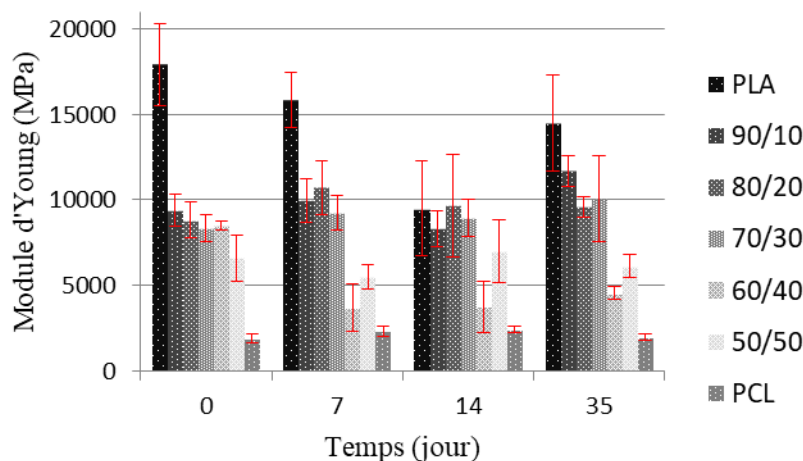


Figure 68 : Module d'Young du monofilament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

III.2.2.) Propriétés mécaniques du multifilament

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des divers filaments filés en voie fondu, la finesse de chaque filament est mesurée à l'aide du Vibroskope. L'évolution du diamètre des filaments est plus éclairante que la simple mesure de gonflement préalablement réalisée. Sur la Figure 69, qui représente l'évolution de la finesse en fonction de la fraction massique de PCL et du temps, une forte diminution de la finesse des filaments de PLA vierge est observée. Les autres filaments voient leur finesse diminuer aussi dans un premier temps. Puis après au

35^e jour, on constate que la finesse augmente à nouveau. On peut expliquer cela par l'augmentation du taux de cristallinité du PLA, qui limite la pénétration de l'eau dans le matériau, et par conséquent diminue le gonflement des filaments.

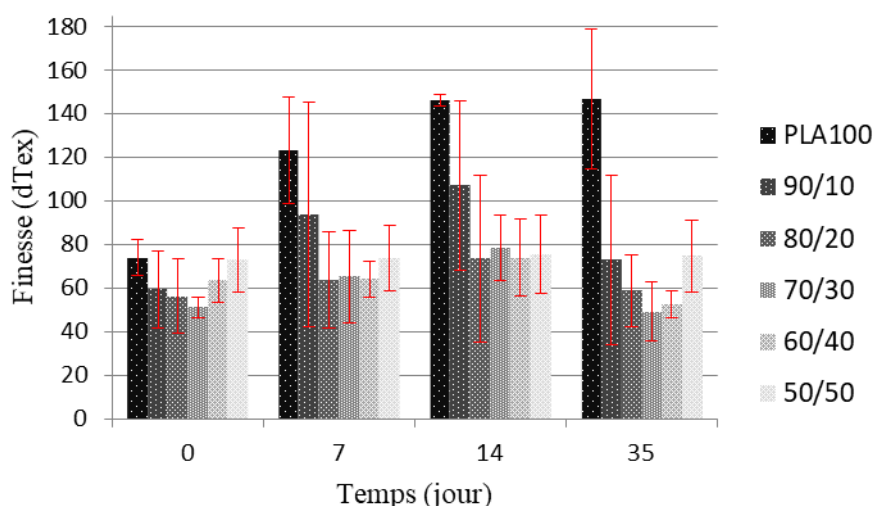


Figure 69 : Titre du filament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

La contrainte maximale des filaments filés est représentée à la Figure 70. Quatre comportements distincts parmi les différents filaments sont observables. En premier, la contrainte maximale du PLA vierge qui chute très rapidement dès la première semaine de dégradation pour se stabiliser à une contrainte maximale inférieure à 50 MPa. Ensuite, les mélanges contenant 10, 20 et 30 % de PCL dont la contrainte maximale diminue progressivement sur les deux premières semaines avant de se stabiliser à une valeur assez élevée, autour de 80 % de la contrainte maximale de départ. Le mélange 60/40 diminue pendant les 35 jours de l'étude. Enfin, le mélange 50/50 a un comportement original : sa contrainte maximale est de 30 MPa au départ ce qui est très faible, puis entre le 14^e et le 35^e jour, elle augmente jusqu'à 80 MPa. On sait désormais que l'interface entre le PLA et la PCL se détériore au cours de la dégradation et que l'impact sur les propriétés mécaniques des mélanges co-continus (60/40 et 50/50) est le plus important comme l'ont montré Broz *et al.* [12]. Cela pourrait expliquer la détérioration de cette propriété pour le mélange 60/40 et peut-être celui du mélange 50/50. En effet la PCL est la matrice de ce mélange et la décohérence des deux phases pourrait amener à une reprise de tout l'effort par la PCL uniquement. Or la PCL se dégradant très lentement, ses performances restent élevées sur le temps de l'étude.

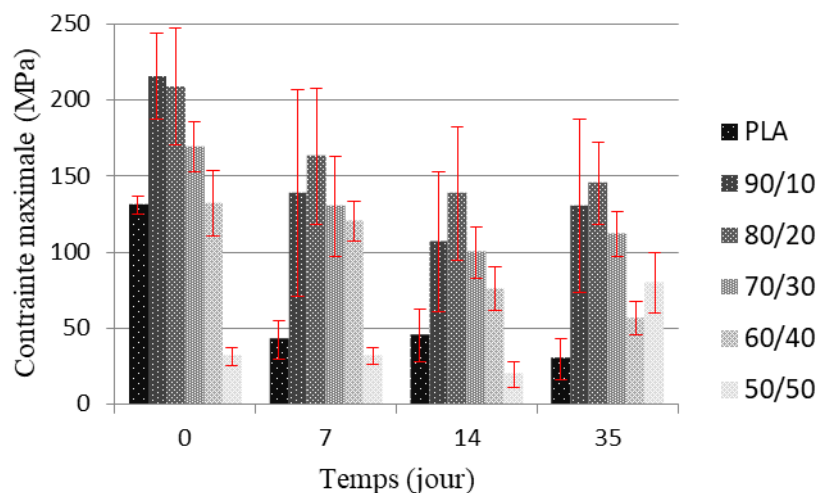


Figure 70 : Contrainte maximale du filament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

L'allongement à la rupture des filaments est représenté sur la Figure 71, quatre comportements différents sont également observés ici. D'une part le PLA vierge dont l'allongement à la rupture s'effondre totalement au cours de la première semaine, puis les matériaux contenant peu de PCL (10, 20 et 30 %) dont l'allongement à la rupture reste constant sur les 35 jours. Ensuite le mélange 60/40 dont l'allongement à la rupture reste assez constant pour diminuer entre le 14^e et le 35^e jour. Enfin le mélange 50/50 dont l'allongement quasi-nul, est démultiplié entre le 14^e et le 35^e jour pour atteindre plus de 150%.

Malgré que le PLA vierge ait une diminution de masse molaire à peu près équivalente à celle des mélanges 90/10, 80/20 et 70/30, l'évolution de son allongement à la rupture marque une vraie différence de mode de dégradation par rapport aux mélanges. Sa dégradation est assez homogène comme le prouve l'indice de polydispersité relativement constant sur la Figure 63. Cependant la dégradation des mélanges issus de morphologies nodulaires est plus hétérogène : leurs indices de polydispersité augmentent après 14 jours de dégradation. Cet indice démontre qu'il reste des macromolécules qui ont subi peu de coupures hydrolytiques. Le rôle nucléant de la PCL dans la matrice PLA peut également expliquer cela. En effet, le taux de cristallinité du PLA initial des multifilaments de mélanges PLA/PCL est plus élevé que ceux du PLA vierge. Il existe donc des zones dans lesquelles la cristallisation du PLA est déjà avancée, ces zones se dégradent difficilement et assurent la performance mécanique du filament grâce à des macromolécules encore grandes par rapport à la moyenne des macromolécules. Le mélange 60/40 commence à voir son allongement à la rupture diminuer entre le 14^e et le 35^e jour, probablement à cause de la dégradation de l'interface comme mentionné précédemment. Enfin pour ce qui est du mélange 50/50, l'hypothèse émise précédemment à l'aide de la contrainte maximale semble se confirmer, la PCL semble assumer l'essentiel de la contrainte mécanique.

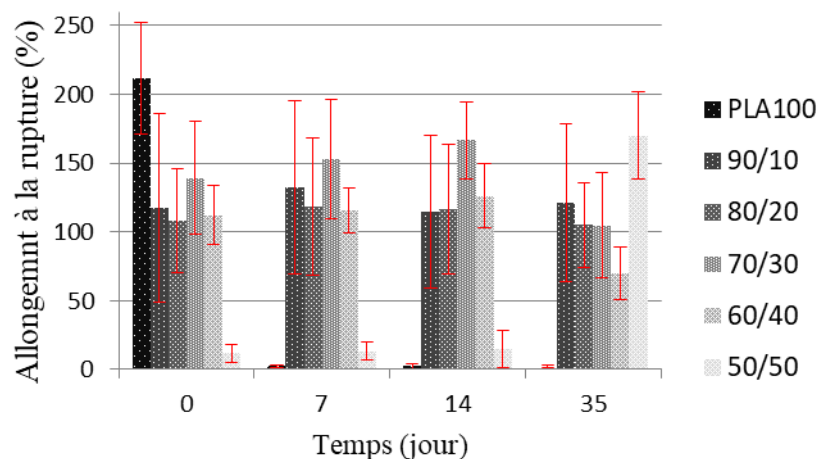


Figure 71 : Allongement à la rupture du filament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

Finalement, les modules d'Young de tous les filaments en fonction du temps et de la fraction massique de PCL sont présentés dans la Figure 72. De manière générale, ces modules d'Young sont tous contenus dans une fourchette de valeurs cohérente avec la majorité des travaux publiés dans la littérature. L'évolution des modules d'Young suit la même tendance que l'évolution des contraintes maximales au cours du temps. Le module d'Young du PLA est divisé par deux lors de la première semaine et se stabilise. Le module d'Young des mélanges contenant 10, 20 et 30 % de PCL diminue légèrement mais augmente entre le 14^e et le 35^e jour, cela peut être dû à l'augmentation du taux de cristallinité du PLA alors même qu'une partie des macromolécules maintient le filament à un fort niveau de contrainte maximale. Le module d'Young du mélange 60/40 diminue progressivement, et enfin, on observe une augmentation de celui du mélange 50/50 ce qui est cohérent avec l'augmentation des autres propriétés mécaniques analysées pour ce mélange.

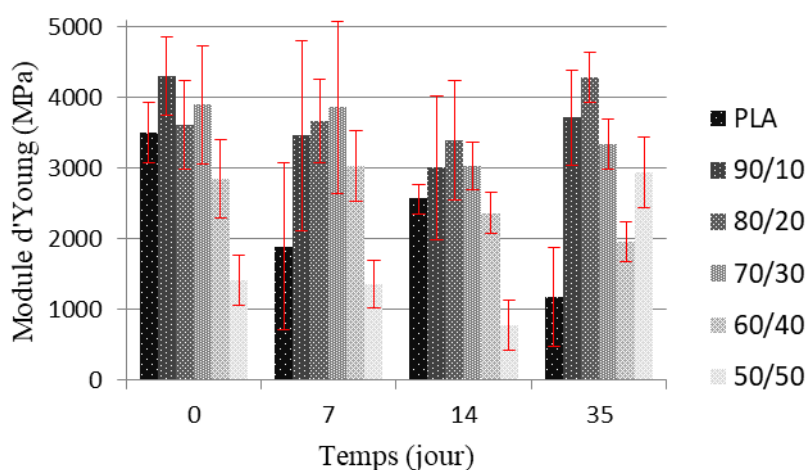


Figure 72 : Module d'Young du filament en fonction de la fraction massique de PCL et du temps

III.3.) pH du milieu de dégradation

Le pH des milieux de dégradation est relevé au 35^e jour de l'étude dans toutes les boîtes de pétri contenant les éprouvettes, les résultats sont présentés sur la Figure 73. Pour rappel, le pH du DMEM reconstitué est au départ de 7,4. Il n'y a pas d'acidification significative du DMEM, ce que l'on aurait pu attendre avec les produits de dégradation de la PCL et du PLA qui sont respectivement l'acide hexanoïque et l'acide lactique. Au contraire, une augmentation du pH est observée dans le milieu de dégradation des mélanges 70/30 et 60/40 sous forme de multifilaments. L'explication la plus plausible pour cette stabilité du pH est que le volume dans lequel les matériaux sont immergés pendant la dégradation est trop grand pour que la concentration en acide augmente significativement en 35 jours. Par ailleurs, la perte de masse étant faible ou nulle, la baisse du pH n'est peut-être pas encore mesurable à ce stade de la dégradation. Enfin, une incertitude sur la mesure de pH avec la sonde pH-mètre n'est pas exclue.

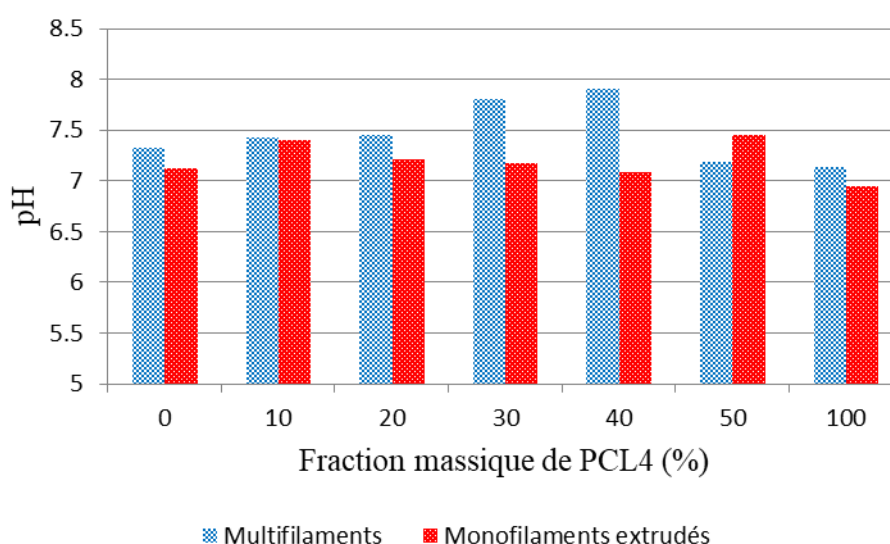


Figure 73 : pH du DMEM après 35 jours de dégradation accélérée

Conclusion du chapitre B

L'objectif de ce chapitre était de présenter les matériaux et méthodes de caractérisations, d'étudier le mélange PLA/PCL sous forme de monofilaments extrudés, puis sous forme de filaments filés en voie fondu, et enfin, d'étudier la dégradation de ces systèmes a été réalisée.

Une large gamme de mélange a été produite par extrusion et par filage en voie fondu, permettant de mettre en évidence l'impact du filage sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques du mélange PLA/PCL. Ce procédé modifie radicalement la morphologie du mélange en fonction de la fraction massique de PCL. En effet, l'accessibilité à la PCL dans les multifilaments se situe proche des 100 % ce qui démontre la présence de PCL partout dans les filaments. La morphologie du mélange a permis de mettre en évidence le rôle nucléant de la PCL. En effet lorsqu'elle est incorporée en petite quantité (10, 20 et 30 %), cela se manifeste par une baisse de la température de cristallisation froide [13], mais aussi par une amélioration de certaines propriétés mécaniques, en particulier de la contrainte à la rupture dans le cas des filaments filés. Néanmoins, les propriétés mécaniques des mélanges co-continus montrent que cette affinité entre les deux polymères dépend de la fraction massique de PCL.

Ensuite, la dégradation de tous les systèmes a été étudiée : monofilaments extrudés comme multifilaments filés. Ce qui caractérise la dégradation des monofilaments extrudés c'est une baisse légèrement plus rapide de leur masse molaire par rapport aux multifilaments, une diminution de l'allongement à la rupture et une cristallinité qui évolue fortement. Les multifilaments filés ont une cristallinité initialement plus élevée, elle augmente pendant la dégradation mais moins fortement. On remarque que les mélanges dont la fraction massique de PCL se situe entre 10 et 30 % de PCL ont de très bonnes propriétés mécaniques après 35 jours. En effet, l'allongement à la rupture ne diminue pas ainsi que le module d'Young, et leur contrainte à la rupture se maintient à environ 80 % alors que la masse molaire est déjà divisée par deux. Cette persistance des propriétés mécaniques est due en partie à la polydispersité qui augmente au cours de la dégradation, démontrant ainsi qu'une partie de la matrice PLA n'est pas dégradée aussi rapidement que le reste et assure la résistance de ces filaments.

L'expérience accumulée grâce à cette première étude a permis la mise en place d'un protocole de dégradation et de caractérisation des matériaux au cours de celle-ci, mais aussi l'identification d'un phénomène spécifique à la dégradation des multifilaments : leur instabilité dimensionnelle variable en fonction de leur composition. Dans le chapitre C, l'influence des paramètres de filage sur la dégradation de multifilaments est étudiée plus en détails. L'accent est mis sur l'étude de la stabilité dimensionnelle de multifilaments et de tricotés en fonction de paramètres de production du filage en voie fondu et de tricotage, mais d'autres paramètres comme le débit de la pompe du pilote de filage ainsi que la température des rouleaux d'étirage sont étudiés.

Références bibliographiques du chapitre B

- [1] Doumbia, A.S., Développement de filaments nanocomposites à base de polylactide (PLA) - Application aux textiles antibactériens, **2012**,. <http://doc.univ-lille1.fr> (accessed March 19, 2018).
- [2] Urquijo, J., G. Guerrica-Echevarría, J.I. Eguiazábal, Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 1–9. doi:10.1002/app.42641.
- [3] Giacobazzi, G., M. Rizzuto, M. Zubitur, A. Mugica, D. Caretti, A.J. Müller, Crystallization kinetics as a sensitive tool to detect degradation in poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone)/ PCL-co-PC copolymers blends, *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *168*, 108939. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108939.
- [4] Matta, A.K., R.U. Rao, K.N.S. Suman, V. Rambabu, Preparation and Characterization of Biodegradable PLA/PCL Polymeric Blends, *Procedia Mater. Sci.* **2014**, *6*, 1266–1270. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.201.
- [5] Tuba, F., L. Oláh, P. Nagy, Characterization of reactively compatibilized poly(d,l-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) biodegradable blends by essential work of fracture method, *Eng. Fract. Mech.* **2011**, *78*, 3123–3133. doi:10.1016/j.engfracmech.2011.09.010.
- [6] Ostafinska, A., I. Fortelny, M. Nevoralova, J. Hodan, J. Kredatusova, M. Slouf, Synergistic effects in mechanical properties of PLA/PCL blends with optimized composition, processing, and morphology, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 98971–98982. doi:10.1039/c5ra21178f.
- [7] Navarro-Baena, I., V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J.M. Kenny, L. Peponi, Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior, *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 97–108. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.037.
- [8] Chen, C., L. Dong, M.K. Cheung, Preparation and characterization of biodegradable poly(l-lactide)/chitosan blends, *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 958–966. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.12.002.
- [9] Gardella, L., M. Calabrese, O. Monticelli, PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends, **2014**,. doi:10.1007/s00396-014-3328-3.
- [10] Tsuji, H., T. Yamada, M. Suzuki, S. Itsuno, Blends of aliphatic polyesters. Part 7. Effects of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) on morphology, structure, crystallization, and physical properties of blends of poly(L-lactide) and poly(ϵ - caprolactone), *Polym. Int.* **2003**, *52*, 269–275. doi:10.1002/pi.1093.
- [11] Tsuji, H., S. Miyauchi, Poly(L-lactide): VI. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) without free amorphous region, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *71*, 415–424. doi:10.1016/S0141-3910(00)00191-9.
- [12] Broz, M.E., D.L. VanderHart, N.R. Washburn, Structure and mechanical properties of

poly(D,L-lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends, *Biomaterials*. **2003**, 24, 4181–4190. doi:10.1016/S0142-9612(03)00314-4.

- [13] Schmack, G., B. Tändler, G. Optiz, R. Vogel, H. Komber, L. Häußler, D. Voigt, S. Weinmann, M. Heinemann, H.G. Fritz, High-Speed Melt Spinning of Various Grades of Paolylactides, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 800–806. doi:10.1002/app.13170.

Chapitre C : Etude de l'influence des paramètres de filage en voie fondu sur la dégradation *In Vitro* de multifilaments et structures textiles

Préambule du chapitre C

Dans le chapitre B, différents mélanges de PLA/PCL ont été extrudés. Puis l'influence du filage en voie fondu sur la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques du mélange a été caractérisée. Enfin, une étude comparée de la dégradation a été menée sur les monofilaments extrudés et les multifilaments obtenus par filage en voie fondu.

Dans ce chapitre, l'influence des paramètres de fabrication comme le filage et le tricotage sur les propriétés des multifilaments et sur leur dégradation sont étudiés :

- En premier lieu, l'étude de l'influence de la formulation et des différents paramètres de filage (taux d'étirage, vitesse de la pompe volumétrique, température des rouleaux d'étirage) sur les propriétés thermiques, mécaniques, physico-chimiques des filaments de PLA et PLA/PCL obtenus et leur dégradation *In Vitro* est réalisée.
- En second lieu, l'influence de la formulation, de l'étirage, et des paramètres de tricotage sur les propriétés structurelles de tricots et leur dégradation *In Vitro* est étudiée.

Une attention particulière est portée sur la stabilité dimensionnelle des multifilaments et structures tricotées en fonction des différents paramètres de fabrication évoqués. En effet, lors des premières campagnes d'essais, un phénomène de retrait a été identifié sans pouvoir être quantifié. Ce phénomène pourrait avoir un fort impact sur l'application finale, en particulier à cause du changement de morphologie du multifilament et de la modification de la porosité du tricot, ce qui pourrait limiter la capacité des cellules à adhérer, proliférer et se différencier.

I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations

Les techniques de caractérisations présentées dans ce chapitre s'ajoutent à celles du précédent.

I.1.) Grades de polymères utilisés

Dans ce chapitre C, de nombreux systèmes ont été réalisés afin de mieux comprendre l'impact de chaque paramètre du filage en voie fondu sur la dégradation *In Vitro* de mélanges PLA2/PCL4 et du PLA2 vierge. Le PLA2 sera donc écrit « PLA » et la PCL4 « PCL » pour tout le chapitre C, puisque seuls ces deux grades sont utilisés.

Tableau 5 : Principales caractéristiques des grades de PLA et PCL utilisés

	PLA1	PLA2	PLA4	PCL4	PCL8
Référence	Ingeo 3001D	Ingeo 6202D	Ingeo 8052D	Capa 6400	Capa 6800
Masse molaire – Mn (g/mol)	105 300 (mesurée)	112 890 (mesurée)	123 510 (mesurée)	37 000 (fiche technique)	80 000 (fiche technique)
D-isomère (%)	1.4	2	4.4	/	/

I.2.) Procédés de mise en œuvre

Les méthodes de mise en œuvre et procédés présentés dans cette partie s'ajoutent aux méthodes présentées dans le chapitre B, partie I.

I.2.1.) Conditions de filage des polymères, multifilaments réalisés

Un des paramètres principaux étudié dans ce chapitre est le taux d'étirage et son impact sur les propriétés de divers multifilaments, et de leur dégradation. Il est défini selon l'équation 1 :

$$E = \frac{Vr2}{Vr1} \quad \text{Équation 7}$$

Avec Vr2 la vitesse du rouleau 2 “d'étirage” en m/min supérieure à Vr1 la vitesse du rouleau 1 “d'alimentation” en m/min. La Figure 74 permet de visualiser la position des rouleaux chauffants sur le dispositif de filage en voie fondu utilisé.

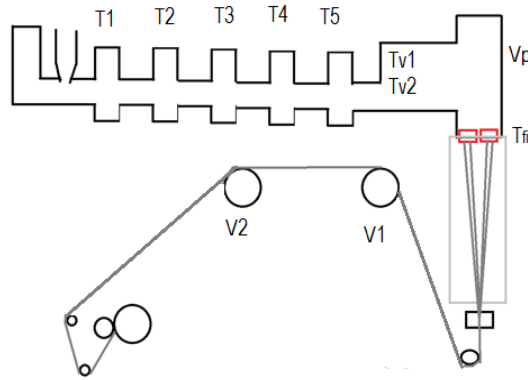


Figure 74 : Schéma du pilote de filage en voie fondu

Ainsi, la vitesse du rouleau d'étirage V_{r2} est fixée à 200 m/min pour les différentes études, mais la formulation du polymère, la vitesse du rouleau d'alimentation V_{r1} , la vitesse de rotation de la pompe volumétrique et la température des rouleaux d'alimentation et d'étirage sont modifiées en fonction des paramètres étudiés seuls ou ensemble. Dans la partie II de ce chapitre, le taux d'étirage est étudié avec la formulation du mélange PLA/PCL, dans la partie IV, il est étudié avec la température des rouleaux d'étirage. Cependant, il ne varie pas dans la partie III. Dans cette dernière, c'est la vitesse de la pompe volumétrique qui varie, ce qui entraîne une augmentation du débit de matière en sortie de filière puisque le débit de matière par tour est constant. L'équation 2 montre comment la finesse du multifilament est liée aux paramètres de filage :

$$\text{Titre (dTex)} \approx \frac{V_p \cdot d \cdot D}{V_{r2}} * 10000 \quad \text{Équation 8}$$

avec V_p la vitesse de la pompe volumétrique en tour/min

d la densité du polymère

D_p le débit de matière par tour de la pompe en cm^3/tour

V_{r2} la vitesse du rouleau d'étirage en m/min

I.2.2.) Tricotage sur machine rectiligne à main

La fabrication des tricots est réalisée sur une machine à main DUBIED double fonture, rectiligne et d'une jauge E5 (5 aiguilles/pouce) représentée Figure 75.



Figure 75 : Machine à main rectiligne Dubied de jauge E5

La serre (liée à la longueur de fil par rangée) est réglée sur 12, sauf pour les essais de la partie V.1. La contexture par défaut est la côte 1x1 dont le schéma de maille est représenté sur la Figure 76.

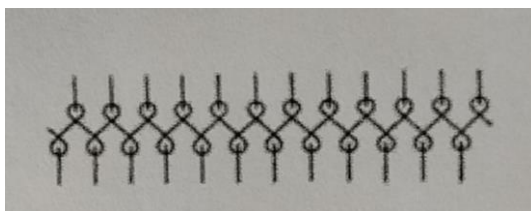


Figure 76 : Schéma de maille de la côte 1x1

Pour les besoins de l'étude de la partie V.2., une autre contexture a été réalisée, le point de Rome, dont le schéma de maille est représenté sur la Figure 77.

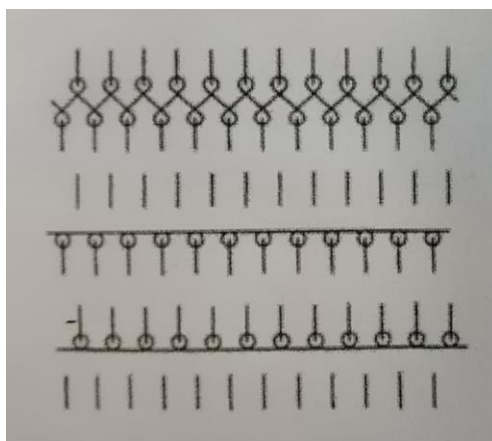


Figure 77 : Schéma de maille du point de Rom

Ces contextures ont été choisies avant tout car elles sont symétriques, ce qui permet de prévenir une déformation trop forte, comme un enroulement, lors de la dégradation. Ainsi, il est plus aisé de suivre l'évolution des propriétés physiques du tricot.

I.3.) Méthodes de caractérisations du mélange PLA/PCL

I.3.1.) Caractérisations des tricots

I.3.1.a) Mesure de l'épaisseur

La mesure de l'épaisseur, réalisée grâce au mesureur d'épaisseur SODEMAT (Figure 78) suivant la norme NF EN ISO 5084, est une mesure de la distance entre deux plaques de référence, dont la plaque supérieure d'une surface de 20 cm² est soumise à une pression d'1 kPa. L'essai est effectué au moins cinq fois par matériau, et à chaque prélèvement au cours de la dégradation.



Figure 78 : Appareil SODEMAT de mesure d'épaisseur

I.3.1.b) Mesure de la masse surfacique

La mesure de la masse surfacique est réalisée en plusieurs temps. D'abord en pesant un échantillon de tricot avec une balance de précision comme celle présentée dans le chapitre B, partie I. Ces échantillons sont assez grands pour avoir une estimation précise de la masse surfacique : en général ils mesurent au moins 15 cm sur 30 cm. Dans un second temps, une estimation de la surface est réalisée par détourage via le logiciel ImageJ (Figure 79). Ce logiciel permet d'imposer une échelle, pour l'image traitée, en utilisant une règle graduée présente sur l'image par exemple. Une fois l'échelle imposée, le détourage est effectué, ensuite la masse mesurée est rapportée à la surface estimée pour obtenir la masse surfacique de l'étoffe. Cette méthode a été choisie car elle s'adapte bien à tout type de forme géométrique. En effet, au cours de la dégradation des étoffés, des déformations peuvent être observées, rendant inapplicables les formules usuelles de calculs des surfaces.

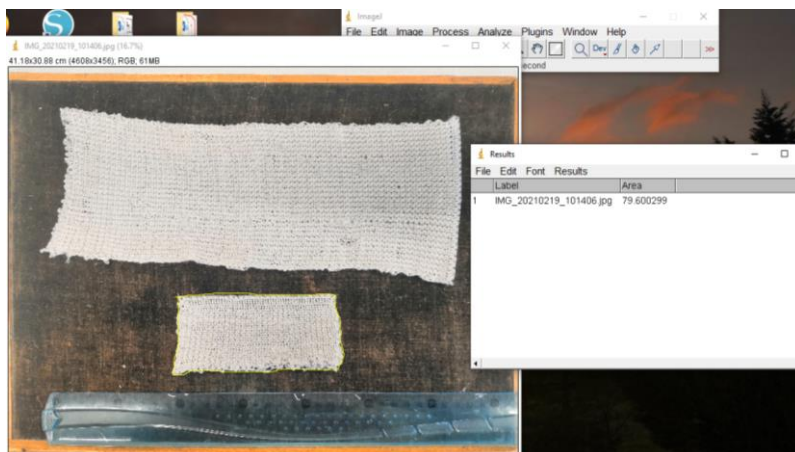


Figure 79 : réglage de l'échelle et détourage de l'étoffe sur le logiciel imageJ pour la mesure de la surface

I.3.1.c) Estimation de la porosité des tricots

Afin d'estimer la porosité des différents tricots étudiés, une équation (équation 3) reliant l'épaisseur, la masse, la surface et la densité est appliquée :

$$\text{Porosité (\%)} = \left(1 - \frac{Ms}{e \cdot Mv}\right) * 100 \quad \text{Équation 9}$$

avec M_s la masse surfacique de l'étoffe en g/m^2 , e l'épaisseur de l'étoffe en m et M_v la masse volumique du matériau fibreux en g/m^3 .

I.3.2.) Propriétés physiques

I.3.2.a) Mesure de la stabilité dimensionnelle des multifilaments

Dans les parties II et IV de ce chapitre C, le retrait des multifilaments est mesuré afin de mieux connaître les paramètres de fabrication des multifilaments qui ont une influence sur leur stabilité dimensionnelle au cours de la dégradation. Pour cela, un maillemètre est utilisé (voir Figure 80). C'est un dispositif de mise sous tension d'un fil qui est utilisé généralement pour mesurer la longueur de fil absorbée (LFA) dans une rangée d'un tricot ou l'embuvage dans un tissu. Pour les mesures de retrait, la norme NF ISO 7211-3 est appliquée, elle précise en particulier le calcul de la charge, appelée aussi « tension de rectification » qui dépend de la finesse du multifilament et de sa matière.



Figure 80 : Maillemètre utilisé pour la mesure du retrait des multifilaments

Normalement, le retrait est mesuré comme suit : tous les multifilaments étudiés mesurent initialement 50 cm. Durant la dégradation, un retrait peut parfois être observé. Néanmoins, il n'est pas pertinent de mesurer directement la longueur de ces multifilaments sans aucune tension (avec une règle par exemple) car cela ne rend pas compte des tensions qui existent dans une structure textile comme le produit fini (tricot). Le maillemètre permet une mise sous tension sans dégradation supplémentaire. Le multifilament est attaché en haut du maillemètre, puis on applique la tension de rectification calculée selon l'

Équation 10:

$$T(cN) = 0,5 * Titre(Tex) \quad \text{Équation 10}$$

La longueur sous tension est relevée, puis le retrait est calculé suivant l'

Équation 11 :

$$R (\%) = \frac{L_0 - L_f}{L_0} * 100 \quad \text{Équation 11}$$

avec L_0 la longueur initiale du multifilament (50 cm) et L_f la longueur finale, mesurée après dégradation et lorsque le multifilament est sous tension.

I.3.2.b) Mesure de la stabilité dimensionnelle des tricots

La stabilité dimensionnelle des tricots au cours du temps est évaluée par des mesures de longueurs et de surface via le logiciel ImageJ et en s'appuyant sur la norme NF EN ISO 3759 sur la détermination de la variation des dimensions d'étoffes textiles. Un marquage est effectué sur les tricots au début de la dégradation (Voir Figure 81). Puis, à chaque prélèvement et avec la même méthode que celle décrite dans la partie I.3.1.b) de ce chapitre C, les différentes dimensions sont estimées grâce au logiciel ImageJ. De cette manière, la surface peut être mesurée au cours de la dégradation ainsi que les déformations éventuelles des tricots.

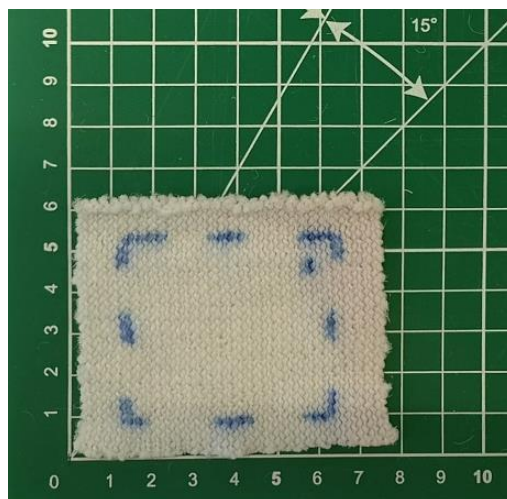


Figure 81 : Photo d'un tricot marqué prise au cours de la dégradation (initialement de 10 cm sur 10 cm)

I.4.) Conditions de dégradation des matériaux

Durant tout ce chapitre, les matériaux subissent une dégradation *In Vitro* à 50 °C conformément au protocole détaillé dans le chapitre B, partie I.4.

II) Influence de la formulation et de l'étirage sur la stabilité dimensionnelle de multifilaments PLA/PCL

II.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de l'étirage combiné à l'incorporation de la PCL dans le PLA pour améliorer la stabilité dimensionnelle du multifilament de PLA au cours de la dégradation. Trois matériaux ont été retenus : le PLA vierge comme référence ainsi que deux mélanges PLA₉₀/PCL₁₀ et PLA₇₀/PCL₃₀, afin de travailler sur des multifilaments dont les mélanges ont des morphologies différentes. Les multifilaments produits sont listés dans le Tableau 6 et les conditions de filage dans le Tableau 7. Afin de faire varier le taux d'étirage, la vitesse du rouleau d'alimentation Vr1 est modifiée.

Tableau 6 : Multifilaments PLA/PCL mis en œuvre pour l'étude de l'influence de la formulation et de l'étirage E sur leur dégradation

Formulation	Vr1 (m/min)	E
PLA ₁₀₀	100	2
	190	1,05
PLA ₉₀ /PCL ₁₀	100	2
	190	1,05
PLA ₇₀ /PCL ₃₀	100	2
	190	1,05

Tableau 7 : Conditions de filage des multifilaments du Tableau 6

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
175	180	185	183	180	185	50	X	40	200	10

II.2.) Propriétés des multifilaments

II.2.1.) Influence de l'étirage sur les propriétés thermiques des multifilaments

L'influence de l'étirage sur certaines des transitions thermiques du PLA est observable sur les courbes DSC de montées en température Figure 82, et sur la Figure 83. Un étirage de 2 déplace le pic de cristallisation froide du PLA et du PLA₉₀/PCL₁₀ de 84 °C à 78 °C, alors que la fusion n'est pas affectée. La cristallisation froide du PLA dans le mélange PLA₇₀/PCL₃₀, quant à elle, semble peu affectée par cette augmentation de l'étirage. Nishida *et al.* rapportent la diminution de la température de cristallisation froide, mais pas l'affinement du pic, dans un mélange PLA₉₅/PCL₅ sous forme de filaments [1] et Schmack *et al.* obtiennent une diminution en température et un affinement de ces pics en augmentant l'étirage de fibres de PLA [2]. Dans leurs travaux, cela est corrélé à une augmentation du taux de cristallinité. Néanmoins, dans le cadre de cette étude et malgré l'observation de la diminution de la température de cristallisation froide (Figure 83), le taux de cristallinité du PLA ne dépend pas de l'étirage appliqué mais plutôt de la fraction massique de PCL incorporée. Ces taux de cristallinité sont représentés sur la Figure 84. Une augmentation du simple (entre 12 et 15 %) au double (26 à 30 %) peut être observée avec l'ajout de PCL, mais pour un mélange donné, le taux de cristallinité est quasiment le même pour un étirage de 1,05 et de 2.

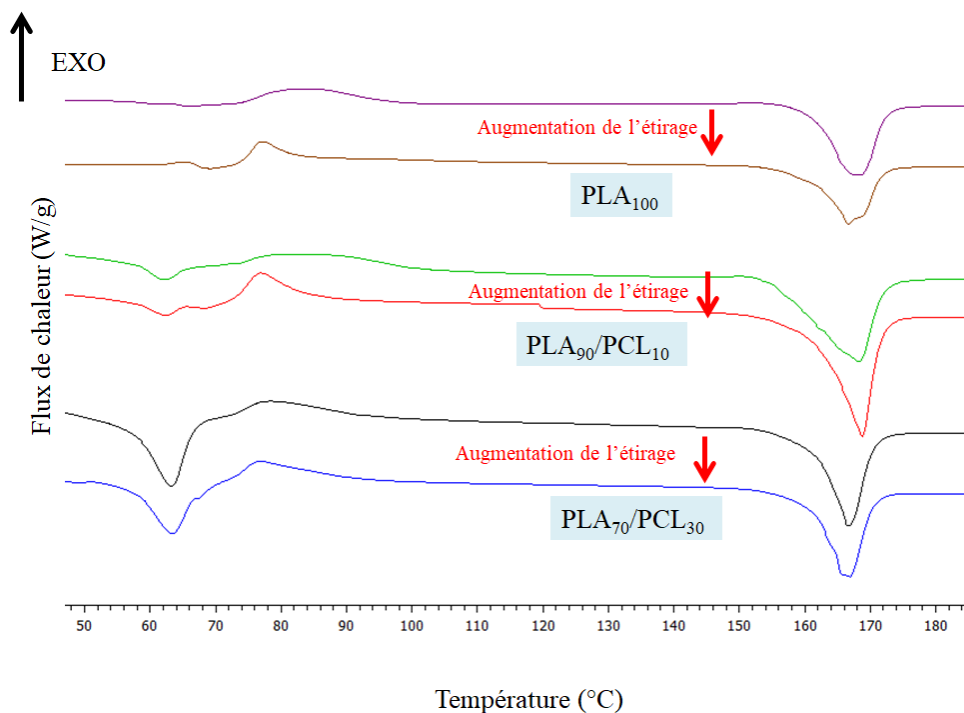


Figure 82 : Courbes DSC de montée en température des multifilaments en PLA, PLA₉₀/PCL₁₀ et PLA₇₀/PCL₃₀ avec un étirage de 1,05 et 2

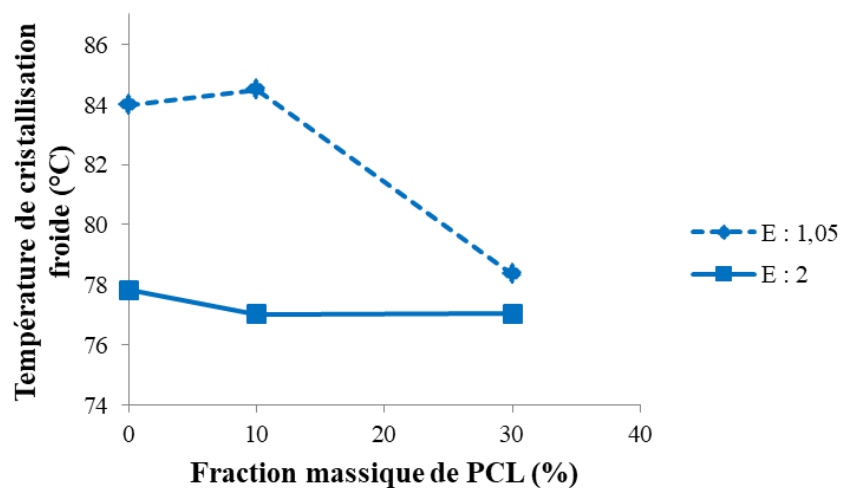


Figure 83 : Température de cristallisation froide du PLA en fonction de l'étirage et de la fraction massique de PCL

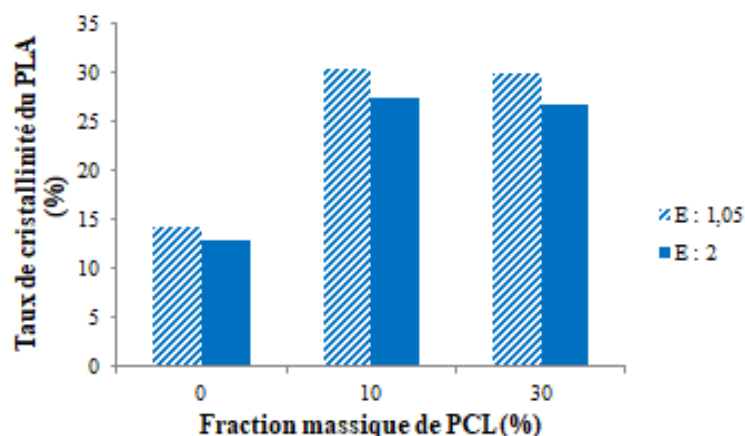


Figure 84 : Taux de cristallinité du PLA en fonction de l'étirage et de la fraction massique de PCL

II.2.2.) Influence de l'étirage sur les propriétés mécaniques des multifilaments

La contrainte maximale (Figure 85), l'allongement à la rupture (Figure 86) et le module d'Young (Figure 87) de chaque filament (monofilament extrait du multifilament) ont été mesurés par des essais de traction. Les filaments ayant subi un étirage de 2 présentent une contrainte maximale en moyenne plus élevée que ceux ayant subi un étirage de 1,05, mais aussi un allongement à la rupture plus faible. C'est un effet direct de l'alignement dans le sens du filament des macromolécules, qui améliorent la résistance du matériau dans le sens du filament tout en limitant son allongement potentiel.

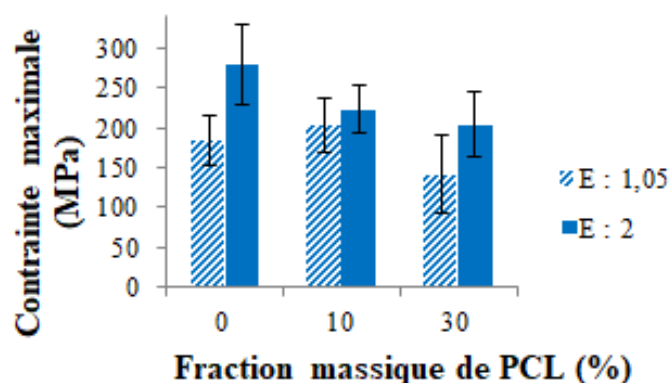


Figure 85 : Contrainte maximale du filament en fonction de l'étirage et de la fraction massique de PCL

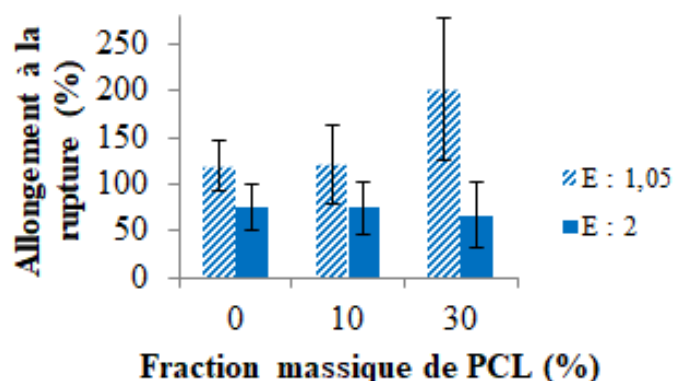


Figure 86 : Allongement à la rupture du filament en fonction de l'étirage et de la fraction massique de PCL

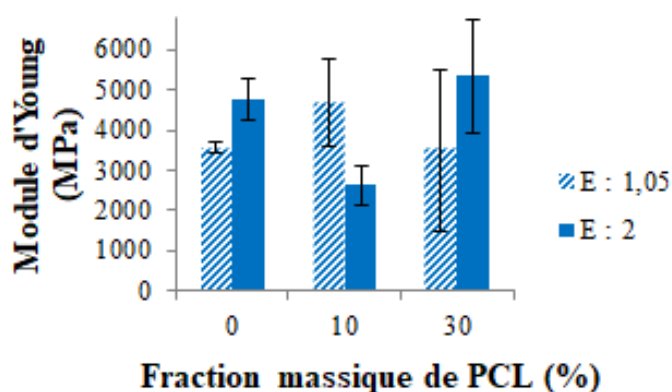


Figure 87 : Module d'Young du filament en fonction de l'étirage et de la fraction massique de PCL

II.3.) Dégradation *In Vitro*

II.3.1.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité des multifilaments

L'évolution de la masse molaire de tous les multifilaments de PLA₁₀₀, PLA₉₀/PCL₁₀ et PLA₇₀/PCL₃₀ est représentée sur la Figure 88. La masse molaire des filaments en PLA₁₀₀ diminue plus rapidement que celle des mélanges biphasiques PLA/PCL. En effet, au bout de 10 jours de dégradation seulement, il reste 54 % et 61,5 % de la masse molaire initiale des filaments d'un étirage de 2 et 1,05 respectivement alors que la masse molaire des mélanges ne descend pas sous les 73 % dans le même temps. Par ailleurs, dans les premiers jours de l'étude, ce sont les filaments de PLA₁₀₀ et PLA₉₀/PCL₁₀ dont la masse molaire diminue le plus vite alors même que les taux de cristallinité de ces filaments sont très proches à t=0 jour. Par ailleurs, les indices de polydispersité, représentés sur la Figure 89 augmentent légèrement, partant de 2,2 au minimum pour atteindre 2,6 au maximum, ce qui montre une dégradation inhomogène, proche de ce qui est obtenu dans le chapitre B.

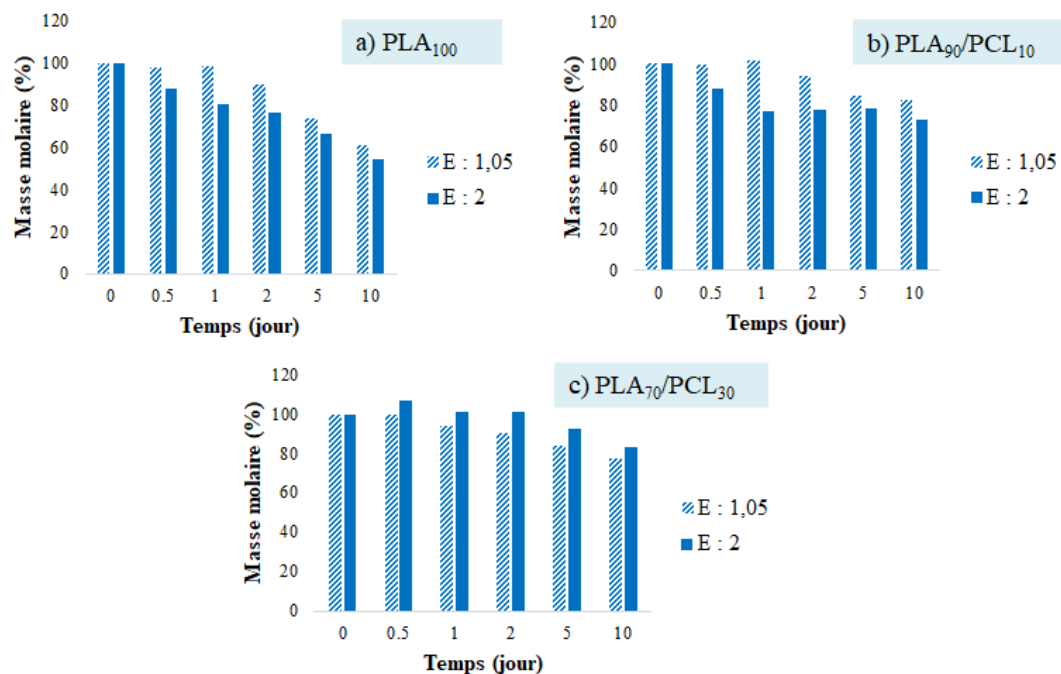


Figure 88 : Masse molaire en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

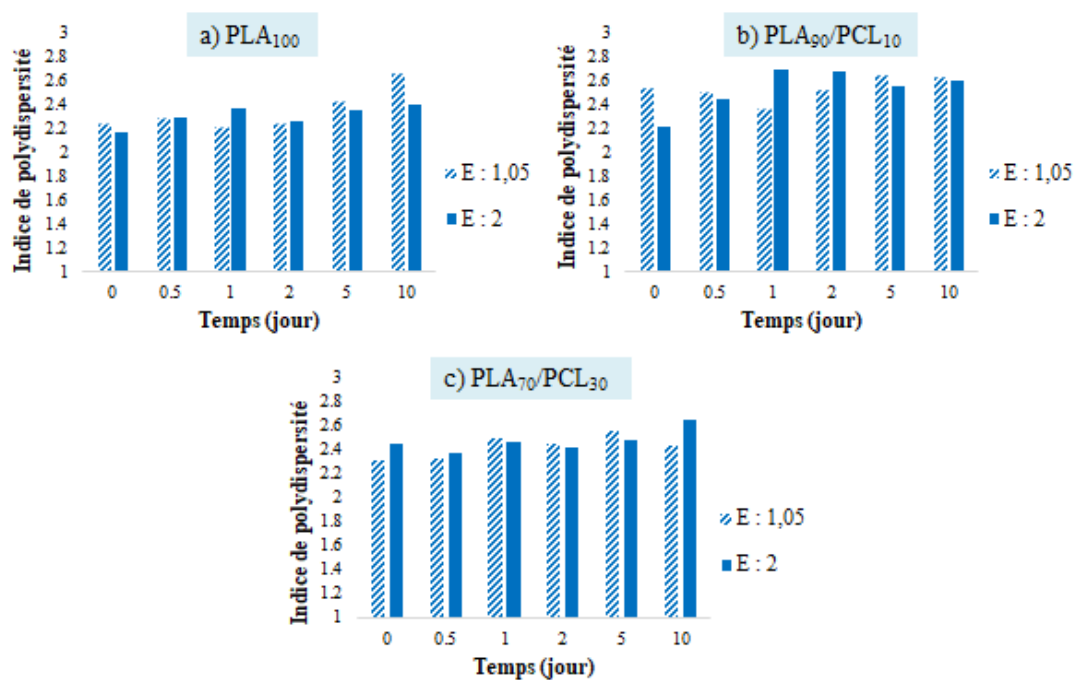


Figure 89 : Indice de polydispersité en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

II.3.2.) Taux de cristallinité du PLA

Les propriétés thermiques, en particulier le taux de cristallinité du PLA, ont été suivies au cours de la dégradation. La dégradation du polymère entraîne une diminution de la masse molaire et une augmentation du taux de cristallinité comme cela a été vu précédemment. Cela est lié à une diminution de l'enthalpie de cristallisation froide du PLA comme mis en évidence sur la Figure 90. Les thermogrammes de montée en température du PLA₇₀/PCL₃₀ sont effectués à chaque prélèvement. L'aplatissement du pic de cristallisation froide est observable ainsi qu'un léger déplacement de celui-ci vers une température plus élevée, montrant que l'énergie nécessaire pour le changement d'état est plus importante.

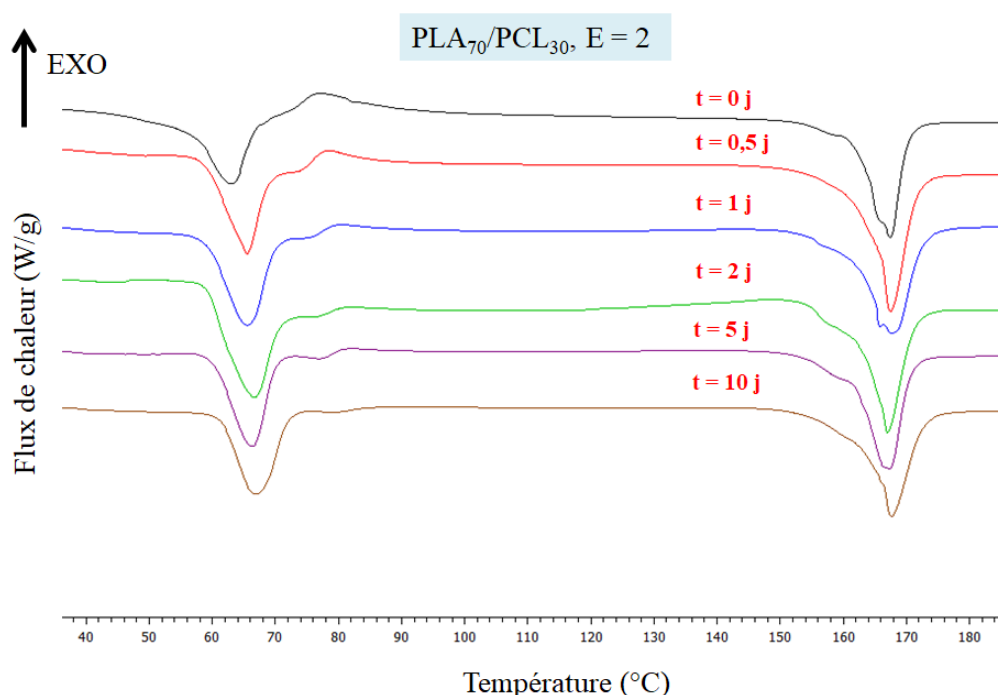


Figure 90 : Courbes DSC de montée en température des multifilaments en PLA₇₀/PCL₃₀ avec un étirage de 2 au cours du temps

Par ailleurs, l'étirage semble décorrélié de l'évolution du taux de cristallinité dans cette étude comme le montre la Figure 91, sur laquelle une augmentation du taux de cristallinité rapide (de 10 à 40 %) est observée quels que soient la composition et le taux d'étirage du multifilament considéré. Cette tendance peut être attribuée au traitement thermique de ces multifilament, c'est à dire aux températures d'extrusion, des rouleaux d'alimentation et d'étirage qui sont les mêmes à chaque fois.

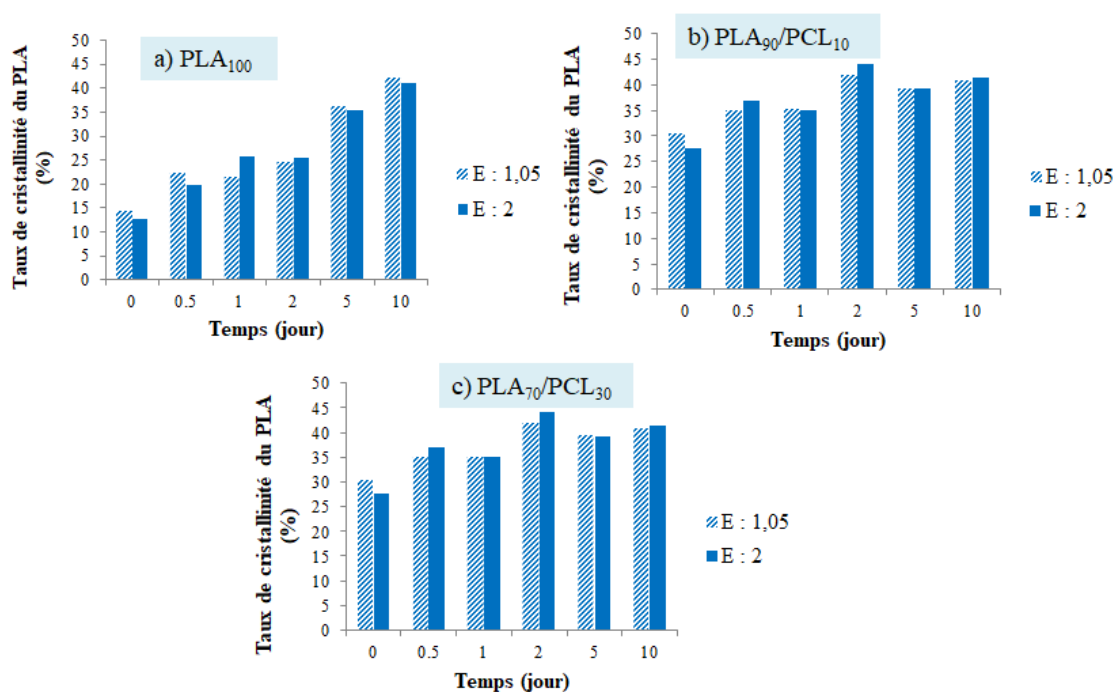


Figure 91 : Taux de cristallinité du PLA en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

II.3.3.) Propriétés mécaniques

La mesure de la finesse des filaments à l'aide du vibroscope (Chapitre B, I.3.5.a) permet de constater le gonflement des filaments (Figure 92). Cette donnée est nécessaire pour la mesure des propriétés mécaniques. Un fort gonflement des filaments en PLA₁₀₀ est observé, indépendamment du taux d'étirage appliqué sur celui-ci. Ce gonflement est plus faible pour les mélanges PLA/PCL, mais encore une fois un étirage plus important ne semble ne pas avoir favorisé un ralentissement de la prise en eau du matériau. Cela montre que l'étirage n'est peut-être pas suffisant ou qu'il faut intervenir sur un autre paramètre de mise en œuvre.

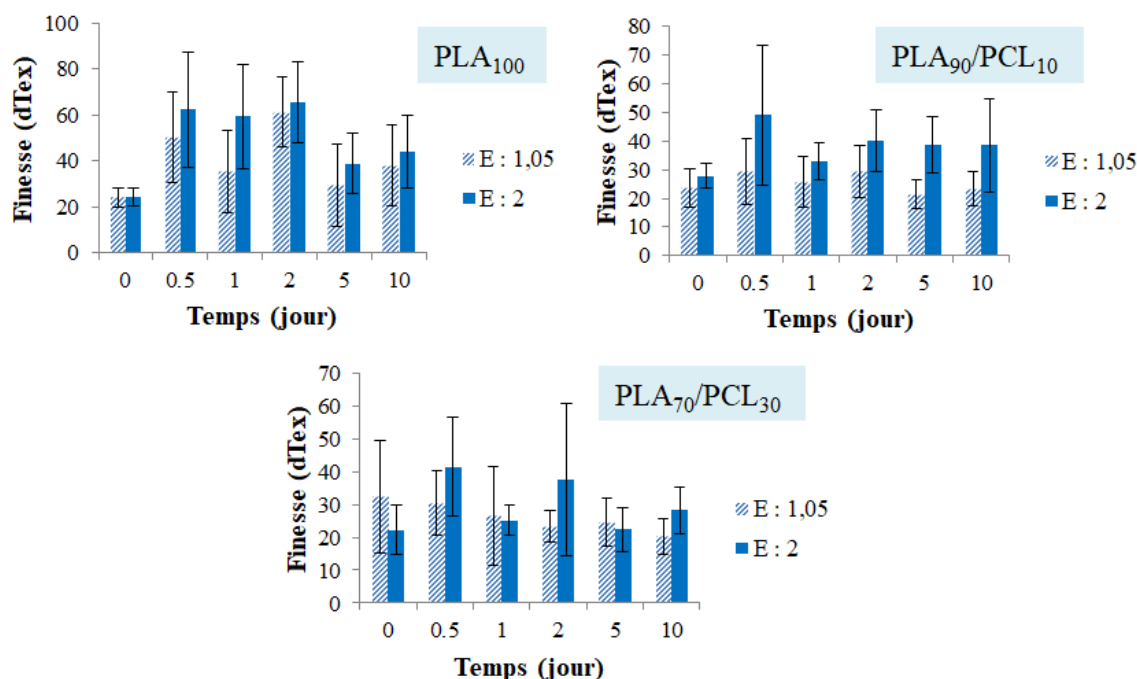


Figure 92 : Finesse du filament en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

La Figure 93 représente l'évolution de la contrainte maximale au cours du temps du PLA₁₀₀, du PLA₉₀/PCL₁₀ et du PLA₇₀/PCL₃₀. La contrainte maximale du PLA diminue très fortement dans la première journée de la dégradation, quel que soit le taux d'étirage appliqué. Par ailleurs, la contrainte maximale des deux autres mélanges (Figure 93, b et c) se maintient tout au long de l'expérience. La dégradation du PLA₁₀₀ se constate en même temps par la diminution de son allongement à la rupture (Figure 94, a) et de son module d'Young (Figure 95, a). Cette dégradation plus rapide des propriétés mécaniques pour le PLA₁₀₀ s'explique par un taux de cristallinité plus faible à $t = 0$, ce qui a entraîné une hydrolyse plus rapide qui se manifeste par l'augmentation de la finesse des filaments (Figure 92, a), donc une augmentation du taux de cristallinité (Figure 91, a) parallèlement à une diminution de masse molaire (Figure 88, a).

Le taux d'étirage a un effet sur les propriétés mécaniques des mélanges PLA/PCL à $t = 0$. Néanmoins, les différents graphiques de contrainte maximale, allongement à la rupture et module d'Young montrent aussi que cette influence ne perdure pas une fois l'hydrolyse entamée. C'est visible, par exemple, sur la Figure 94 (b) où la valeur d'allongement à la rupture des filaments PLA₉₀/PCL₁₀ s'homogénéise dès la première journée de dégradation. Enfin, l'évolution du module d'Young (Figure 95) ne semble pas influencée par le taux d'étirage. Les grands écart-types (a) indiquent que tous les filaments ne se dégradent pas à la même vitesse.

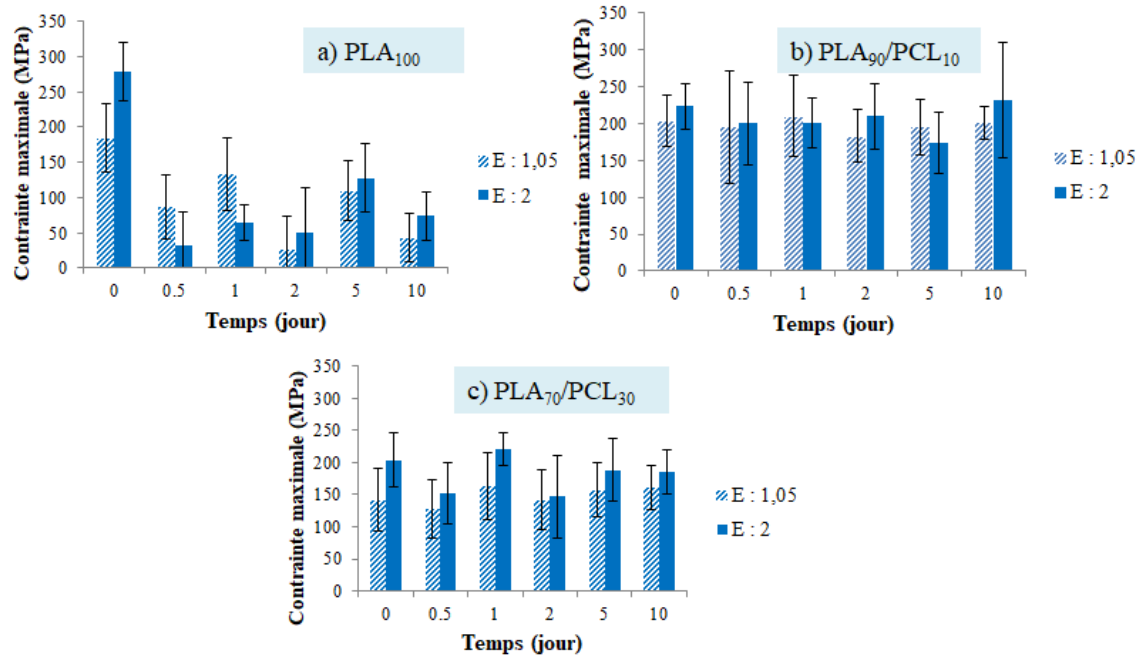


Figure 93 : Contrainte maximale du filament en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

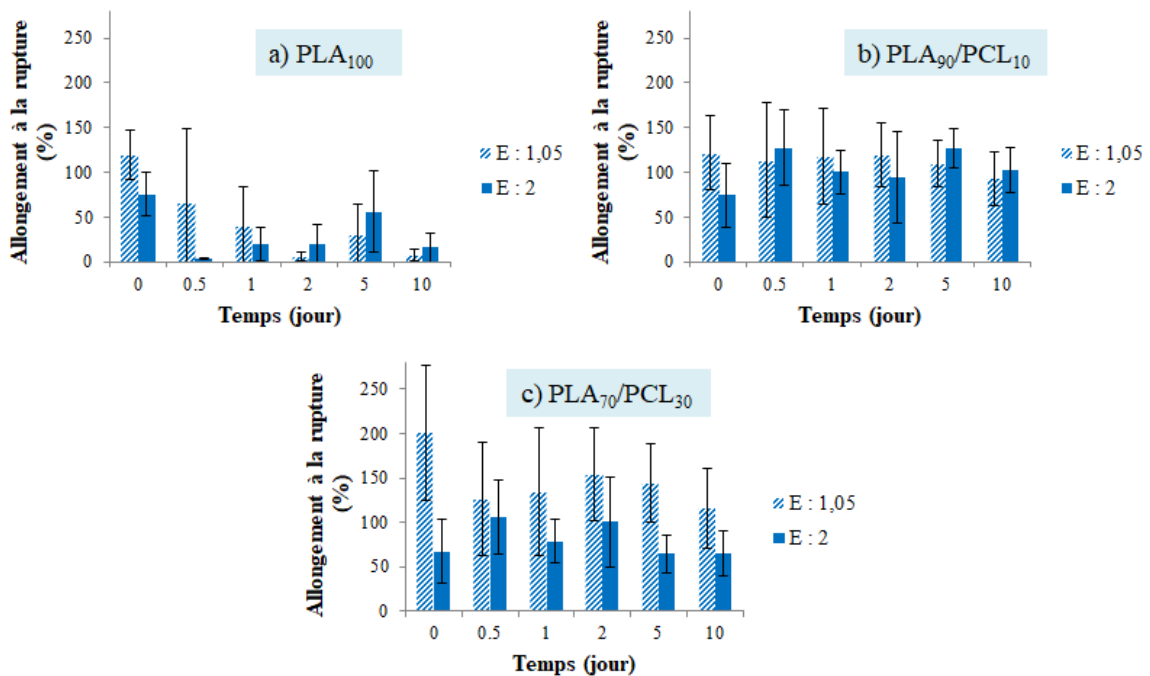


Figure 94 : Allongement à la rupture du filament en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

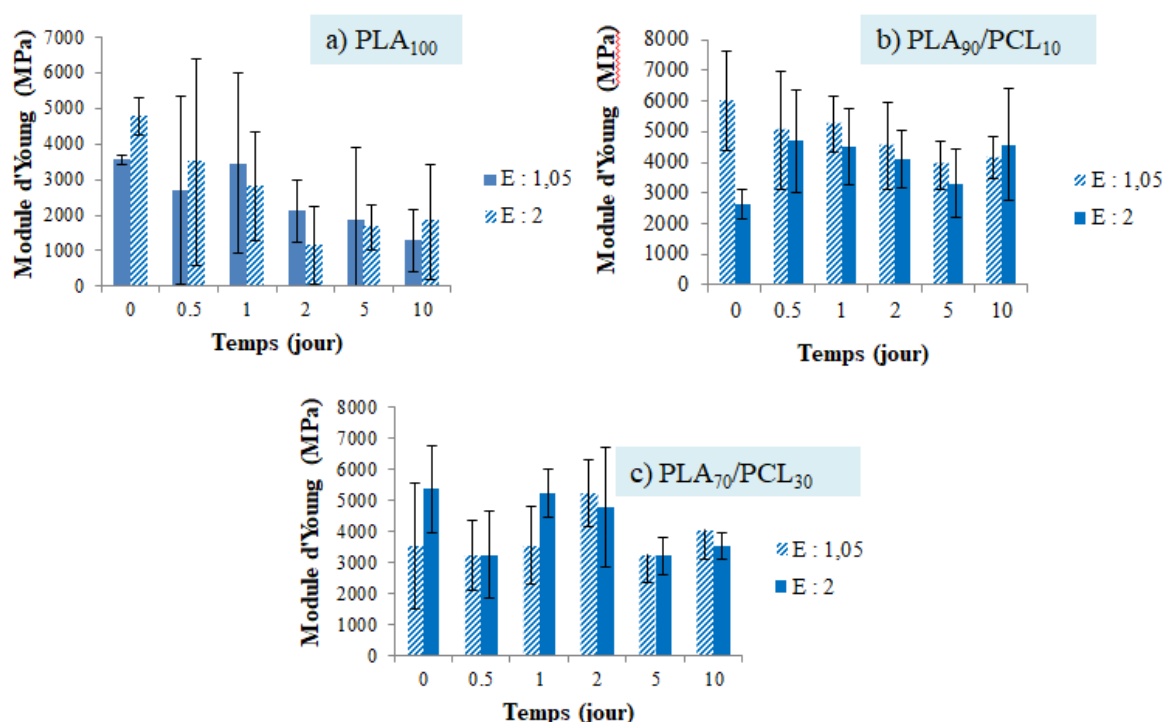


Figure 95 : Module d'Young du filament en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

II.3.4.) Influence de l'étirage et du taux de PCL sur la stabilité dimensionnelle du multifilament

La longueur des multifilaments est évaluée à chaque prélèvement, par la méthode décrite partie I.3.2.a de ce chapitre B, de manière à mesurer la longueur au cours de la dégradation, en fonction de la composition et de l'étirage du multifilament. Les résultats sont représentés sur la Figure 96. Un retrait de 60 % est observé sur le multifilament de PLA₁₀₀, alors même qu'il n'est pas étiré. Ce retrait atteint 66 % pour un taux d'étirage de 2. Néanmoins, l'incorporation de PCL a un effet important sur ce retrait au cours de la dégradation puisqu'il est réduit à 20 % au maximum pour le PLA₉₀/PCL₁₀ (Figure 96, b), et à 6 % pour le PLA₇₀/PCL₃₀ (Figure 96, c). Un taux d'étirage faible limite cet effet sans pour autant avoir une forte influence sur les propriétés physiques, thermiques et mécaniques au cours de la dégradation. Le retrait des multifilaments s'explique par la relaxation de contraintes internes liées au procédé de filage, qui sont relâchées en partie car la dégradation s'effectue à 50 °C soit quelques degrés en dessous de la Tg du PLA ce qui apporte de la mobilité aux macromolécules. La Figure 97 permet de voir l'aspect du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ lors des premiers jours de la dégradation, et en fonction du taux d'étirage. Un taux d'étirage plus élevé entraîne donc une texturation importante en même temps qu'un fort retrait pendant la dégradation.

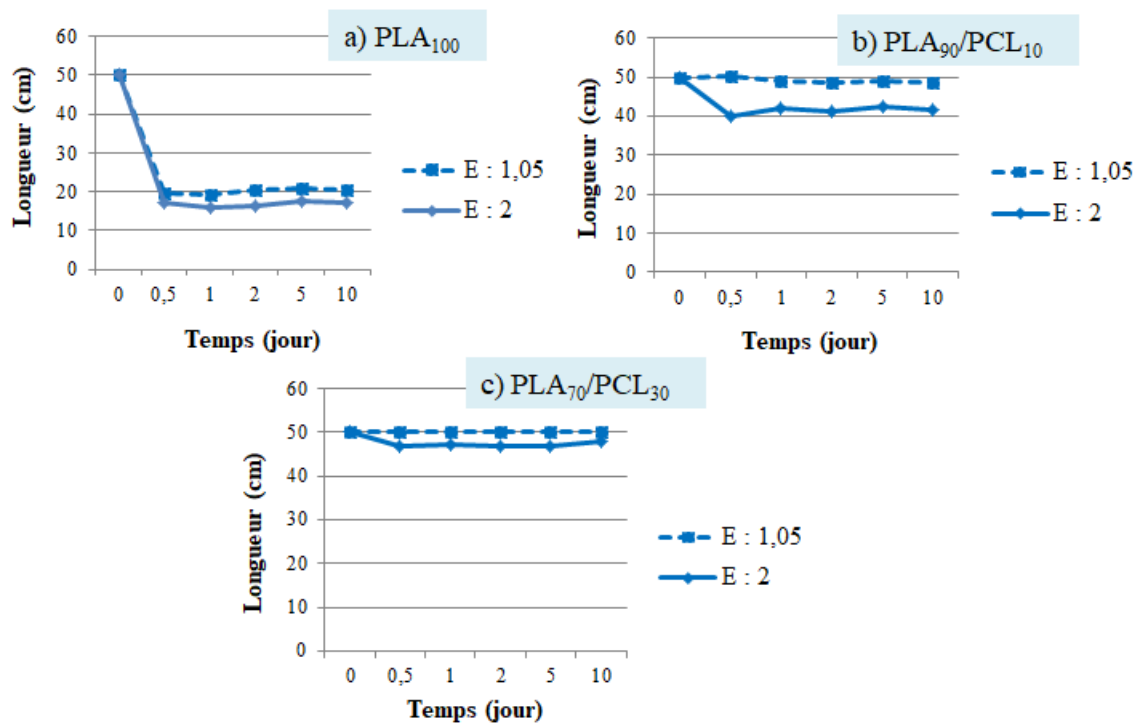


Figure 96 : Longueur du multifilament en fonction du temps et du taux d'étirage : a) PLA₁₀₀, b) PLA₉₀/PCL₁₀, c) PLA₇₀/PCL₃₀

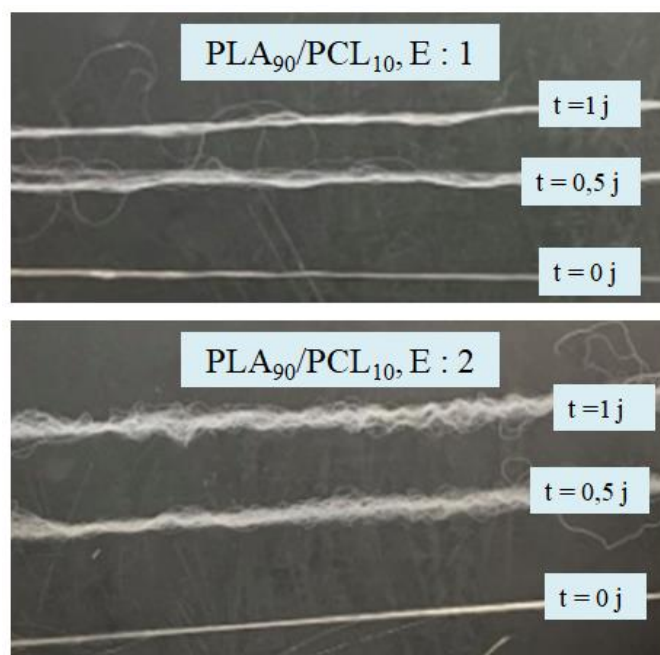


Figure 97 : Aspect du multifilament de PLA₉₀/PCL₁₀ avec un taux d'étirage de 1,05 et 2 au cours de la dégradation

III) Influence de la finesse du multifilament sur la dégradation d'un multifilament PLA₉₀/PCL₁₀

III.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage

L'objectif de cette étude est de montrer l'influence de la finesse des filaments sur leur dégradation. Dans le chapitre B, des monofilaments extrudés et des filaments filés sont comparés pour montrer l'influence de la méthode de mise en œuvre sur les propriétés du mélange PLA/PCL et sa dégradation. Une critique possible de cette démarche est sur la question des dimensions des « objets » considérés. En effet, les monofilaments font entre 1 et 1,5 mm de diamètre alors que filaments obtenus lors du filage en voie fondu ont une section de quelques dizaines de microns [3]. Cependant, pour conclure sur l'influence des dimensions d'un objet sur sa dégradation, il faut comparer des arrangements macromoléculaires proches. Dans cette partie, la composition du mélange est fixée, les vitesses des rouleaux d'étirages aussi de manière à ne pas faire varier le taux d'étirage, donc l'orientation des macromolécules. Seule la vitesse de rotation de la pompe volumétrique varie ce qui a pour conséquence une augmentation de la section des filaments. Les autres conditions de filage de ces multifilaments sont figées et présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions de filage des multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ mis en œuvre pour l'étude de l'influence de la finesse des filaments sur leur dégradation

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
165	180	185	183	180	185	50	150	40	200	X

III.2.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité du multifilament

L'évolution de la masse molaire au cours du temps et en fonction de la vitesse de la pompe est représentée sur la Figure 98. Les filaments les plus fins sont produits lorsque la vitesse (Vp) de la pompe volumétrique est la plus faible, et les plus gros sont produits lorsqu'elle est élevée. Pendant la première semaine de l'étude, aucune tendance ne se dégage quant à l'évolution de la masse molaire des multifilaments. Puis de manière contre-intuitive, c'est le filament le plus gros qui aura conservé la valeur la plus élevée par rapport à sa masse molaire de départ. Au bout de ces 14 jours d'étude, il ne peut être tiré de conclusion sur l'influence de la finesse du filament sur l'évolution de la masse molaire.

Par ailleurs, l'indice de polydispersité a été suivi également et est représenté sur la Figure 99. Pour les 4 filaments les plus fins, l'augmentation de la polydispersité est observée. Cette augmentation est au minimum de 0,15 et au maximum de 0,3 ce montre qu'il existe une dégradation qui est hétérogène pour ce mélange comme expliqué dans le chapitre B. Cela est dû en particulier au rôle nucléant de la phase PCL sur la matrice PLA qui fait augmenter le

taux de cristallinité du PLA. La valeur de l'indice de polydispersité pour le filament le plus épais est, quant à elle, constante.

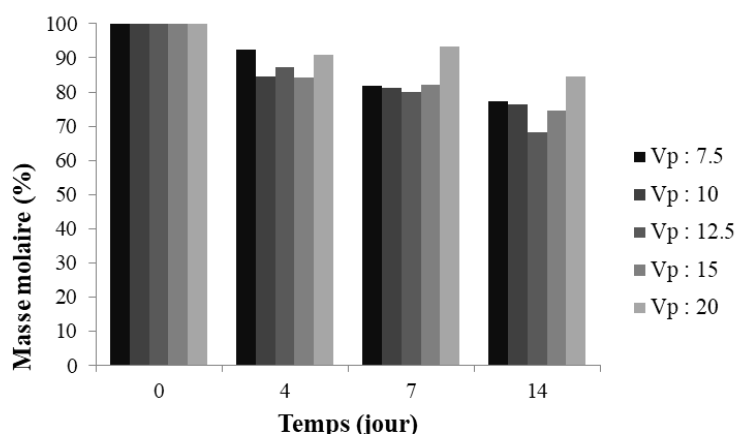


Figure 98 : Masse molaire (%) du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

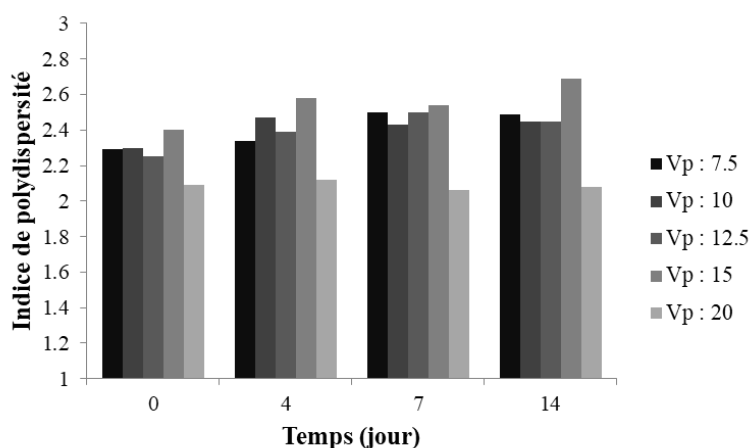


Figure 99 : Indice de polydispersité (PDI) du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

III.3.) Propriétés thermiques du PLA

L'évolution de la température de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité du PLA ont été suivis par DSC et sont représentés sur la Figure 100 et la Figure 101 respectivement. Une augmentation de la température de transition vitreuse peut-être observée pour tous les multifilaments dès le 4^e jour de la dégradation. Cela est en relation avec l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice PLA pour tous les multifilaments également. Il peut être constaté aussi au 4^e jour que la température de transition vitreuse augmente plus pour les filaments les plus épais (de 61,9 °C à 66,1 °C) que pour les filaments les plus fins (de 61,8 °C à 64,5 °C). Puis, au bout de 15 jours de dégradation, les Tg sont à nouveau très proches voire égales quel que soit le débit. Les taux de cristallinité du PLA se situent tous entre 15 % et 20 % au début de l'étude, puis augmentent jusqu'à 50 % environ

pour les 2 filaments les plus fins contre 34 % pour le filament le plus épais. Une tendance semble se dégager ici quant à l'influence de la finesse du filament sur sa cristallisation pendant la dégradation. Néanmoins, il faudrait avoir plus de valeurs pour conforter ces résultats.

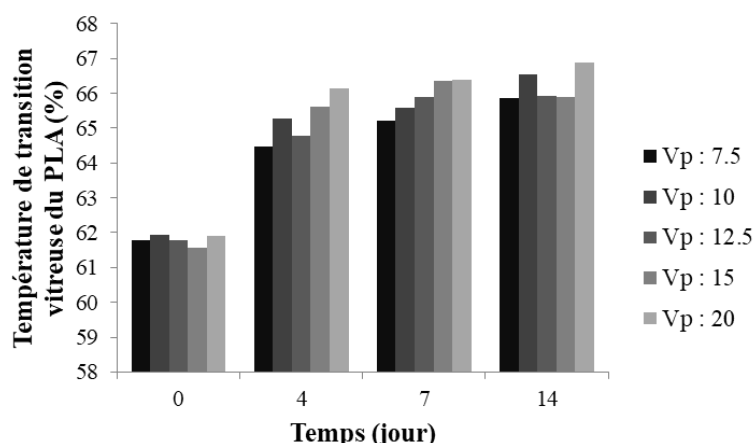


Figure 100 : Température de transition vitreuse (°C) du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

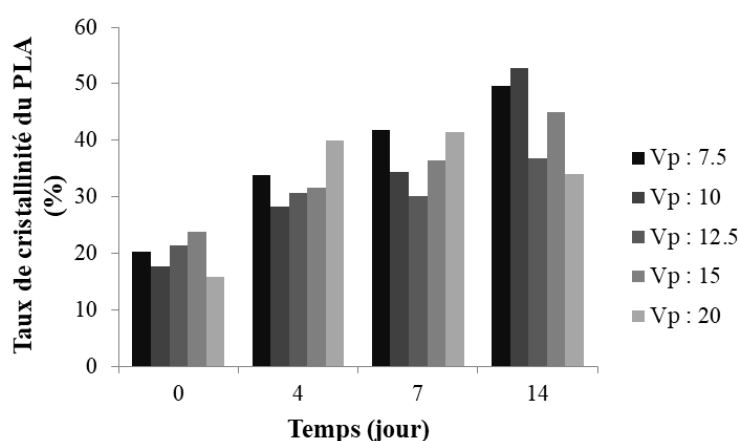


Figure 101 : Taux de cristallinité (%) du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

III.4.) Propriétés mécaniques

Avant les essais de traction, la finesse des filaments est mesurée à l'aide du vibroskope (méthode décrite chapitre B, partie I.3.5.a). Les résultats sont représentés sur la Figure 102. Cette figure permet de suivre le gonflement des filaments au cours de leur dégradation. Dans la partie II de ce chapitre mais aussi dans le chapitre B, il a été remarqué le fort gonflement du PLA extrudé, là où l'incorporation de PCL semble limiter ce phénomène. Les résultats présentés ici confirment cette conclusion. En effet, il n'est pas observé d'augmentation de la finesse pour les 3 filaments les plus fins. Néanmoins, une très légère augmentation de la finesse moyenne est observée au cours de la dégradation pour les 2 filaments les plus épais. Néanmoins, les écart-types restent assez grands pour conclure que la finesse n'évolue pas.

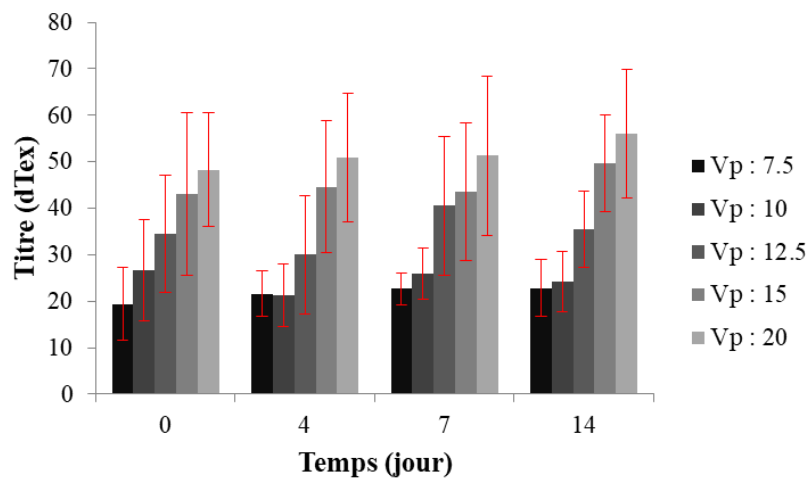


Figure 102 : Finesse (dTex) du filament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

Ensuite, la contrainte maximale, l'allongement à la rupture et le module d'Young sont représentés respectivement sur la Figure 103, la Figure 104 et la Figure 105. La contrainte maximale du filament diminue un peu plus vite pour les deux filaments les plus épais, en passant de 103 MPa à 64 MPa pour le filament produit avec une vitesse de la pompe de 15 par exemple, là où il passe de 94 MPa à 72 MPa pour celui produit avec une vitesse de pompe de 7,5.

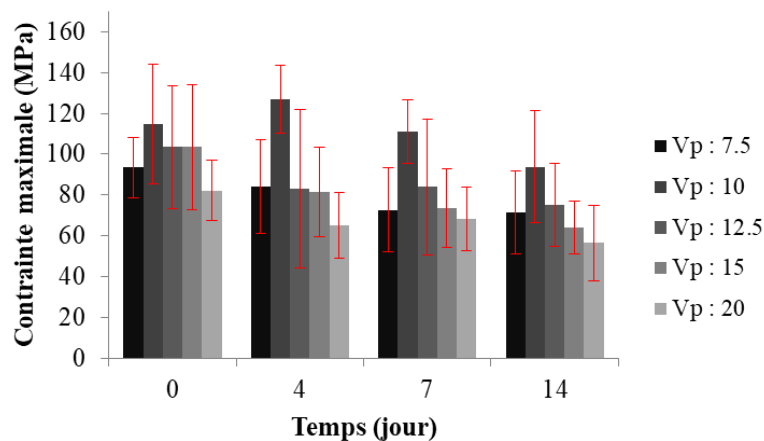


Figure 103 : Contrainte maximale (MPa) du filament de PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique Vp

C'est sur les allongements à la rupture que la dégradation des filaments se constate le mieux. Ils sont élevés au départ de l'étude à cause du faible étirage appliqué pendant le filage, mais bien qu'ils soient proches pour les différents multifilaments, une diminution plus forte de l'allongement à la rupture est observée pour les 2 filaments les plus épais (Vp : 15 et Vp : 20). En effet, il leur reste en moyenne 29 % et 26 % de leur allongement à la rupture initial contre 66 % par exemple pour le filament le plus fin (Vp : 7.5). La dégradation de l'allongement à la rupture montre donc une dégradation plus rapide pour les filaments les plus

gros, ce qui concorde avec les taux de cristallinité élevés des filaments les plus fins, qui limitent cette dégradation.

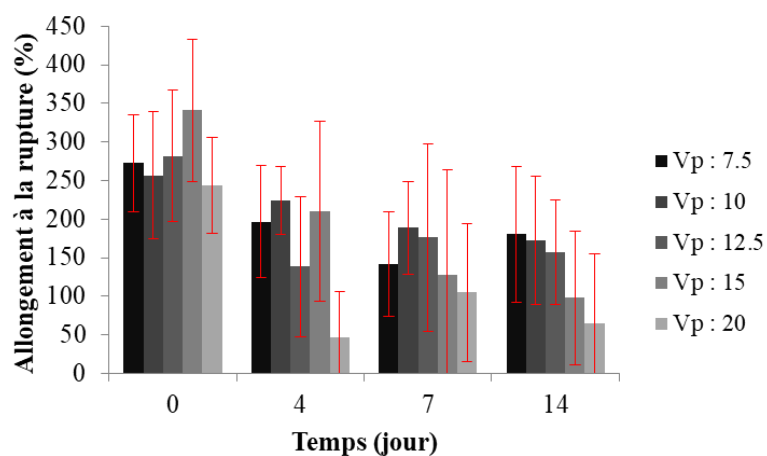


Figure 104 : Allongement à la rupture (%) du filament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique V_p

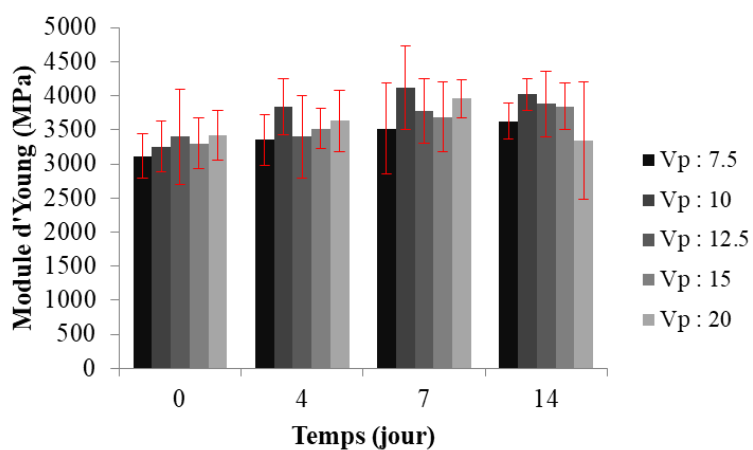


Figure 105 : Module d'Young (GPa) du filament de PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la vitesse de la pompe volumétrique V_p

IV) Influence du traitement thermique et de l'étirage sur la dégradation de multifilaments en PLA

IV.1.) Systèmes étudiés et paramètres de filage

Dans cette partie, les systèmes étudiés sont exclusivement en PLA car un traitement thermique différent est appliqué via les rouleaux d'étirages. En effet, les températures des rouleaux d'étirages sont plus élevées comme indiqué sur le profil 1 dans le Tableau 9 (voir les températures Tr1 et Tr2). La température du rouleau d'étirage est choisie en s'appuyant sur des travaux antérieurs menés sur le filage en voie fondu du PLA, en particulier une publication de SolarSKI *et al.* [4] dans laquelle il est montré que 110°C est une température qui permet d'optimiser les propriétés mécaniques des filaments. Cependant ce traitement n'aurait pas pu être appliqué à des multifilaments contenant 30 % ou même 10 % de PCL à cause du risque de casse par fusion de la PCL. Les multifilaments fabriqués sont détaillés dans le Tableau 10.

Tableau 9 : Conditions de filage des différents multifilaments

	Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
Profil 1	184	205	210	200	183	190	70	X	110	200	10
Profil 2	175	180	185	183	180	185	50	X	40	200	10

Tableau 10 : profils thermiques du pilote de filage et taux d'étirages choisis pour les multifilaments produits

Formulation	Vr1 (m/min)	E (Vr2/Vr1)	Profil
PLA ₁₀₀	50	4	1
	100	2	
	50	4	2
	100	2	

Dans la suite de la partie IV, les légendes hachurées représentent les systèmes dont le taux d'étirage est de 2 alors que les légendes pleines représentent les systèmes avec un taux d'étirage de 4. Par ailleurs, les légendes en orange représentent les systèmes dont le post-traitement thermique est le plus faible, alors que les légendes en rouge représentent les systèmes pour lesquels le post-traitement thermique est le plus fort.

IV.2.) Caractérisation de la masse molaire et de la polydispersité des multifilaments en PLA

Le suivi de la masse molaire des différents multifilaments ayant été effectué dans des études différentes, une des séries de données de la Figure 106 présente des prélèvements à des moments différents des autres. Cela n'empêche pas d'établir des tendances.

La Figure 106 représente l'évolution des masses molaires au cours du temps pour les quatre PLA₁₀₀ comparés dans cette étude. La baisse de masse molaire la plus rapide observée est celle du PLA avec un étirage de 2 et un faible traitement thermique puisqu'il perd près de 50 % de sa masse molaire initiale en 9 jours. A l'inverse, le PLA ayant subi le traitement thermique et l'étirage les plus importants s'est dégradé le moins vite : en effet sa masse molaire est aux alentours de 80 % après 14 jours de dégradation. Une partie de l'explication se situe au niveau de la cristallinité au début de la dégradation comme montre plus tard dans la partie IV.3 de ce chapitre C. Par ailleurs, l'orientation des macromolécules facilitant la cristallisation [4], il est cohérent de constater que, pour un traitement thermique donné, le PLA le plus étiré résiste mieux à la dégradation. Le choix du traitement thermique est important aussi, le PLA avec un étirage de 2 et un traitement thermique élevé se dégrade moins vite que le PLA avec un faible traitement thermique et un étirage de 4.

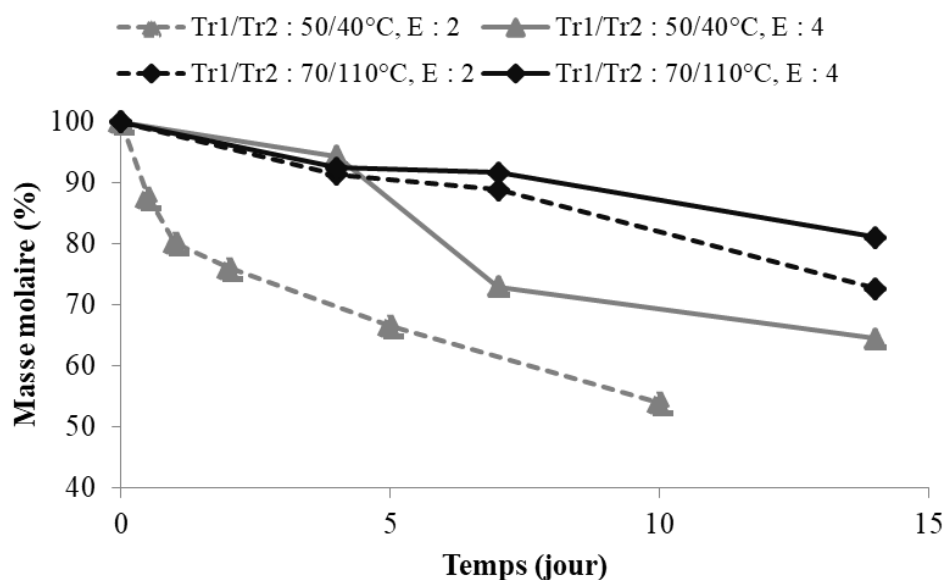


Figure 106 : Masse molaire (%) en fonction du temps, de l'étirage et des températures des rouleaux chauffants

Par ailleurs, la polydispersité des différents multifilaments de PLA, représentés sur la Figure 107, varie assez peu au cours de la dégradation ce qui montre une dégradation assez homogène dans les filaments. Par exemple, l'indice de polydispersité du PLA avec l'étirage et le traitement thermique les plus importants ne varie que de 0.13 en 15 jours de dégradation. C'est assez négligeable comparé, par exemple, aux variations de polydispersité observées dans certains mélanges PLA/PCL.

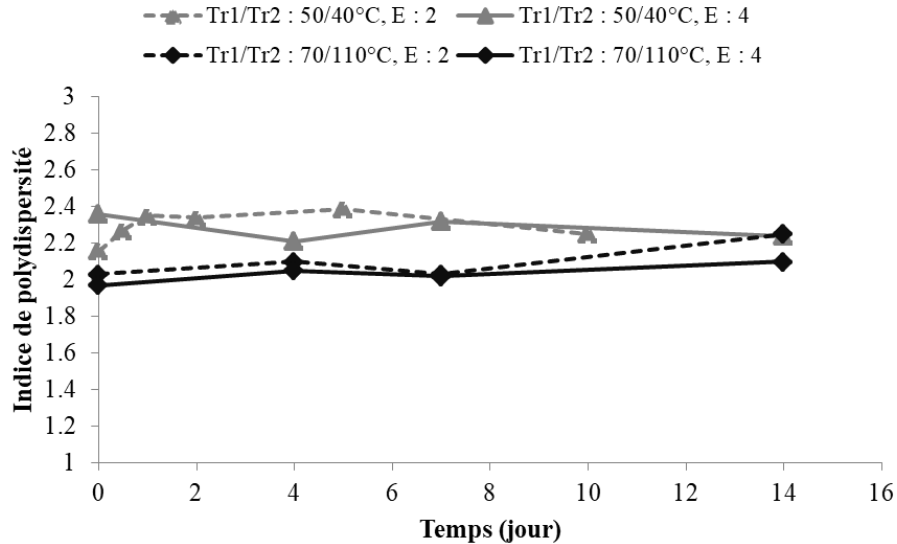


Figure 107 : Indice de polydispersité en fonction du temps, de l'étirage et des températures des rouleaux chauffants

IV.3.) Propriétés thermiques du PLA

Il a été vu précédemment que l'étirage des multifilaments faisait baisser le pic de cristallisation froide et diminuait son intensité, ce qui entraîne l'augmentation du taux de cristallinité du PLA par l'étirage. Rappelons que c'est un phénomène répandu dans la littérature sur le filage du PLA [1,2]. Le traitement thermique favorise l'augmentation du taux de cristallinité aussi et cela s'observe par la disparition de la température de transition vitreuse que l'on constate sur la Figure 108. Souvent, dans la littérature, l'augmentation de l'étirage a pour conséquence une augmentation de cette Tg [4–6], parfois la disparition de ce pic est évoquée [4]. Une température plus élevée des rouleaux d'étirage peut amener à une forte atténuation des différents phénomènes comme la relaxation et la cristallisation froide [6].

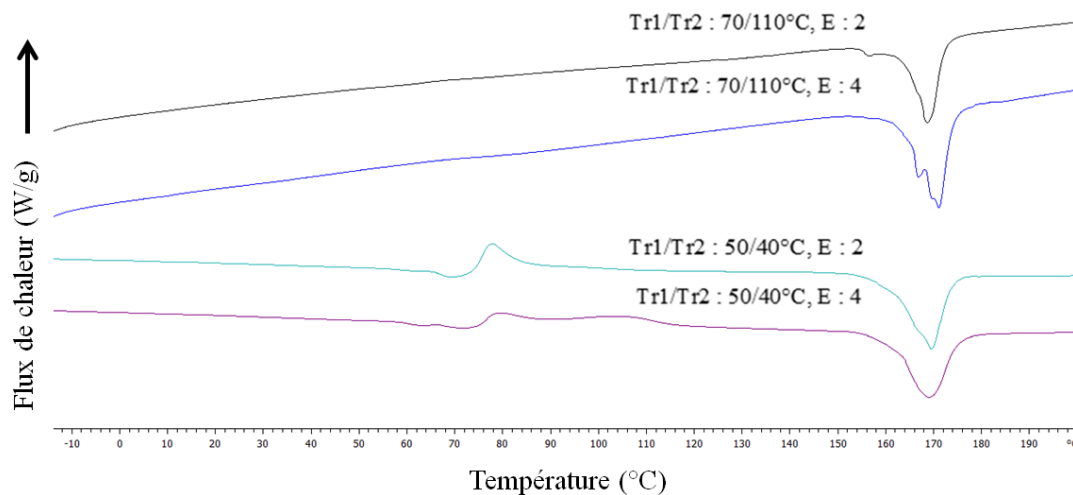


Figure 108 : Courbes DSC de montée en température des PLA en fonction des températures des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqués

La Figure 109 représente les taux de cristallinité relevés au cours du temps pour ces 4 matériaux. Au début de l'expérience, les taux de cristallinité des PLA avec un traitement thermique faible sont proches (17,05 % pour E = 2, 18,45 % pour E = 4), alors que dans le cas contraire ce taux passe de 27,3 % à 36,4 % en passant d'un étirage de 2 à un étirage de 4. Cela confirme que la température des rouleaux d'étirages adéquate favorise l'impact de l'étirage sur la cristallinité du multifilament produit. Au cours de la dégradation, le taux de cristallinité des multifilaments ayant subi un faible traitement thermique augmente rapidement jusqu'à 46,3 % et 42,6 % pour des taux d'étirage de 2 et 4 respectivement, alors que dans le cas d'un plus fort traitement, le taux de cristallinité reste assez constant. En effet, pour un étirage de 4 le taux de cristallinité se maintient entre 36 % et 37 % et entre 27 % et 31 % pour un étirage de 2. Cette constance explique en grande partie la faible diminution de masse molaire obtenue pour ces multifilaments et vus Figure 106, alors que dans le cas des filaments faiblement traités, cette diminution était beaucoup plus importante.

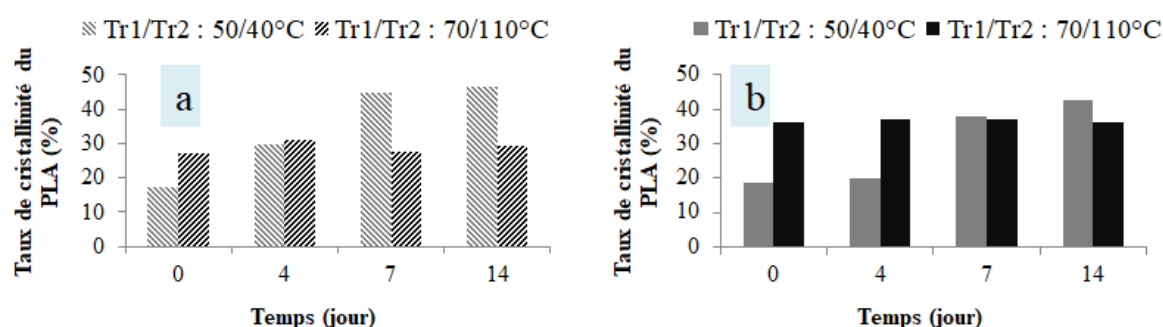


Figure 109 : Taux de cristallinité du PLA en fonction du temps, des températures des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqués : a) E = 2 et b) E = 4

IV.4.) Propriétés mécaniques

Le traitement thermique adéquat sur les multifilaments de PLA ayant permis l'augmentation du taux de cristallinité, il n'est pas étonnant d'obtenir des résultats très différents de précédemment pour ce qui est de la finesse des filaments de PLA. En effet, les filaments de PLA vierge gonflent fortement au cours de la dégradation et cela témoigne de leur prise en eau. La mesure étant réalisée à l'aide du vibroscope à chaque prélèvement. Après un traitement thermique plus fort, la finesse des filaments de PLA est très constante comme on peut voir sur la Figure 110. C'est une conséquence directe du taux de cristallinité initial de ces filaments qui est bien plus élevé, limitant ainsi l'accès à l'eau des parties amorphes de fait moins étendues.

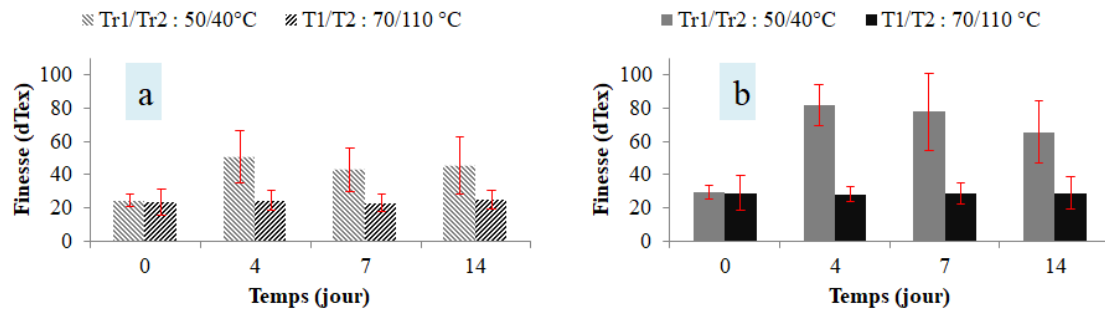


Figure 110 : Finesse du filament de PLA en fonction du temps, des températures des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqués : a) E = 2 et b) E = 4

La contrainte maximale, l'allongement à la rupture et le module d'Young sont représentés sur les Figure 111, Figure 112 et Figure 113 respectivement. Il est évoqué, dans la partie II, que les propriétés mécaniques du PLA se dégradent rapidement par rapport aux mélanges PLA/PCL étudiés.

Ce qui apparait directement en appliquant des températures plus élevées sur les rouleaux d'alimentation et d'étirage, c'est justement la persistance de ces propriétés au cours de la dégradation. Bien que la contrainte maximale du PLA le plus étiré soit plus élevée au départ de l'expérience, elle diminue moins par rapport à sa valeur de départ que dans le cas du PLA ayant un étirage de 2.

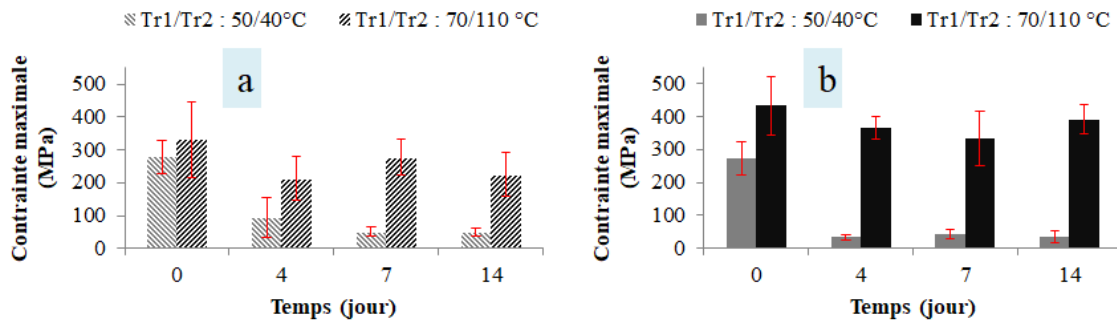


Figure 111 : Contrainte maximale du filament en fonction du temps, de la température des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqué : a) E = 2 et b) E = 4

Par ailleurs, l'allongement à la rupture des PLA produits avec un fort traitement thermique se maintient aussi au cours de la dégradation, une très légère diminution peut être notée pour le PLA ayant un étirage de 4, il passe de 44 % à 37 % par exemple. L'étirage de 4 combiné au traitement thermique adéquat permet également la réduction des écart-types ce qui montre une meilleure homogénéité des filaments, en particulier au cours de la dégradation.

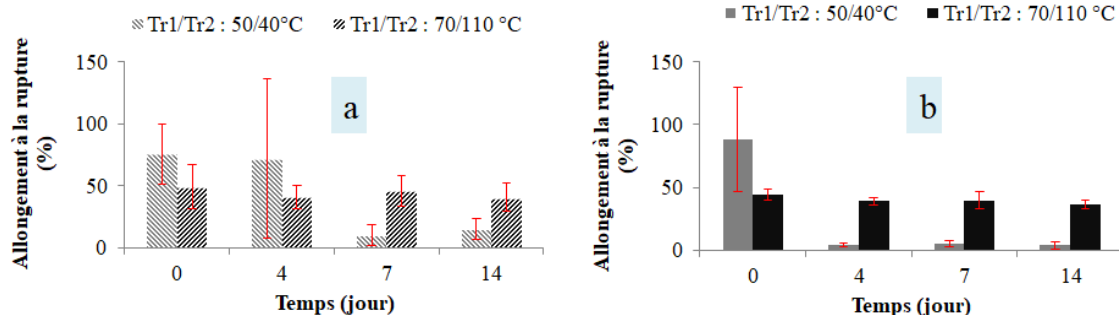


Figure 112 : Allongement à la rupture en fonction du temps, des températures des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqués : a) E = 2 et b) E = 4

Finalement, l'augmentation des températures des rouleaux d'étirage permet en moyenne une augmentation du module d'Young d'un peu moins d'1 GPa. Puis, l'influence de ces températures sur le module d'Young est très nette au cours de la dégradation. En effet, là où il diminuait très fortement dans les premiers jours avec des températures de rouleaux faibles, il se maintient lorsqu'on applique des températures plus élevées. Cela est à mettre en lien avec un taux de cristallinité constant et une masse molaire qui ne diminue que très peu. Ce dernier facteur étant très important pour obtenir un module d'Young élevé, comme relevé dans une étude de Yuan *et al.* dans laquelle des modules de 4,46, 4,96 et 5,22 GPa sont obtenus pour des PLA dont les masses molaires sont respectivement de 262 800, 304 700 et 494 600 mol [6].

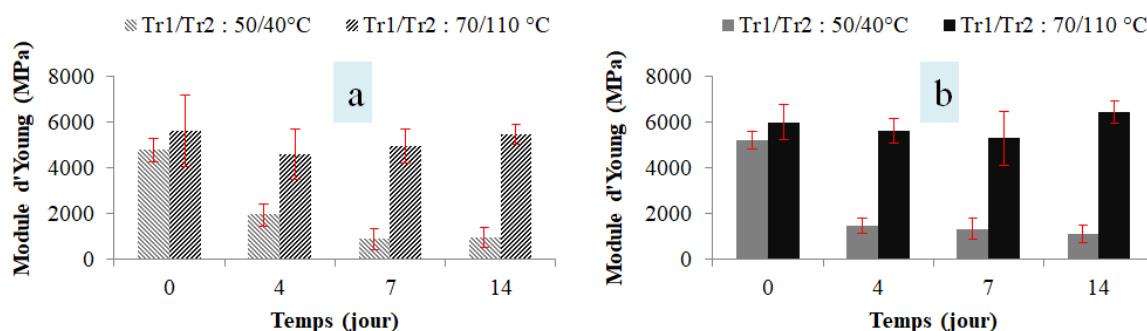


Figure 113 : Module d'Young en fonction du temps, des températures des rouleaux d'étirage et du taux d'étirage appliqués : a) E = 2 et b) E = 4

IV.5.) Stabilité dimensionnelle des multifilaments de PLA

Le retrait observé au cours de la dégradation des multifilaments a été quantifié. Pour un étirage donné, l'influence du traitement thermique sur la stabilité dimensionnelle au cours du temps est décisive. Sur la Figure 114, pour un étirage de 2, le retrait passe de plus de 60 % à 4 % avec une augmentation du traitement thermique. Par ailleurs, l'étirage a aussi un effet comme vu partie II. Dans le cas d'un fort post-traitement thermique, l'étirage améliore

toujours la stabilité dimensionnelle. Le retrait passe de 4 % à 2 % lorsque l'étirage passe de 2 à 4.

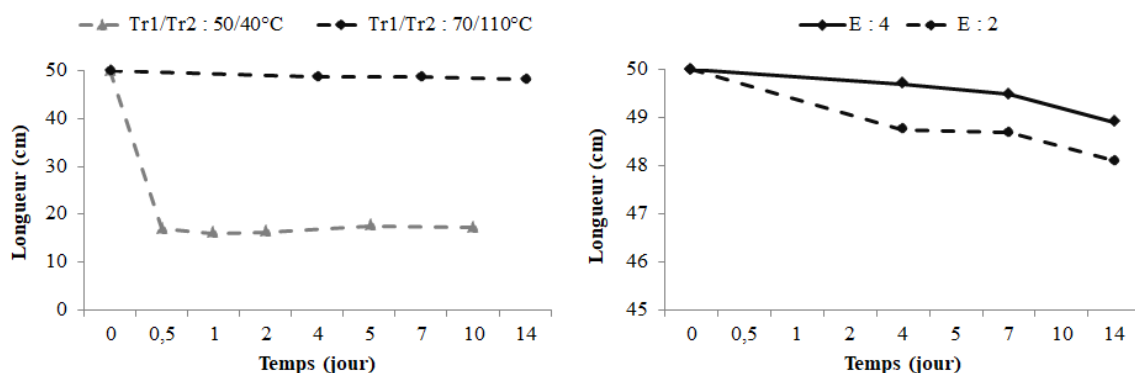


Figure 114 : Longueur du multifilament de PLA en fonction du temps, à gauche en fonction des températures des rouleaux d'étirage à étirage fixé à 2, et à droite en fonction de l'étirage avec les températures des rouleaux d'étirage fixées à 70 °C/110 °C

Le phénomène de retrait est observé en général lorsque la température dépasse la T_g , puisque ce faisant, la mobilité des macromolécules est accrue, en particulier celle des parties amorphes du polymère. Cependant, en thermofixant correctement le multifilament, cette mobilité est réduite à cause de la cristallinité plus élevée qui augmente la stabilité dimensionnelle [4]. Néanmoins dans l'étude réalisée ici, la température de la dégradation maximale est 50 °C, ce qui se situe en dessous de la T_g du PLA. Ce sont donc aussi les coupures des macromolécules par hydrolyse qui favorisent la mobilité de celles-ci. Cela joue aussi sur le retrait du PLA.

V) Etude de la stabilité dimensionnelle d'étoffes tricotées lors de la dégradation *In Vitro*

L'objectif de cette dernière partie est d'étudier la stabilité dimensionnelle de tricotés en PLA₁₀₀ et en PLA₉₀/PCL₁₀ produits avec un étirage de 2, en fonction de la serre et de la texture lors du tricotage.

V.1.) Influence de la serre sur la stabilité dimensionnelle de tricotés

V.1.1.) Influence de la serre sur la stabilité dimensionnelle de tricotés en PLA₁₀₀

Durant la campagne de dégradation, la masse surfacique et l'épaisseur sont mesurées et la porosité est calculée. La masse surfacique de tricotés en PLA en fonction de la serre et au cours de la dégradation est représentée sur la Figure 115. Plus la serre est élevée plus la masse surfacique est faible. Cela s'explique par la quantité de fil plus élevée absorbée dans une rangée pendant la fabrication. Une fois le tricot tombé fabriqué, il se détend plus facilement, faisant diminuer la masse surfacique. Par ailleurs, une augmentation conséquente de la masse surfacique est observée dès les premières heures de la dégradation. Elle est attribuée à plusieurs facteurs. Tout d'abord, la prise en eau du PLA qui, comme ça a été observé sur les filaments de PLA₁₀₀ précédemment, est très importante. Ensuite le retrait du multifilament constituant ce tricot pouvant aller au-delà de 60 %, la structure se referme sur elle-même.

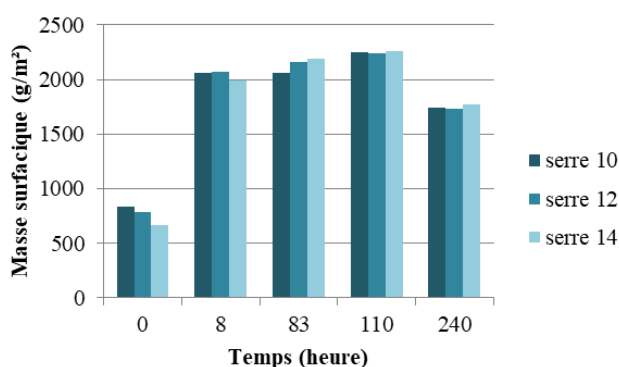


Figure 115 : Masse surfacique de tricotés en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la serre

Bien que cette instabilité se traduise fortement sur la masse surfacique du tricot, elle n'est pas constatée sur l'évolution de l'épaisseur (Figure 116). En effet, celle-ci reste proche des valeurs de départ +/- 3 mm, ce qui n'est pas un changement conséquent. Par contre, la contraction de la structure entraîne une diminution de la porosité, représentée sur la Figure 117. Le tricot fabriqué avec une serre de 14 se démarque des deux autres, sa porosité à la fin de l'étude étant passée de 85,4 % à 54 % contre 80 % à 43,2 % et 44,4 % pour les tricotés avec une serre de 10 et 12 respectivement. Un phénomène de désorganisation de la structure est observé pour les tricotés fabriqués avec une serre de 14, contrairement à ceux fabriqués avec une serre de 10 ou 12. Ce phénomène est visible sur la Figure 121. Le retrait du multifilament pourrait donc entraîner une désorganisation de la structure tricotée et pas forcément une contraction.

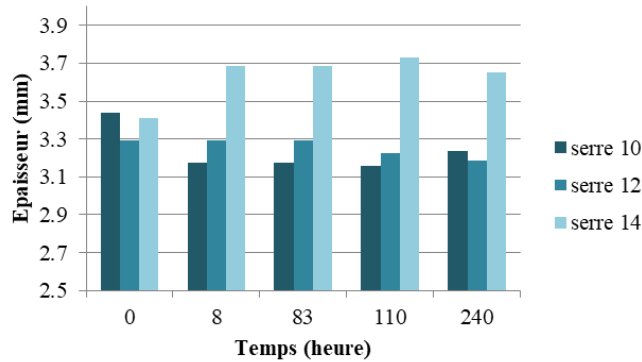


Figure 116 : Epaisseur de tricots en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la serre

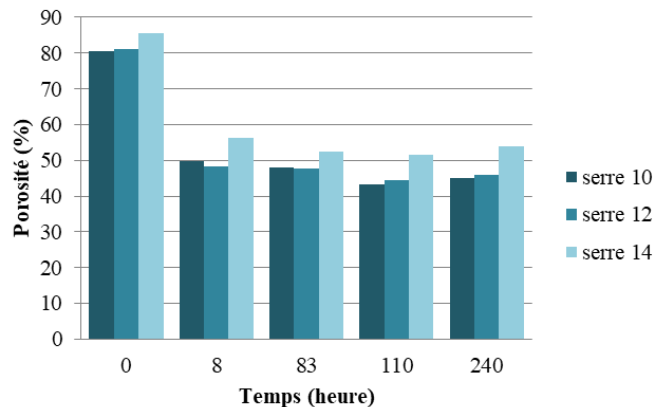


Figure 117 : Porosité de tricots en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la serre

V.1.2.) Influence de la serre sur la stabilité de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀

Le tricot PLA₉₀/PCL₁₀ se comporte différemment du tricot PLA₁₀₀ comme cela peut être observé sur la Figure 118 qui représente l'évolution de la masse surfacique au cours du temps. Il y a une augmentation de celle-ci, mais elle reste beaucoup plus faible que pour le PLA₁₀₀. Par exemple, un tricot fabriqué avec une serre de 12 en PLA₁₀₀ passait de 788 g/m² à 2072 g/m² en quelques heures de dégradation alors que son homologue en PLA₉₀/PCL₁₀ augmente seulement de 50 g/m² dans le même laps de temps.

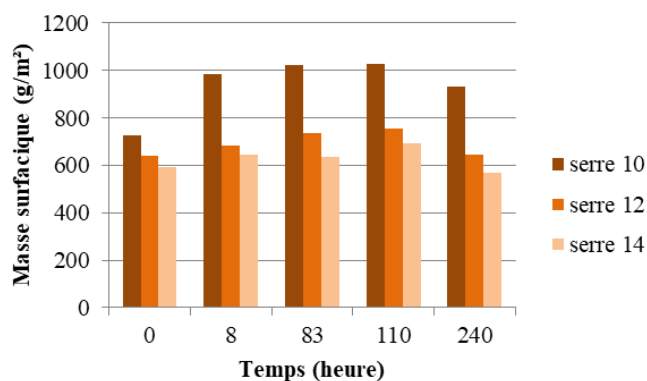


Figure 118 : Masse surfacique de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la serre

En conséquence, la porosité de ces tricots (Figure 120) n'évolue que très peu au cours de l'étude. La diminution la plus franche étant celle du tricot fabriqué avec une serre de 10, qui passe de 82,3 % à 73,2 % de porosité en quelques jours. Par ailleurs, la plus grande différence d'épaisseur (Figure 119) est observée entre les tricots de serre 10 et 14 au cours de la dégradation avec une différence de 1 mm entre les deux. C'est le tricot le moins serré qui a donc l'épaisseur la plus importante, comme dans le cas du PLA₁₀₀. La Figure 121 permet de visualiser la différence entre le tricot de serre 12 et celui de serre 14. La porosité plus importante de ce dernier, induite par une structure plus lâche, se voit.

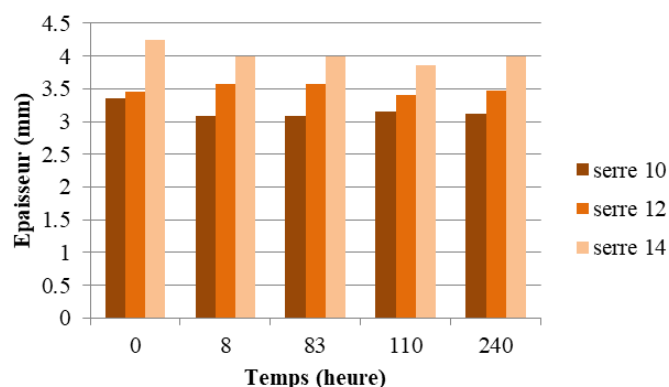


Figure 119 : Epaisseur de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la serre

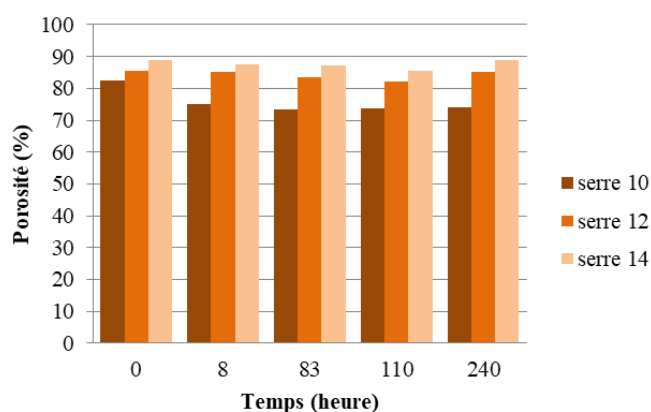


Figure 120 : Porosité de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la serre

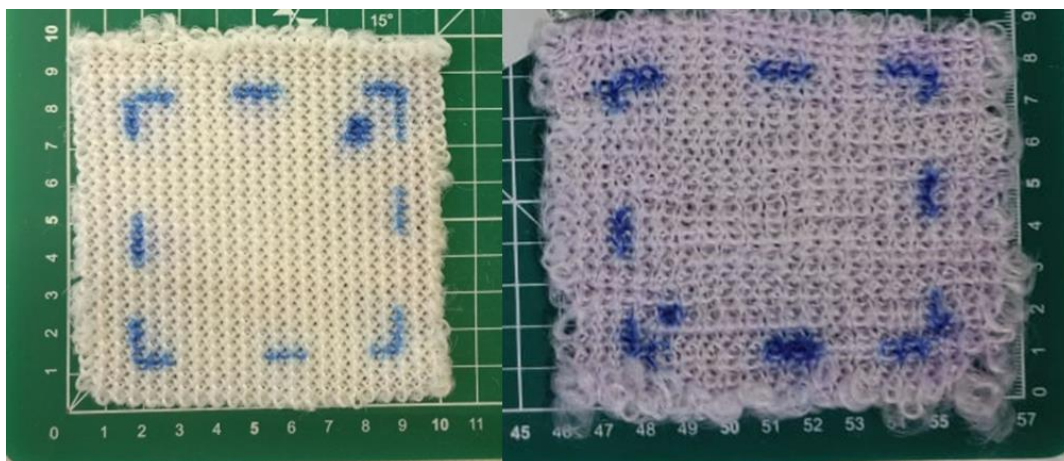


Figure 121 : Tricots en PLA₉₀/PCL₁₀, fabriqués avec une serre de 12 (à gauche) et de 14 (à droite) après 110 heures de dégradation

V.2.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots

V.2.1.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots en PLA₁₀₀

Comme expliqué dans la partie I, méthodes de caractérisations, des tricots d'une autre contexture que la côte 1x1 sont produits afin de voir la différence de stabilité avec celle-ci. Cette contexture, le point de Rome, est choisie pour sa symétrie et son équilibre afin d'être comparable à la côte 1x1 au cours de la dégradation, ce qui est le cas pour très peu de contextures. Bien que les masses surfaciques restent très proches au cours de la dégradation, comme le montre la Figure 122, le point de Rome en PLA₁₀₀ est à la fois plus épais (Figure 123) et moins poreux (Figure 124) que la côte 1x1. En effet, la côte 1x1 a une structure assez stable pendant le retrait car toutes les aiguilles travaillent à chaque passage du chariot de la machine, alors que le point de Rome est une structure plus dense qui consomme plus de fil à la fabrication.

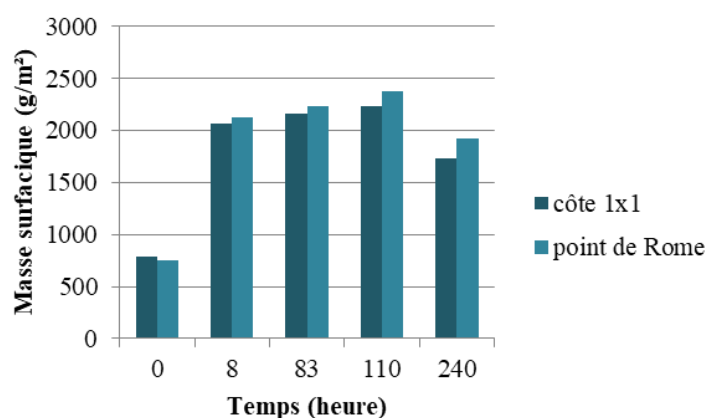


Figure 122 : Masse surfacique de tricots en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la contexture

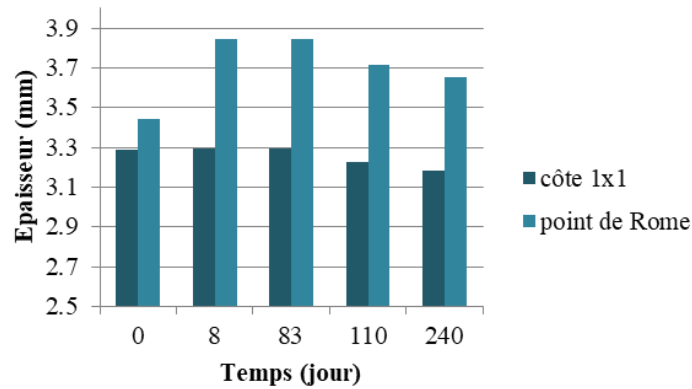


Figure 123 : Epaisseur de tricots en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la contexture

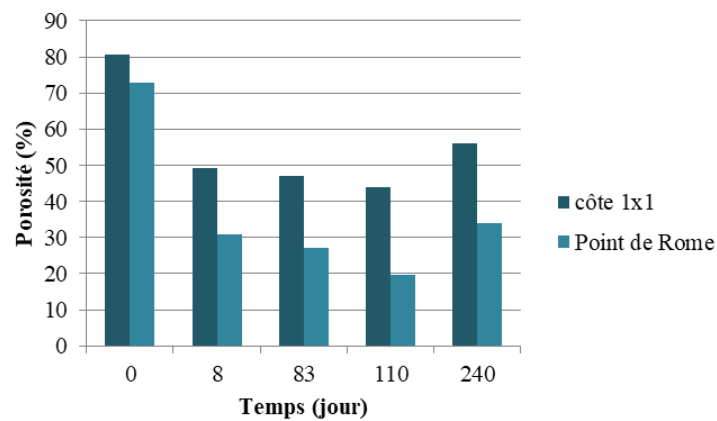


Figure 124 : Porosité de tricots en PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la contexture

V.2.2.) Influence de la contexture sur la stabilité dimensionnelle de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀

Dans le cas du PLA₉₀/PCL₁₀, le point de Rome est plus lourd (Figure 125) que la côte 1x1 alors que les épaisseurs sont quasi-identiques (Figure 126). Néanmoins et comme pour le PLA₁₀₀, la porosité du point de Rome est plus faible que celle de la côte 1x1 au cours de la dégradation (Figure 127). Dans le cas du PLA₁₀₀, la faible porosité du point de Rome semble due au fort gonflement des filaments et au retrait du multifilament, alors que dans le cas du PLA₉₀/PCL₁₀, le point de Rome est initialement plus lourd que la côte 1x1 ce qui peut limiter la comparaison.

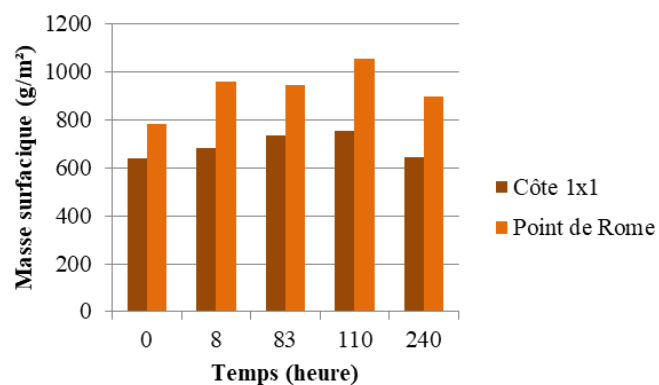


Figure 125 : Masse surfacique de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la contexture

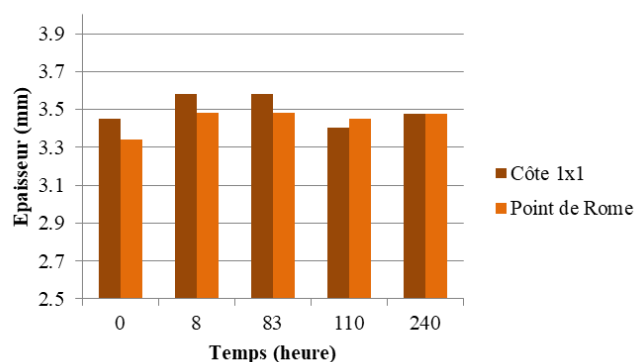


Figure 126 : Epaisseur de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la contexture

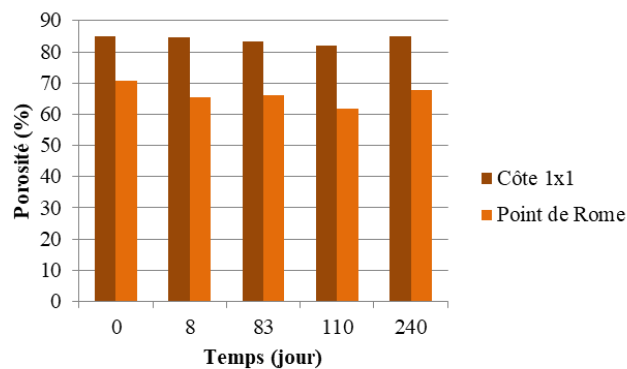


Figure 127 : Porosité de tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et de la contexture

Conclusion du chapitre C

Ce chapitre avait pour but l'étude de l'influence des différents paramètres de filage sur la dégradation de multifilaments et de tricots.

Dans un premier temps, l'influence de l'incorporation de PCL sur la stabilité dimensionnelle du multifilament de PLA au cours de la dégradation a été mise en avant, réduisant son retrait de 60 % à 20 % au maximum. Néanmoins, en choisissant de travailler avec un mélange biphasique, on limite le taux d'étirage applicable et donc il est difficile d'obtenir des propriétés différentes d'un taux d'étirage à l'autre, à composition fixée.

En deuxième lieu, un système a été retenu pour étudier l'influence de la section du filament de polymère lors du filage sur la dégradation de ses propriétés. Il ressort que les filaments les plus fins atteignent des taux de cristallinité plus élevés, et les filaments les plus épais se dégradent plus vite, en particulier en ce qui concerne l'allongement à la rupture qui tombe sous les 30 % de sa valeur initiale alors qu'il reste supérieur à 60 % pour les filaments les plus fins.

En troisième lieu, le PLA a été étudié hors mélange, sans la PCL, de manière à faire intervenir un autre paramètre : la température des rouleaux d'étirage. De cette manière, des taux d'étirages plus élevés ont pu être envisagés. Cette fois, la stabilité dimensionnelle du multifilament est très bonne avec un retrait inférieur à 4 %. Un étirage élevé combiné à un traitement thermique élevé inverse même les observations de la 1^{ère} partie sur la relation entre l'étirage et le retrait puisque le PLA le plus étiré est celui qui a le moins grand retrait. Par ailleurs, le traitement thermique a permis d'augmenter fortement le taux de cristallinité du PLA, et donc la persistance de ses propriétés mécaniques au cours de la dégradation.

Enfin, la stabilité dimensionnelle et la porosité de tricots en PLA₁₀₀ et PLA₉₀/PCL₁₀ a été étudiée en fonction de paramètres de fabrication comme la serre et le choix de la contexture. Les résultats de la 1^{ère} partie se reflètent dans le comportement des tricots. En effet, la porosité des tricots de PLA₁₀₀ chute rapidement alors que celle des tricots en PLA₉₀/PCL₁₀ se maintient. Le choix de la serre semble aussi déterminant : une serre trop élevée pouvant entraîner un démaillage de la structure.

Deux stratégies ressortent à l'issue de ce chapitre pour limiter les problèmes de stabilité dimensionnelle des multifilaments au cours de la dégradation : l'incorporation de PCL ou un fort traitement thermique. Chaque méthode excluant l'utilisation de l'autre. L'application finale pourrait aider à déterminer le matériau et la méthode à mettre en œuvre.

Dans le chapitre D, d'autres paramètres de contrôle de la cinétique de dégradation des multifilaments sont abordés en lien avec la formulation : la masse molaire des polymères et le taux de D-lactide dans le PLA. Ceux-ci permettront de compléter la cartographie des paramètres qui ont un effet sur la cinétique de dégradation des multifilaments de PLA/PCL.

Références bibliographiques du chapitre C

- [1] Nishida, M., T. Tanaka, T. Tanaka, Y. Hayakawa, Nucleating and plasticization effects in drawn poly(lactic acid) fiber during accelerated weathering degradation, *Polymers (Basel)*. **2018**, *10*,. doi:10.3390/polym10040365.
- [2] Schmack, C., D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, Biodegradable Fibers of Poly(L-lactide) Produced by High-Speed Melt Spinning and Spin Drawing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2841–2850. doi:10.1002/1099-0488(20001101)38:21<2841::AID-POLB130>3.0.CO;2-#.
- [3] Mezghani, K., J.E. Spruiell, High speed melt spinning of poly(L-lactic acid) filaments, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 1005–1012. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<1005::AID-POLB9>3.0.CO;2-V.
- [4] SolarSKI, S., M. Ferreira, E. Devaux, Thermal and mechanical characteristics of polylactide filaments drawn at different temperatures, *J. Text. Inst.* **2007**, *98*, 227–236. doi:10.1080/00405000701476179.
- [5] SolarSKI, S., M. Ferreira, E. Devaux, Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 11187–11192. doi:10.1016/j.polymer.2005.10.027.
- [6] Yuan, X., A. Mak, K.W. Kwok, B. Yung, Characterization of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 251–260. doi:10.1002/app.1436.

Chapitre D : Etude de l'influence de la masse molaire et du taux de D-lactide sur les propriétés du mélange PLA/PCL et sa dégradation

Préambule du chapitre D

Dans le chapitre précédent, l'accent était mis sur l'influence des paramètres du procédé de filage sur la dégradation du PLA et des mélanges PLA/PCL. Dans ce chapitre, l'influence des paramètres physiques du PLA et de la PCL sur les propriétés du mélange sont étudiés. Il est divisé en trois parties :

- Dans un premier temps, les différents matériaux mis en œuvre sont présentés et les conditions d'extrusion et de filage sont détaillées.
- Dans la deuxième partie, l'influence de la masse molaire de la PCL et du PLA sur la filabilité, la morphologie et les propriétés thermiques du mélange PLA/PCL est réalisée.
- Enfin, l'étude de l'influence du taux de D-lactide sur la dégradation du mélange PLA₉₀/PCL₁₀ est analysée.

I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations

I.1.) Grades de polymères utilisés

Au cours de cette étude, tous les grades de PLA et de PCL sont mis en œuvre et étudiés. Ces grades sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 11 : Principales caractéristiques des grades de PLA et PCL utilisés

	PLA1	PLA2	PLA4	PCL4	PCL8
Référence	Ingeo 3001D	Ingeo 6202D	Ingeo 8052D	Capa 6400	Capa 6800
Masse molaire – Mn (g/mol)	105 300 (mesurée)	112 890 (mesurée)	123 510 (mesurée)	37 000 (fiche technique)	80 000 (fiche technique)
D-isomère (%)	1,4	2	4,4	/	/

I.1.1.) Polylactide

Dans ce chapitre, les différents PLA mis en œuvre sont tous fournis par NatureWorks. Il s'agit du PLA INGEO 3001D, 6202D et 8052D notés respectivement PLA1, PLA2 et PLA4 en référence à leurs taux de D-lactide. Par exemple, le PLA INGEO 3001D est constitué de 1,4 % de D-lactide. Leurs températures de transition vitreuse sont comprises entre 55 et 60°C. Leurs masses molaires sont légèrement différentes, le PLA1 a une Mw de 105 300 g/mol, le PLA2 a une Mw de 112 8900 g/mol et le celle du PLA4 est de 123 510 g/mol.

I.1.2.) Polycaprolactone

La PCL CAPA 6400 et la PCL CAPA 6800 sont utilisées dans ce chapitre, en particulier la PCL CAPA 6800 pour formuler de nouveaux mélanges. Leur seule différence se situe au niveau de la masse molaire. En effet, la PCL CAPA 6800 a une masse molaire de 80 000 g/mol ce qui est bien plus élevé que pour la PCL CAPA 6400 qui présente une masse molaire de 37 000 g/mol. Leurs températures de transition vitreuse sont identiques, et leurs températures de fusion sont comprises entre 64 et 66 °C.

I.2.) Procédés de mise en œuvre

I.2.1.) Extrusion

La PCL8 ayant une masse molaire plus élevée que la PCL4, elle est plus visqueuse à l'état fondu (voir partie II.1.). En conséquence, sa mise en œuvre a conduit à un ajustement du profil des températures d'extrusion par rapport au Chapitre B et C, en particulier en entrée de l'extrudeuse afin de limiter le couple moteur de la machine (voir Tableau 12).

Tableau 12 : Températures appliquées sur les mélanges PLA/PCL8 lors de l'extrusion

	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)
PLA/PCL	80	130	175	180	185

I.3.) Systèmes étudiés et paramètres de filage

Lors du filage en voie fondu, le profil des températures est ajusté (voir Tableau 13) comme pour l'extrusion pour éviter les problèmes de régularité observés avec le profil utilisé dans les chapitres B et C. Le ratio d'étirage appliqué aux multifilaments produits dans cette étude est de 2 et la vitesse de la pompe volumétrique est de 10 tr/min afin de rendre possible la comparaison avec des systèmes précédemment étudiés. Les trois multifilaments en PLA₉₀/PCL₁₀ produits pour l'étude de la dégradation présentée partie III sont le PLA1/PCL8, le PLA2/PCL8 et le PLA4/PCL8.

Tableau 13 : Conditions de filage des mélanges PLA/PCL

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
190	190	185	185	190	192	50	100	40	200	10

II) Mise en œuvre et caractérisations de différents mélanges PLA/PCL

II.1.) Filabilité des mélanges

II.1.1.) Fluidité à chaud du mélange PLA2/PCL

L'indice de fluidité à chaud de la PCL8 est mesuré à différentes températures afin de le comparer à la PCL4. Comme indiqué dans le Tableau 14, le MFI de la PCL8 est très inférieur à celui de la PCL4 à 130 °C. En effet, il est de 1,2 pour la PCL8 contre 45 pour la PCL4 ce qui montre bien l'impact de la masse molaire de la PCL8 sur sa viscosité. Par ailleurs, lorsque la température est plus élevée, le MFI de la PCL8 n'augmente que très légèrement, passant de 3,2 g/10 min à 175 °C à 4,5 g/10 min à 200 °C. Cela limite les possibilités en termes de filage en voie fondu puisqu'il faut idéalement un MFI entre 15 et 30 g/min pour éviter des difficultés de mise en œuvre.

Tableau 14 : Melt Flow Index (MFI) de la PCL à différentes températures et en fonction de sa masse molaire

MFI (g/10min)	130 °C	175 °C	200 °C
PCL4	45	/	/
PCL8	1,2	3,2	4,5

Ensuite, la PCL8 est incorporée dans le PLA2 dans les mêmes proportions que pour le mélange PLA2/PCL4 dans le chapitre B. La viscosité de la PCL8 étant trop importante à 175 °C, l'indice de fluidité à chaud du mélange PLA2/PCL8 est mesuré à 200 °C. Les résultats sont représentés sur la Figure 128 où ils sont comparés à ceux obtenus pour le mélange PLA2/PCL4 au chapitre B. Contrairement à ce qui était observé avec la PCL4, le MFI du mélange PLA2/PCL8 diminue à mesure que la fraction massique de PCL8 dans le mélange

augmente, et ce, malgré une température d'essais plus élevée. C'est une conséquence de la masse molaire importante de la PCL8 par rapport à celle de la PCL4.

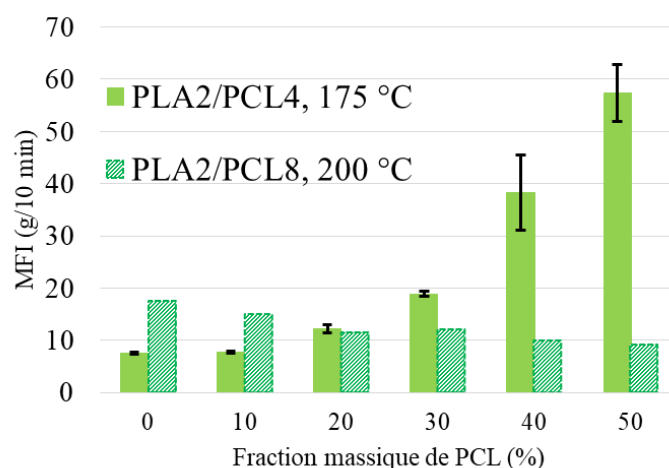


Figure 128 : Indice de fluidité à chaud des systèmes biphasiques PLA2/PCL4 à 175 °C, et PLA2/PCL8 à 200 °C sous 2,16 kg

II.1.2.) Fluidité à chaud des mélanges PLA/PCL8

La fluidité à chaud des différents PLA a elle aussi été évaluée à 175 °C et 200 °C (Figure 129). Une diminution du MFI du PLA est constatée entre le PLA4 et le PLA1 ce qui signifie que le PLA4 est plus visqueux que le PLA2 et le PLA1. Ce résultat s'explique directement par la différence de masse molaire entre les 3 grades. En effet, c'est le PLA1 qui a la masse molaire la plus faible et le PLA4 qui a la masse molaire la plus élevée, ce qui explique que le PLA1 soit le PLA le plus fluide à chaud et le PLA4 le plus visqueux aux mêmes températures.

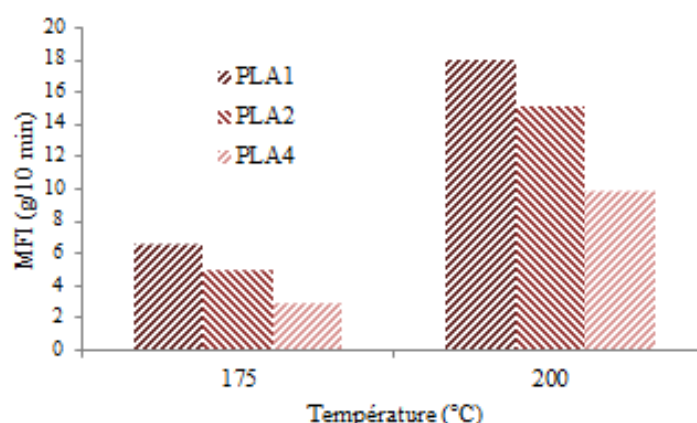


Figure 129 : Indice de fluidité à chaud des PLA1, PLA2 et PLA4 extrudés et à 175 °C sous 2,16 kg

Finalement, l'indice de fluidité à chaud de trois mélanges PLA₉₀/PCL₁₀ est mesuré (Figure 130) et la même tendance que précédemment est constatée, à savoir plus la masse molaire du PLA diminue, plus le MFI du mélange augmente. Par ailleurs, l'incorporation de

10 % de PCL8 a fait diminuer le MFI du PLA1 de 2 g/min, mais n'a pas fait diminuer autant celui des deux autres mélanges. La capacité de la PCL8 à augmenter la viscosité du mélange PLA/PCL ne se voit que très peu avec seulement 10 % de PCL8.

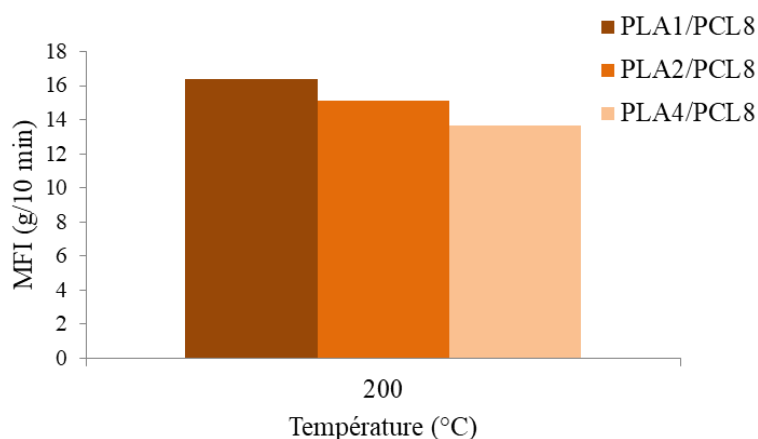


Figure 130 : Indice de fluidité à chaud du mélange PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du grade de PLA à 200 °C sous 2,16 kg

II.2.) Morphologie du mélange du PLA2/PCL8

L'étude de la morphologie de tous les mélanges extrudés est réalisée, comme dans le chapitre B, d'une part par extraction sélective de phase PCL mais aussi par microscopie électronique à balayage. Comme pour le mélange PLA2/PCL4, les monofilaments de PLA2/PCL8 sont découpés en granules puis immergés et agités dans l'acide acétique de manière à solubiliser la phase PCL. La Figure 131 représente l'accessibilité à la PCL8 dans le PLA2 par l'acide. Les données du chapitre B sont représentées également pour la comparaison. Jusqu'à 20 % de PCL, aucune perte de masse n'est mesurée ce qui peut signifier des inclusions de PCL8 très petites. Puis, une extraction de 36 % de la masse de PCL est mesurée pour une fraction massique de 30 % de PCL8. Enfin, la barre des 100 % d'accessibilité est passée pour une fraction massique de PCL8 de 40 %, comme pour le mélange PLA2/PCL4. Cela signifie qu'il peut y avoir une morphologie co-continue du mélange, ou alors que des inclusions de PLA sont extraites en même temps que la PCL.

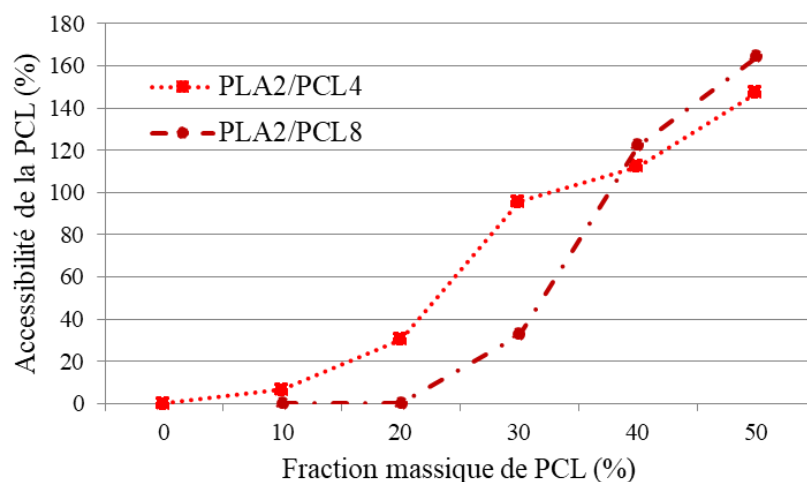


Figure 131 : Evaluation de la co-continuité du système PLA2/PCL8 sous forme de monofilaments extrudés. Comparaison avec le mélange PLA2/PCL8

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure 132 et Figure 133) permettent de comprendre ces résultats. En effet, contrairement aux images obtenues pour le mélange PLA2/PCL4 (Chapitre B, partie II.2.), les coupes transverses ne montrent pas une augmentation de la taille des nodules de PCL. Au contraire, leur taille semble en moyenne constante du mélange 90/10 au mélange 60/40. Le même phénomène est rapporté par Urquijo *et al.* dans une étude sur un mélange PLA/PCL mettant en oeuvre la PCL CAPA 6800. En effet, dans ce travail il est décrit la présence de nodules de PCL qui restent très petits (quelques centaines de nm) jusqu'au mélange 60/40 [1]. Cependant, même si plus de nodules sont accessibles en surface des granules, cela ne suffit pas à expliquer l'accessibilité croissante à la PCL par l'acide acétique passé 30 % de PCL8 dans le mélange PLA2/PCL8. La Figure 133, qui représente les coupes longitudinales de tous les mélanges, permet de comprendre ces résultats. En effet, un allongement des nodules est constaté dans le sens de la production dès 20 % de PCL8. Cet allongement augmente lorsque la fraction massique de PCL8 augmente dans le mélange, sans pour autant conduire à un grossissement des nodules comme dans le mélange PLA2/PCL4.

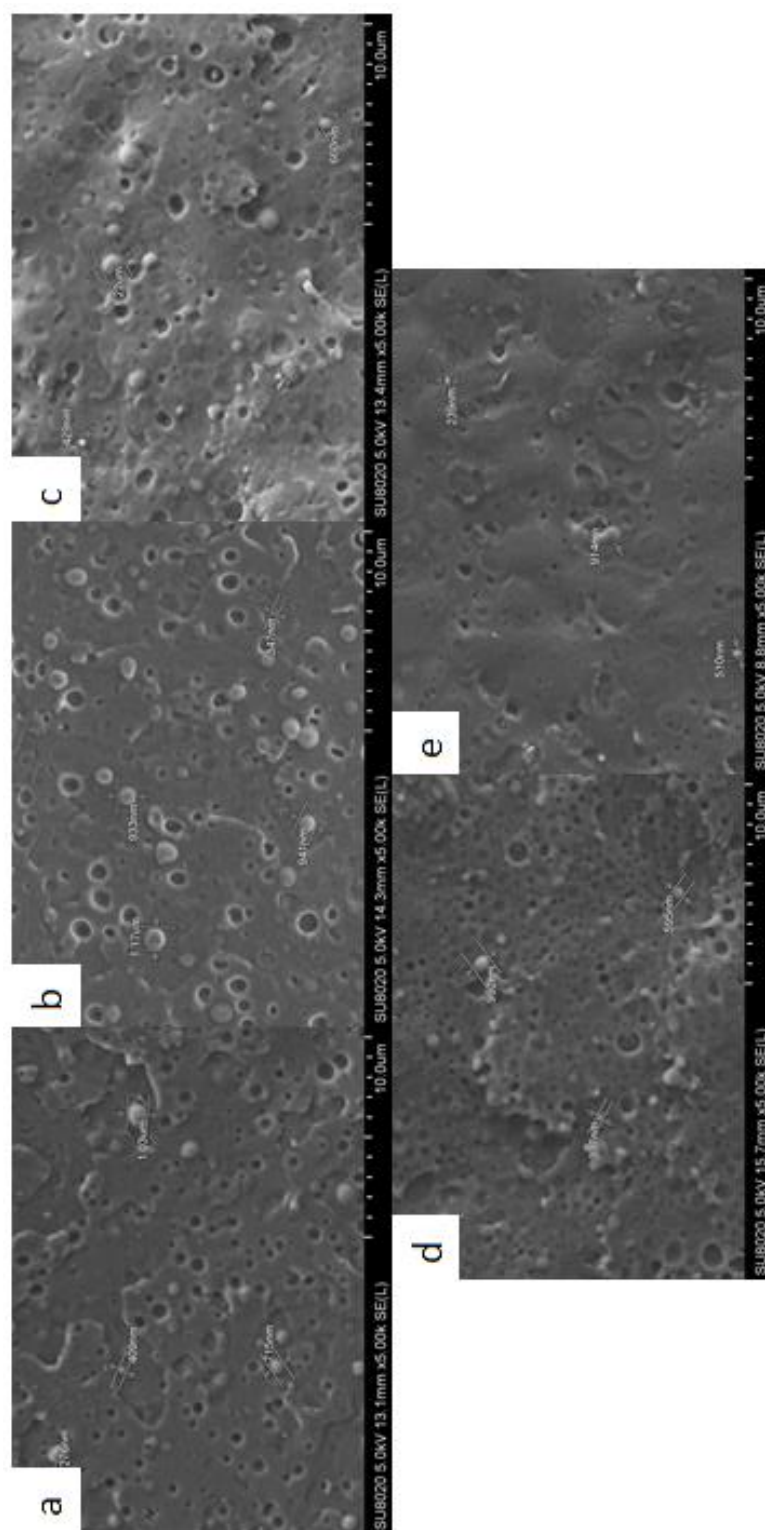


Figure 132 : Analyses MEB en coupe transversale des monofilaments extrudés PLA2/PCL8 pour les fractions massiques a) PLA₉₀/PCL₁₀; b) PLA₈₀/PCL₂₀; c) PLA₇₀/PCL₃₀; d) PLA₆₀/PCL₄₀; e) PLA₅₀/PCL₅₀

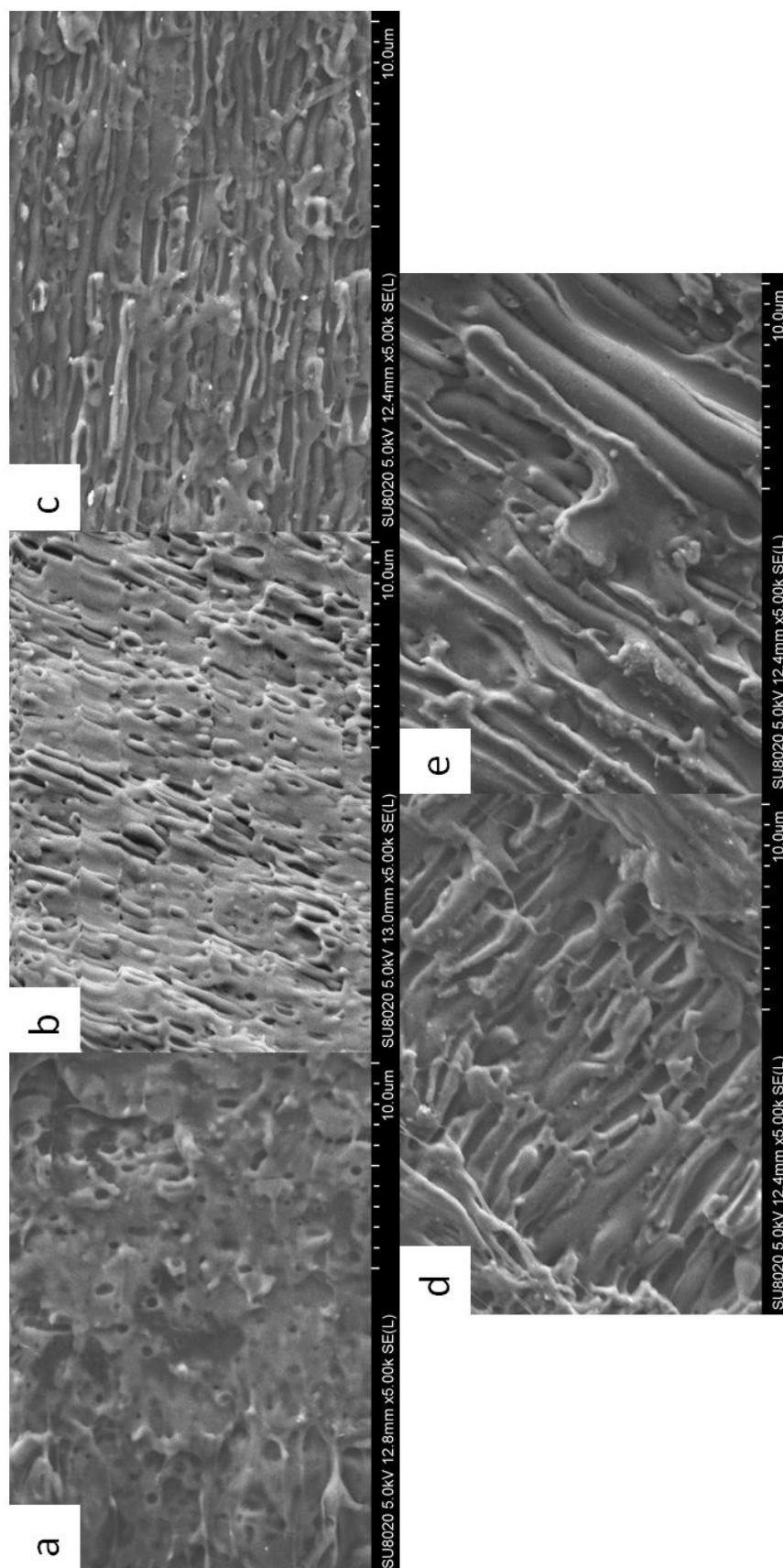


Figure 133 : Analyses MEB en coupe longitudinale des monofilaments extrudés PLA2/PCL8 pour les fractions massiques a) PLA₉₀/PCL₁₀; b) PLA₈₀/PCL₂₀; c) PLA₇₀/PCL₃₀; d) PLA₆₀/PCL₄₀; e) PLA₅₀/PCL₅₀

II.3.) Propriétés thermiques

II.3.1.) Influence de la masse molaire de la PCL sur le taux de cristallinité du PLA dans le mélange PLA2/PCL8 extrudé

Le taux de cristallinité du PLA est calculé en fonction de la fraction massique de PCL8 incorporée dans le mélange. Les résultats sont représentés sur la Figure 134. Comme dans le mélange PLA2/PCL4, le taux de cristallinité du PLA augmente grâce à l'ajout de PCL. C'est l'effet nucléant de la PCL sur le PLA rapporté dans diverses études [2–4]. Cependant, cette augmentation est plus élevée en moyenne dans le mélange PLA2/PCL8 que dans le mélange PLA2/PCL4. Cela peut être mis en relation avec le nombre de nodules et leur taille dans les mélanges PLA2/PCL8 contenant 30 % de PCL et plus. En effet, ceux-ci étant petits, la surface de contact entre le PLA et la PCL est plus importante, ce qui peut favoriser la cristallisation du PLA par cet effet nucléant de la PCL. Par ailleurs, l'incorporation de PCL8 dans le PLA2 a eu pour effet de faire diminuer la température de cristallisation froide du PLA (Figure 135). Cet effet, déjà observé dans le mélange PLA2/PCL4, s'accompagnait déjà d'une augmentation du taux de cristallinité du PLA [5].

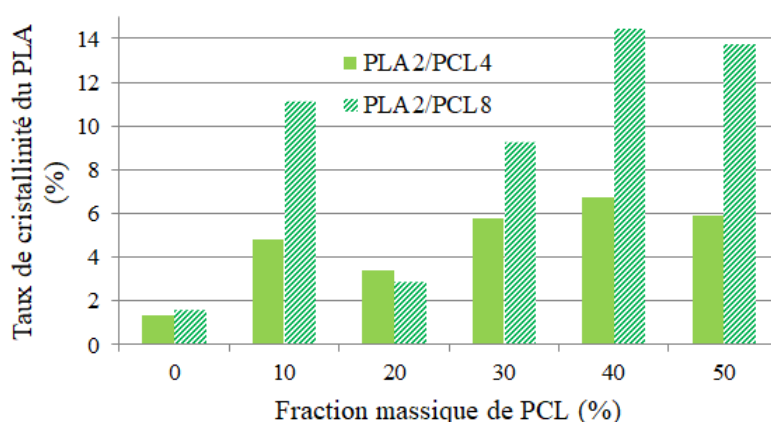


Figure 134 : Taux de cristallinité du PLA des monofilaments de PLA2/PCL4 et de PLA2/PCL8 en fonction de la fraction massique de PCL (%)

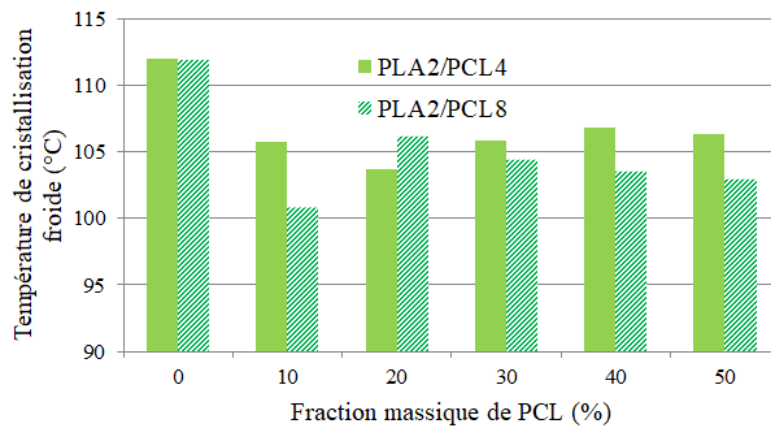


Figure 135 : Température de cristallisation froide du PLA dans les monofilaments de PLA2/PCL4 et de PLA2/PCL8 en fonction de la fraction massique de PCL (%)

II.3.2.) Influence du choix du grade de PLA sur les propriétés thermiques des multifilaments PLA/PCL8

L'étude des propriétés thermiques des différents mélanges PLA/PCL filés en voie fondu a permis d'identifier l'influence du taux de D-lactide sur la température de fusion du PLA et son taux de cristallinité. La Figure 136 permet de visualiser les courbes DSC et le Tableau 15 regroupe les différentes températures caractéristiques des PLA et leurs taux de cristallinités. Le multifilament PLA1/PCL8 présente une température de fusion du PLA la plus élevée ainsi que le taux de cristallinité le plus élevé tandis que le multifilament PLA4/PCL8 présente la température de fusion et le taux de cristallinité du PLA les plus bas. Le taux de D-lactide est lié à la facilité d'un PLA à cristalliser comme expliqué dans le chapitre A, cela explique la relation d'ordre des taux de cristallinité du PLA entre les différents mélanges. De plus, le pic de fusion n'étant pas influencé par la masse molaire du PLA, il peut en être déduit que c'est encore une fois le taux de D-lactide qui conditionne cette température caractéristique.

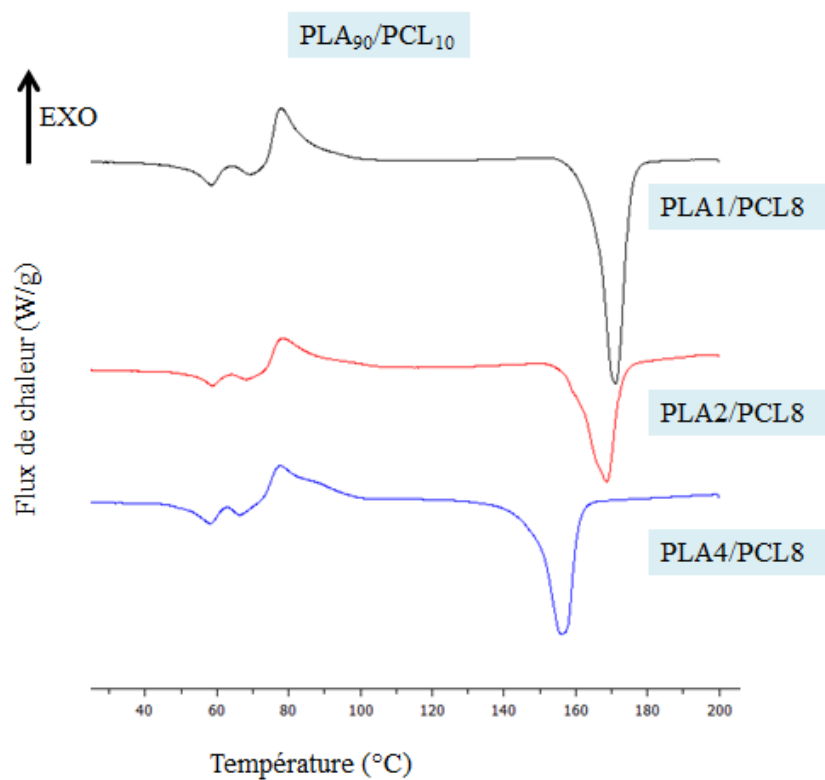


Figure 136 : Courbes DSC de montée en température du mélange PLA/PCL8 en fonction du grade de PLA sous forme de multifilaments

Tableau 15 : Températures caractéristiques et taux de cristallinités du PLA dans le mélange PLA/PCL8 en fonction du grade de PLA

	PLA1/PCL8	PLA2/PCL8	PLA4/PCL8
T _{cc} (°C)	77,86	78,18	77,51
T _f (°C)	171,01	168,54	155,91
X _c (%)	28,7	15,9	16,7

III) Influence du taux de D-lactide du PLA sur la dégradation hydrolytique du mélange PLA₉₀/PCL₁₀

Les trois multifilaments de la partie II.3.2.) sont dégradés *In Vitro* pendant 15 jours afin de mieux comprendre l'impact du taux de D-lactide sur la dégradation de ces multifilaments.

III.1.) Masse molaire et polydispersité

En premier lieu, la masse molaire des multifilament au cours du temps est suivie par GPC suivant la méthode décrite Chapitre B, partie I.3.4.b). Il apparaît que la masse molaire diminue sensiblement au même rythme pour les 3 systèmes étudiés Figure 137. Néanmoins, entre le 7^e et le 14^e jour de l'étude, la masse molaire du multifilament en PLA4/PCL8 a diminué plus rapidement que celle des deux autres systèmes, et ce, malgré une masse molaire initiale plus élevée que les deux autres polymères. Le système PLA1/PCL8 est celui qui a maintenu la masse molaire la plus élevée par rapport à sa valeur initiale.

Les indices de polydispersité sont représentés sur la Figure 138. Une augmentation de 0,25 sur 14 jours est constatée pour les systèmes PLA1/PCL8 et PLA4/PCL8, tandis qu'elle est de 0,4 pour le mélange PLA2/PCL8. Cette légère augmentation témoigne de l'inhomogénéité de la dégradation au sein du matériau.

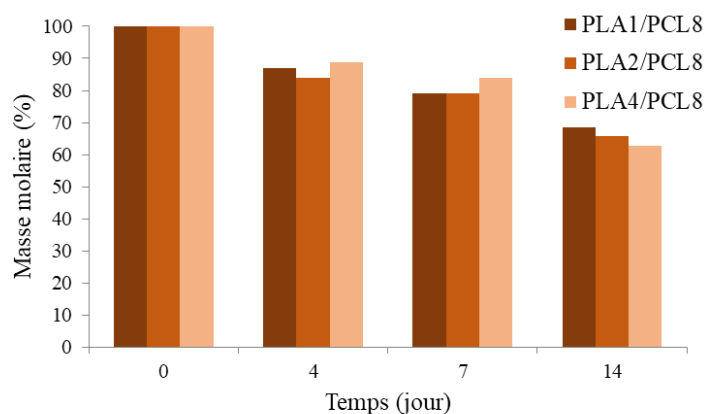


Figure 137 : Masse molaire (Mn) du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

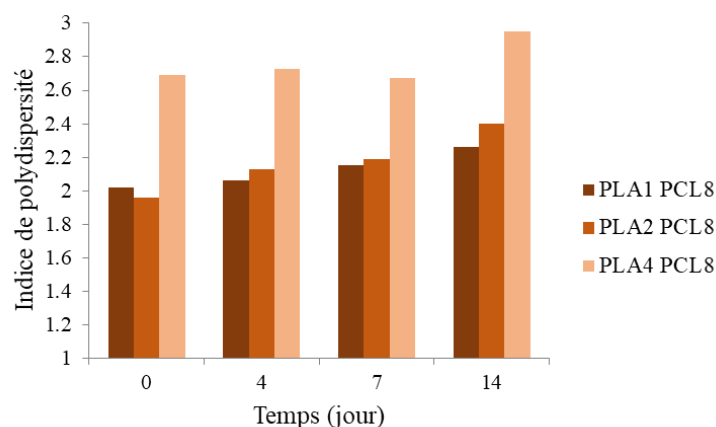


Figure 138 : Indice de polydispersité du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

III.2.) Taux de cristallinité du PLA

Le taux de cristallinité du PLA au cours du temps est calculé et représenté sur la Figure 139 au cours du temps de vieillissement. Dans tous les cas, celui-ci augmente pendant la dégradation, passant de 16,7 % à 35,7 % pour le multifilament PLA4/PCL8 tandis que les PLA1/PCL8 et PLA2/PCL8 passaient respectivement de 28,7 % à 47,4 % et de 15,9 % à 46,7 %. Bien que le taux de cristallinité du PLA au départ de l'essai de dégradation soit plus élevé dans le PLA1/PCL8, le même taux de cristallinité du PLA est observé au cours de la dégradation pour le mélange PLA2/PCL8. Ces résultats vont dans le sens d'une étude de Cicero *et al.* dans laquelle un PLA avec 4 % de D-lactide est mis en œuvre avec des étirages différents sans jamais dépasser 35 % [6]. Cela confirme le lien entre la stéréochimie du PLA et sa capacité à cristalliser. Par ailleurs, ces taux de cristallinités peuvent être reliés à l'évolution des masses molaires. En effet, c'est le PLA1/PCL8 qui a le PLA le plus cristallin au départ et à la fin de l'étude : il n'est pas surprenant de constater que sa masse molaire a diminué légèrement moins vite que celle des deux autres systèmes. Au contraire, le taux de cristallinité du PLA dans le PLA4/PCL8 a rapidement plafonné, et c'est aussi la masse molaire de ce système qui a diminué le plus en 14 jours.

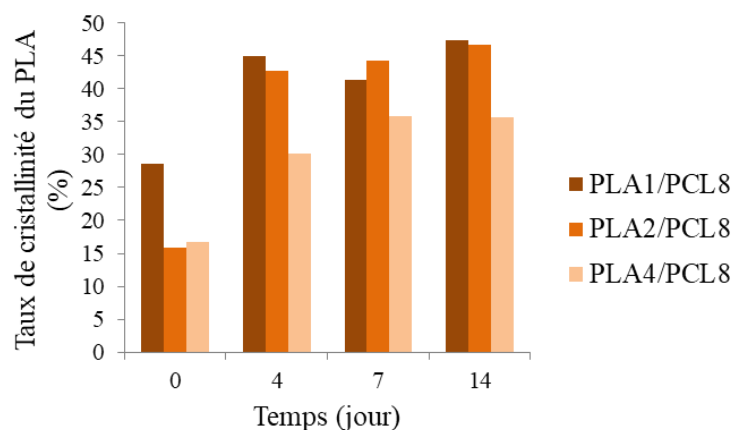


Figure 139 : Taux de cristallinité du PLA dans les multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

III.3.) Propriétés mécaniques

La contrainte maximale, l'allongement à la rupture et le module d'Young ont été suivis au cours de la dégradation comme pour les études des chapitres B et C à l'aide du banc de traction Zwick décrit dans le (chapitre B, partie I.3.5.a). La finesse des filaments a été mesurée au préalable grâce au vibroscope. La Figure 140 représente la finesse des filaments en fonction du temps et du grade de PLA. Une augmentation de la finesse de tous les filaments est observée pendant le vieillissement, ce qui traduit la pénétration de l'eau dans le matériau par gonflement. Même si le gonflement des filaments en PLA1/PCL8 reste en moyenne légèrement inférieur à celui des deux autres matériaux, les écart-types sont trop importants pour confirmer une tendance.

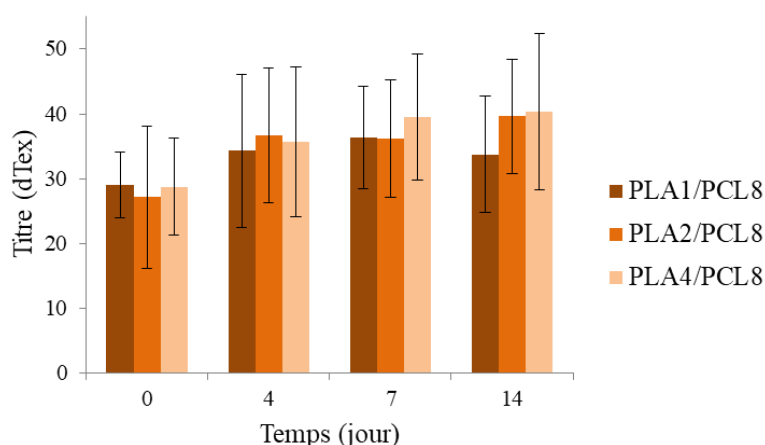


Figure 140 : Finesse des filaments dans les multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

Une fois la finesse des filaments connue, les essais de traction sont réalisés. La contrainte maximale est représentée sur la Figure 141, avec à gauche les valeurs absolues et à droite le résultat en % de la contrainte initiale. La diminution de la contrainte maximale sur 14 jours est la plus importante pour le PLA4/PCL8 en moyenne, et la plus faible pour le

PLA1/PCL8. En moyenne, ce dernier a maintenu 73 % de sa contrainte maximale initiale contre 59 % pour le PLA4/PCL8 au bout de 14 jours de dégradation. Au début de l'essai, la contrainte maximale des filaments de PLA4/PCL8 est un peu plus importante que celle des filaments en PLA1/PCL8. Cela peut être lié à une masse molaire un peu plus élevée en début d'essai pour le PLA4/PCL8. Néanmoins, le taux de cristallinité plus élevé initialement pour le PLA1/PCL8 permet d'inverser lentement la tendance.

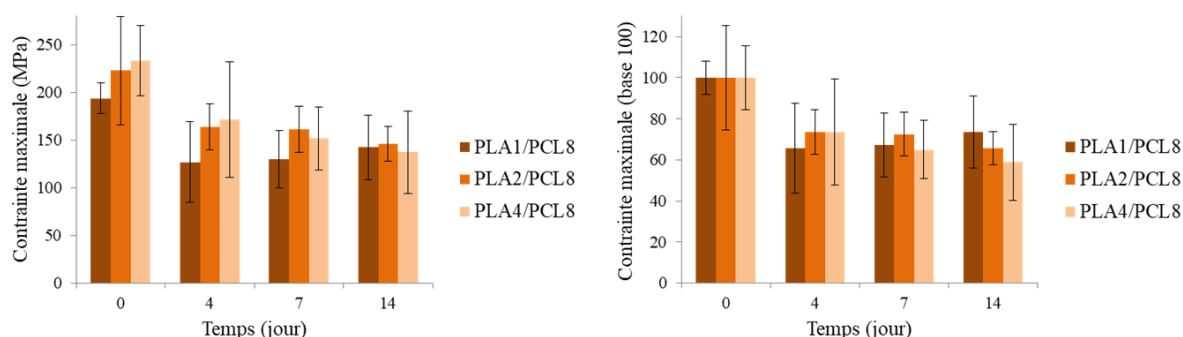


Figure 141 : Contrainte maximale du filament dans les multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA, avec à droite les valeurs exprimées en % de la contrainte maximale initiale

L'allongement à la rupture, représenté sur la Figure 142 en absolu à gauche et en % de l'allongement à la rupture initial à droite, est en augmentation au cours de la dégradation pour les filaments PLA4/PCL8 et PLA2/PCL8 tandis qu'il stagne pour les filaments PLA1/PCL8, c'est-à-dire celui dont le taux de D-lactide est le plus bas. En effet, on voit sur le graphe de gauche qu'il évolue de 77 % à 144 % pour les filaments PLA4/PCL8. La figure de droite permet de comparer l'évolution de l'allongement à la rupture par rapport aux valeurs de départ. L'augmentation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de cristallinité initial de PLA apparaît plus clairement. Le PLA1/PCL8 ayant un taux de cristallinité plus élevé au départ, il est limité en terme de mobilité des macromolécules ce qui explique la stagnation de l'allongement à la rupture au cours du temps pour ce mélange.

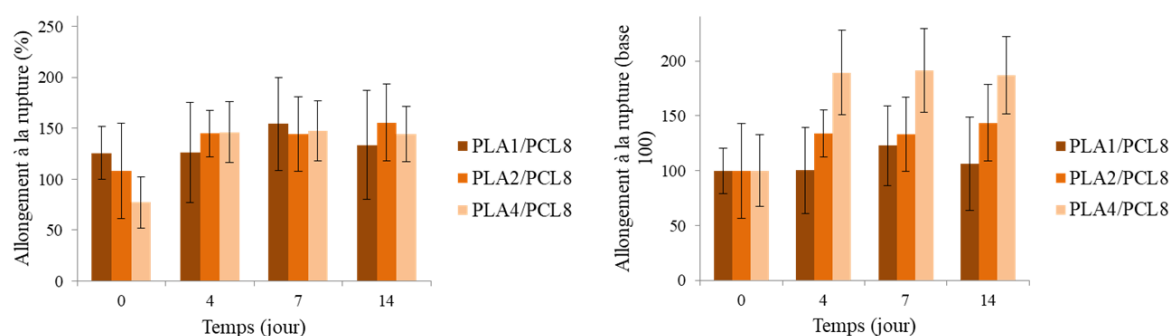


Figure 142 : Allongement à la rupture du filament dans les multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA, avec à droite les valeurs exprimées en % de l'allongement à la rupture initial

Enfin, le module d'Young est calculé pour tous les matériaux au cours de la dégradation. La Figure 143 représente les résultats de ces calculs. Une diminution du module d'Young est observée pour les 3 matériaux dans les 4 premiers jours de l'expérience, puis une stabilisation, voire une augmentation légère en moyenne dans le cas des PLA1/PCL8 et PLA2/PCL8. Cela peut s'expliquer par la baisse de la masse molaire compensée partiellement par l'augmentation du taux de cristallinité.

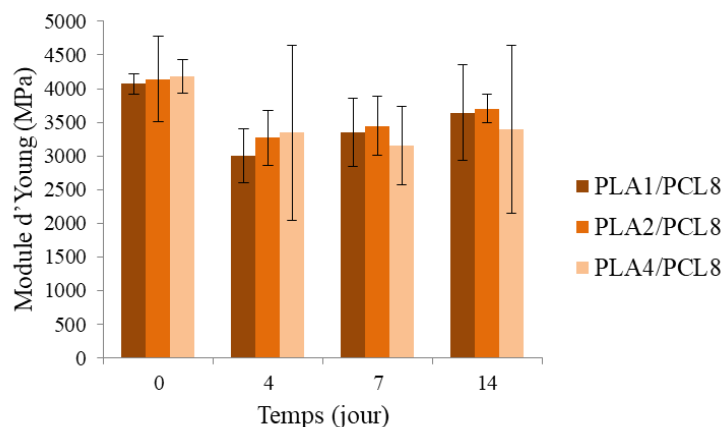


Figure 143 : Module d'Young du filament dans les multifilaments PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

III.4.) Stabilité dimensionnelle

Enfin, le protocole décrit dans le chapitre C partie I.3.2.a) est appliqué aux multifilaments dégradés au cours de cette étude de manière à être en mesure de comparer le retrait d'un PLA2/PCL4 avec un taux d'étirage de 2 (chapitre C, partie II) au PLA2/PCL8 de taux d'étirage de 2 étudié dans ce chapitre (Figure 144). Malgré les prélèvements à des moments différents dans les deux études, il est possible de conclure sur un retrait maximum atteint pendant la dégradation des matériaux.

D'une part, le matériau dont le retrait final est le plus faible est le multifilament PLA2/PCL4 avec un retrait de 17 % au bout de 10 jours. Dans le chapitre C, partie II.3.2.), le taux de cristallinité du PLA2/PCL4 avec un taux d'étirage de 2 est de 27.5 % avant la dégradation, ce qui est très proche du multifilament PLA2/PCL8 dont le taux de cristallinité est à 28,7 % au même instant. Son retrait en fin d'étude est d'ailleurs de 17,8 % ce qui sensiblement égal à celui du multifilament PLA2/PCL4. Ces deux multifilaments n'ayant pour différence que la masse molaire de la PCL qu'ils contiennent, il apparaît que l'impact sur la stabilité dimensionnelle du multifilament de la masse molaire de la PCL est faible.

D'autre part, le retrait du PLA4/PCL8 est de 31 % en fin d'étude, celui du mélange PLA2/PCL8 est de 26 %. Encore une fois, un lien peut être établi avec le taux de D-lactide que contiennent les différents PLA, et donc avec les taux de cristallinités maximum atteints. A la fin de cette étude, toutes les propriétés du PLA4/PCL8 ont évolué plus rapidement que celles des deux autres multifilaments, sauf le module d'Young, et ce alors que ce mélange avait la masse molaire la plus élevée au début de l'étude. Cela confirme l'influence sur la

dégradation du taux de cristallinité initial du PLA dans les différents systèmes, et donc cela met en évidence l'importance du taux de D-lactide en amont, puisqu'il a un effet important sur le taux de cristallinité du PLA.

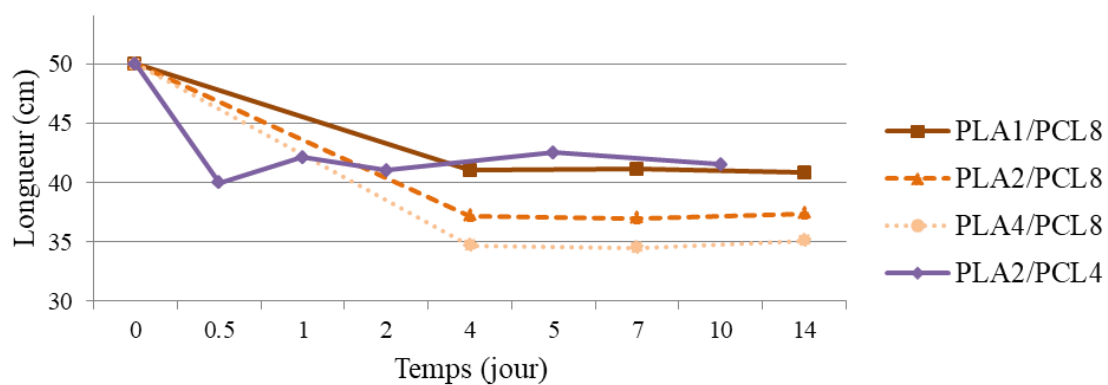


Figure 144 : Stabilité dimensionnelle du multifilament PLA₉₀/PCL₁₀ en fonction du temps et du grade de PLA

Conclusion du chapitre D

L'objectif de ce chapitre était de mettre en œuvre sous forme de multifilaments et de caractériser d'autres grades de PLA et PCL que ceux utilisés dans les chapitres B et C afin d'étudier l'impact de paramètres physiques sur les propriétés du mélange PLA/PCL, sa filabilité, et sa dégradation.

Les mêmes mélanges à base de PLA2 étudiés au chapitre B ont été produits, mais cette fois-ci avec la PCL8, de masse molaire plus élevée. Les propriétés rhéologiques, morphologiques et thermiques ont été influencées par l'incorporation de la PCL8 de masse molaire plus importante. En effet, la fluidité à chaud a diminué drastiquement avec l'incorporation croissante de PCL8 ce qui a rendu impossible le filage en voie fondu de mélanges au-delà de 10 % de PCL8. Par ailleurs, on voit l'influence de la masse molaire de la PCL aussi dans la morphologie du mélange extrudé de PLA2/PCL8. Bien qu'il soit toujours possible de constater des nodules de PCL de plus en plus nombreux plus on en ajoute, la coalescence n'a pas lieu autant que dans le mélange PLA2/PCL4 ce qui entraîne l'augmentation du taux de cristallinité de la matrice PLA.

Enfin, l'influence du taux de D-lactide est constatée sur les propriétés thermiques de mélanges PLA₉₀/PCL₁₀ comme la température de fusion et le taux de cristallinité du PLA. Cela se répercute lors de l'étude sur la dégradation de ces multifilaments. En effet, le rôle du taux de D-lactide dans le PLA est mis en évidence par l'évolution de la masse molaire, du taux de cristallinité du PLA, de la contrainte maximale, de l'allongement à la rupture et de la stabilité dimensionnelle des multifilaments PLA2/PCL8. Le multifilament à base de PLA1 se dégrade moins rapidement malgré une masse molaire plus faible au départ, et grâce à un taux de cristallinité plus élevé, tandis que le PLA4 se dégrade le plus rapidement malgré une masse molaire plus élevée au départ. Enfin, la comparaison des stabilités dimensionnelles confirme cette relation d'ordre, mais ne permet pas de discriminer les mélanges PLA2/PCL8 et PLA2/PCL4.

Références bibliographiques du chapitre D

- [1] Urquijo, J., G. Guerrica-Echevarría, J.I. Eguiazábal, Melt processed PLA/PCL blends: Effect of processing method on phase structure, morphology, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, 132, 1–9. doi:10.1002/app.42641.
- [2] Maglio, G., M. Malinconico, A. Migliozi, G. Groeninckx, Immiscible poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: Influence of the addition of a poly(L-lactide)-poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 946–950. doi:10.1002/macp.200300150.
- [3] Gardella, L., M. Calabrese, O. Monticelli, PLA maleation: an easy and effective method to modify the properties of PLA/PCL immiscible blends, **2014**,. doi:10.1007/s00396-014-3328-3.
- [4] Fukushima, K., J.L. Feijoo, M.C. Yang, Abiotic degradation of poly(DL-lactide), poly(ϵ -caprolactone) and their blends, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97, 2347–2355. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.030.
- [5] Giacobazzi, G., M. Rizzuto, M. Zubitur, A. Mugica, D. Caretti, A.J. Müller, Crystallization kinetics as a sensitive tool to detect degradation in poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone)/ PCL-co-PC copolymers blends, *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, 168, 108939. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108939.
- [6] Cicero, J.A., J.R. Dorgan, J. Garrett, J. Runt, J.S. Lin, Effects of molecular architecture on two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 2839–2846. doi:10.1002/app.11268.

Chapitre E : Fabrication et caractérisation de tricots pour l'ingénierie de tissus adipeux

Préambule du chapitre E

Dans les chapitres précédents, de nombreux paramètres influençant les propriétés et se répercutant sur la dégradation des multifilaments résorbables ont été étudiés. Les paramètres étudiés étaient la méthode de mise en œuvre, la formulation du mélange, les paramètres de filage et de tricotage ou encore des propriétés intrinsèques aux matériaux.

Certains des multifilaments développés au cours du projet ont pu être mis en œuvre sous forme de structures tricotées afin d'étudier son impact sur la vie, la prolifération et la différenciation des cellules. Il s'agit, pour le consortium du projet MAT(T)ISSE, de mettre à l'épreuve les choix effectués sur les matières premières et leur mise en forme. Ces essais doivent permettre de montrer la biocompatibilité de ces matériaux, et leur efficacité *in vitro* en tant que support de culture.

Le chapitre E s'articule donc autour de 2 axes :

- En premier lieu, l'étude de l'influence de la température sur la dégradation d'un système choisi, ici le PLA₁₀₀, afin de montrer l'importance de la température comme facteur cinétique de la dégradation des multifilaments. Dans une seconde sous-partie, tous les multifilaments, qui sont tricotés pour les essais de croissance cellulaire, sont dégradés à 37 °C afin de montrer l'évolution de leurs propriétés à une température plus proche de l'application, et sur un temps plus conséquent que dans les chapitres précédents (2 mois).
- La seconde partie s'intéresse aux propriétés physiques des supports tricotés et aux essais préliminaires sur le comportement cellulaire avec pour objectif de relier les résultats obtenus avec les propriétés des filaments, multifilaments et tricots.

I) Matériaux, procédés de mise en œuvre et caractérisations

I.1.) Grades de polymères utilisés

Au cours de ce chapitre E, les grades de polymères utilisés sont les mêmes que dans le chapitre B, c'est-à-dire le PLA2, dont les caractéristiques sont détaillées dans le Chapitre B partie I.1.1, et la PCL4, détaillée dans le Chapitre B, partie I.1.2. Le Tableau 16 rappelle les caractéristiques principales de ces deux grades.

Tableau 16 : Principales caractéristiques des grades de PLA et PCL utilisés (Surlignés en vert pour ce chapitre)

	PLA1	PLA2	PLA4	PCL4	PCL8
Référence	Ingeo 3001D	Ingeo 6202D	Ingeo 8052D	Capa 6400	Capa 6800
Masse molaire – Mn (g/mol)	105 300 (mesurée)	112 890 (mesurée)	123 510 (mesurée)	37 000 (fiche technique)	80 000 (fiche technique)
D-isomère (%)	1.4	2	4.4	/	/

I.2.) Procédés de mise en œuvre

I.2.1.) Extrusion et filage en voie fondu

Tous les mélanges élaborés dans ce chapitre sont extrudés dans les mêmes conditions que dans le Chapitre B, partie I.2.1. Ainsi, le PLA₁₀₀ et les mélanges PLA₉₀/PCL₁₀, PLA₈₀/PCL₂₀, PLA₇₀/PCL₃₀, PLA₆₀/PCL₄₀ sont extrudés et mis en œuvre par filage en voie fondu suivant les conditions présentées dans le Tableau 17. Le profil des températures d'extrusion du pilote de filage est le même que dans le chapitre B, partie I.2.2. La vitesse de la pompe volumétrique est réduite de 15 à 10 tr/min et les vitesses des rouleaux d'étirage sont amenées de 80 à 150 m/min pour Vr1 et de 120 à 200 m/min pour Vr2. Cet ajustement est effectué car les multifilaments produits dans le chapitre B ne sont pas assez fins pour la mise en œuvre par tricotage sans difficultés.

Tableau 17 : Conditions de filage du mélange PLA/PCL

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2		Vitesse de la pompe
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)	Vp (tr/min)
165	180	185	183	180	185	50	150	40	200	10

I.2.2.) Tricotage

Tous les multifilaments sont tricotés sur la même machine que celle présentée dans le chapitre C, partie I.2.2. La serre est fixée à 12, et la contexture réalisée est la côte 1*1 pour tous les tricots.

I.3.) Méthodes de caractérisations des tricots PLA/PCL

Des caractérisations physiques sont effectuées sur tous les tricots fabriqués, parmi celles-ci certaines sont détaillées au chapitre C :

- La mesure de l'épaisseur est détaillée dans la partie I.3.1.a
- La mesure de la masse surfacique est détaillée dans la partie I.3.1.b

A ces méthodes viennent s'ajouter la mesure de la perméabilité à l'air et la mesure de longueur en flexion, qui permet de calculer la rigidité de flexion.

I.3.1.) Mesure de la perméabilité à l'air

La perméabilité à l'air est mesurée à l'aide d'un perméabilimètre à air de la marque EMI Développement. Les mesures sont réalisées suivant la norme AFNOR G-07-11. L'échantillon est placé dans l'appareil (voir Figure 145), la surface est de 20 cm² et la pression exercée est de 200 Pa. Cinq mesures sont effectuées sur différentes zones de l'étoffe.

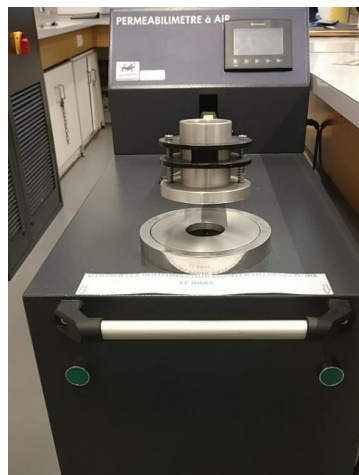


Figure 145 : Appareil de mesure de perméabilité à l'air EMI Développement

I.3.2.) Calcul de la rigidité en flexion par la mesure de la longueur de flexion

La longueur à la flexion est mesurée suivant la norme NF EN ISO 9073-7. Il s'agit de la longueur d'avance d'un échantillon d'essai de sorte qu'il touche une surface inclinée de 41,5° par rapport au plan horizontal du banc (voir banc d'essai sur la Figure 146).



Figure 146 : Banc d'essai de mesure de longueur en flexion

Pour obtenir cette valeur, une règle est placée sur l'éprouvette textile, puis elle est poussée à une vitesse constante au-dessus du plan incliné. Le textile doit se plier jusqu'à ce qu'il touche la pente. Cette méthode est principalement utilisée pour les textiles non tissés, avec des mesures en production et dans des directions transversales. Cependant, la structure du tricot ne permet de mesurer la longueur de flexion que dans le sens de la production pour des bandes peu larges. Pour chaque tricot, 5 échantillons de 150 mm de longueur et 20 mm de largeur sont coupés et la mesure est effectuée 4 fois : une fois par extrémité de l'éprouvette pour chaque face. Ensuite, la rigidité de flexion G (N.m) est calculée à partir de la longueur de flexion mesurée suivant l'Équation 12 :

$$G = m * C^3 * 10^{-3} \quad \text{Équation 12}$$

Avec m la masse surfacique en g/cm^2 et C la longueur de flexion moyenne en cm.

I.4.) Préparation des surfaces tricotées pour les essais de biocompatibilité

Afin de réaliser les essais de biocompatibilité sur les tricots réalisés, il faut découper les tricots pour qu'ils fassent 3 cm de diamètre de façon à pouvoir être utilisés dans les puits des plaques de culture cellulaire utilisés par notre partenaire du projet, le CHU. Par ailleurs, lors du filage en voie fondu, un ensimage est déposé sur le multifilament, celui-ci doit être enlevé pour ne pas interférer dans les résultats de ces essais en présence de cellules.

Dans un premier temps, les tricots sont découpés avec un emporte-pièce (Figure 147) chauffé afin de faire fondre les bords, et ainsi de limiter les problématiques de retrait ou de détricotage



Figure 147 : Découpage des tricots à l'emporte-pièce pour les essais de biocompatibilité

Ensuite, ces tricots sont placés dans le tube d'un extracteur de Soxhlet (Figure 148) et la première partie du désensimage est réalisée avec de l'éther de pétrole. Cette opération doit durer au moins 3 heures le temps que plusieurs cycles de reflux soient complétés.



Figure 148 : Extracteur de Soxhlet utilisé pour le désensimage des tricots

Enfin, les tricots sont plongés dans un erlenmeyer rempli d'éthanol pour un premier rinçage dans un bac à ultrason (Figure 149), fixé à 37 kHz. Ce rinçage dure 20 minutes. Puis, les tricots sont immergés dans de l'eau distillée pour être rincés dans le bac ultrason deux fois 20 minutes cette fois-ci.



Figure 149 : Bac à ultrason utilisé pour les rinçages dans l'éthanol et dans l'eau distillée

I.5.) Evaluation de la biocompatibilité *In Vitro* des tricots

Les essais de biocompatibilité et les caractérisations liées sont assurés par le CHU de Lille. Il s'agit en particulier de vérifier si les cellules adhèrent au matériau, prolifèrent et se différencient en adipocytes ou cellules adipocytaires. Les cellules utilisées sont présentées dans la partie I.5.1 et les techniques utilisées pour l'observation et le comptage des cellules sont présentées dans la partie I.5.2.

I.5.1.) Préparation des cellules souches pour l'ensemencement

Les cellules utilisées sont des cellules souches mésenchymateuses murines (D1 ORL UVA) de moelle osseuse. Ces cellules ont la capacité de s'auto-renouveler (nécessaire pour avoir un nombre suffisant de cellules pour les tests) mais aussi de se différencier en cellules produisant le cartilage et le tissu osseux ainsi qu'en adipocytes, cellules constituant le gras, ce qui est visé ici. Ces cellules sont cultivées dans de DMEM supplémenté avec des antibiotiques (1% Pénicilline/Streptomycine) et du sérum de veau foetal qui contient les nutriments nécessaires à la prolifération des cellules. Cette culture se fait dans des conditions très contrôlées : une température de 37 °C, une humidité relative de 90 %, un taux de CO₂ de 5 % et un taux d'oxygène de 20 %.

L'ensemencement consiste à déposer 6000 cellules par tricot avec une quantité normée d'un milieu d'induction adipogénique.

I.5.2.) Techniques de caractérisation pour le suivi de l'adhérence et de la différenciation cellulaire

I.5.2.a) Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique Zeiss Merlin Compact est utilisé pour l'acquisition des images. Avant d'être observées, les cellules sont fixées dans le glutaraldéhyde puis dans le tétrahydroxyde d'osmium. Ensuite, les échantillons sont déshydratés dans des bains d'éthanol

successifs à 50, 70, 90 puis 100 % d'éthanol pendant 5 minutes à chaque fois. Enfin, les échantillons sont séchés par un bain d'héxaméthylsilazane.

I.5.2.b) Comptage des cellules

Afin d'évaluer la prolifération des cellules à un moment donné de l'essai, un compteur de cellules automatique LUNA FL est utilisé. 10 μ L de suspension cellulaire couplée à un marqueur sont placés sur une lame, puis l'échantillon est placé dans l'appareil où le comptage des cellules est fait en lumière blanche ou en fluorescence.

I.5.2.c) Cytométrie de flux

La cytométrie de flux est une technique d'analyse qui permet de caractériser et compter des cellules rapidement via des systèmes optiques. Lorsque les cellules souches se différencient en cellules adipocytaires, leur taille et leur granularité changent ce qui les rend différenciables des cellules souches ou des cellules mortes par exemple. Cette analyse est couplée à un marqueur fluorescent qui marque les vésicules lipidiques (le gras contenu dans les cellules) afin de les discriminer de manière certaine des cellules non différenciées. Les cellules sont détachées des supports textiles à l'aide d'un bain enzymatique composé de trypsine. Puis, elles sont centrifugées et mises en suspension dans une solution phosphate buffer saline (PBS). Enfin, elles sont caractérisées par cytométrie de flux via un analyseur de cellule BD LSRFortessa X-20 (BD Biosciences).

II) Dégradation *In Vitro* à 37 °C du mélange PLA/PCL

L'objectif de cette partie est de montrer l'impact d'une température de 37 °C au lieu de 50 °C sur la l'évolution de certaines propriétés du PLA₁₀₀ et de mélanges PLA/PCL, comme le taux de cristallinité du PLA, les propriétés physiques et mécaniques.

II.1.) Influence de la température sur la dégradation des propriétés du PLA₁₀₀

Dans cette partie, le multifilament de PLA₁₀₀ développé dans le chapitre B est dégradé à 37 °C et les résultats sont comparés à ceux obtenus dans le chapitre B à 50 °C.

II.1.1.) Masse molaire et indice de polydispersité

L'évolution de la masse molaire au cours du temps et en fonction de la température dans le milieu de dégradation est représentée sur la Figure 150. Une dégradation assez rapide avait été constatée à 50 °C pour le PLA₁₀₀, cependant, elle est plus lente à 37 °C. En effet, au bout de 35 jours à 37 °C, la masse molaire du multifilament est passée de 83 522 à 67 071 g/mol, soit un maintien à 80,3 % de la masse molaire initiale du matériau. A 50 °C et au bout de 35 jours, il restait 53,3 % de la masse molaire initiale du multifilament. Cela correspond à d'autres études dans la littérature qui affirment que la température est un facteur cinétique majeur de la dégradation des polymères dégradables [1–3].

Ensuite, l'indice de polydispersité est représenté en fonction de la température et du temps sur la Figure 151. Une augmentation un peu plus rapide de cet indice peut être constatée à 37 °C ce qui pourrait signifier une dégradation un peu plus hétérogène qu'à 50 °C. Cette différence reste tout de même d'environ 0,2 ce qui est assez faible.

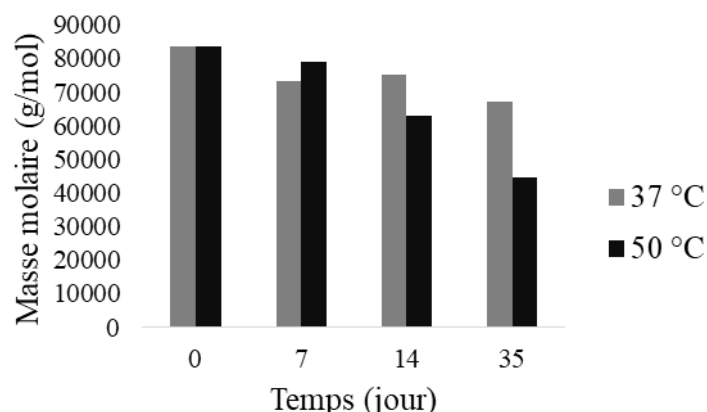


Figure 150 : Masse molaire du multifilament de PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

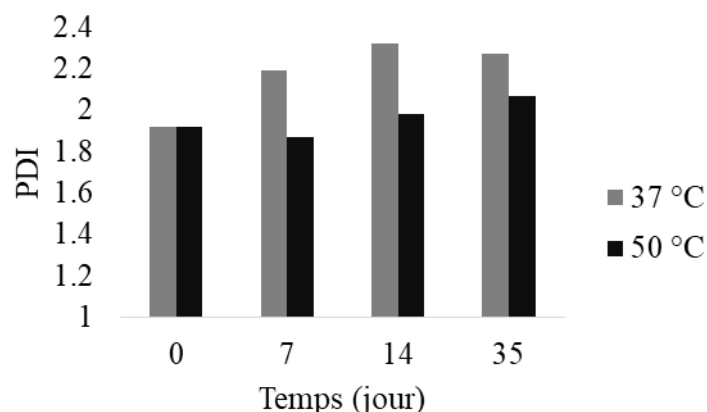


Figure 151 : Indice de polydispersité du multifilament de PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

II.1.2.) Taux de cristallinité du PLA

Le taux de cristallinité du PLA est représenté au cours du temps et en fonction de la température sur la Figure 152. La dégradation rapide de la masse molaire du PLA à 50 °C se traduit par une augmentation rapide du taux de cristallinité, qui passe de 10,65 à 34,25 % en 35 jours. Dans le même temps, à 37 °C, ce taux n'a augmenté que de 8 % puisqu'il passe de 10,65 à 18,70 %. Il peut être noté que durant la première semaine de dégradation, le taux de cristallinité a augmenté exactement à la même vitesse, que la température du milieu soit de 37 °C ou de 50 °C. Cela correspond à l'écart de masse molaire faible au même moment. Une hypothèse expliquant ce phénomène est la phase de gonflement au début de la dégradation pendant laquelle la masse molaire ne diminue pas nécessairement beaucoup [4].

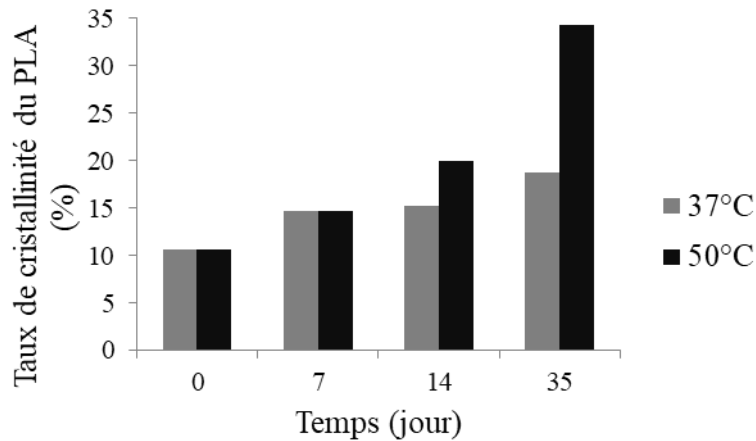


Figure 152 : Taux de cristallinité du multifilament de PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

II.1.3.) Propriétés mécaniques

La contrainte maximale en fonction du temps et de la température est représentée sur la Figure 153. Quelle que soit la température de vieillissement, la contrainte maximale est au moins divisée par deux en 7 jours seulement, malgré la légère diminution de la masse molaire juste précédemment. Puis, au bout de 35 jours, la contrainte maximale du PLA dégradé à 37 °C chute à environ 57 MPa tandis qu'elle s'effondre à 30 MPa à 50 °C.

Pour ce qui est de l'allongement à la rupture, la diminution est encore plus rapide. En effet, sur la Figure 154, l'allongement à la rupture passe de 211,5 à 4,6 % à 37 °C. Le même comportement est observé à 50 °C.

Enfin, l'évolution du module d'Young est représentée sur la Figure 155. Une diminution un peu plus franche du Module d'Young à 50 °C qu'à 37 °C peut être observée. D'ailleurs, au bout de 35 jours à 37 °C, le module d'Young se situe toujours en moyenne vers 3500 MPa tandis qu'il a fortement diminué à 50 °C, passant de 3500 à 1200 MPa en moyenne.

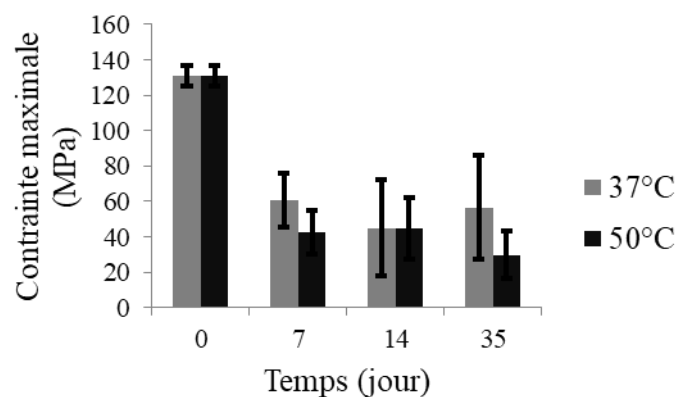


Figure 153 : Contrainte maximale du filament de PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

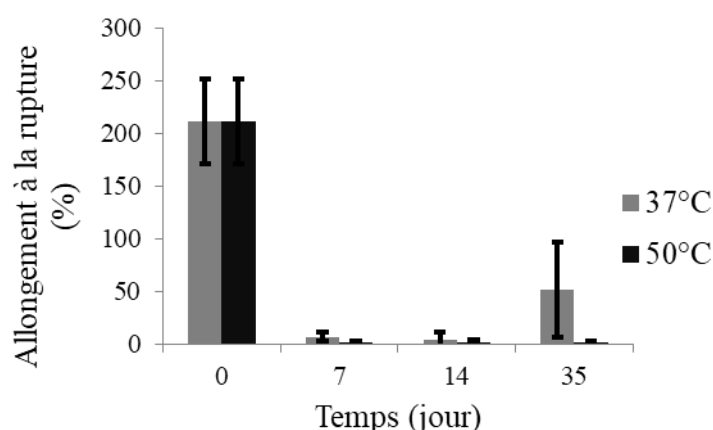


Figure 154 : Allongement à la rupture du filament de PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

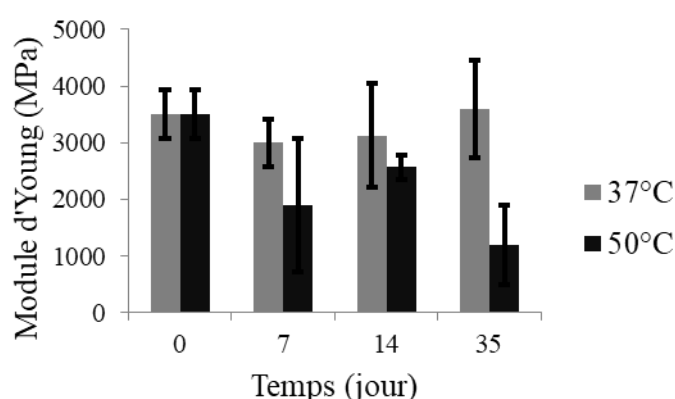


Figure 155 : Module d'Young du filament PLA₁₀₀ en fonction du temps et de la température de dégradation

L'exemple de la dégradation du multifilament en PLA₁₀₀ à 37 °C montre bien une différence substantielle dans l'évolution de nombreuses propriétés en 35 jours de dégradation seulement. Ainsi, la masse molaire est en chute bien plus rapide à 50 °C qu'à 37 °C et le taux de cristallisation du PLA augmente moins vite à 37 °C qu'à 50 °C. Les propriétés mécaniques évoluent de manière plus rapide à 50 °C également.

II.2.) Dégradation *In Vitro* à 37 °C des multifilaments à destination des tricots pour la colonisation cellulaire

Dans cette partie, les multifilaments étudiés sont produits suivant les paramètres indiqués dans ce chapitre E, partie I.2.1, c'est-à-dire une gamme de mélange de : PLA₁₀₀, PLA₉₀/PCL₁₀, PLA₈₀/PCL₂₀, PLA₇₀/PCL₃₀, PLA₆₀/PCL₄₀ avec des filaments plus fins que ceux étudiés dans le chapitre B. Leur dégradation est suivie à 37 °C sur 2 mois.

II.2.1.) Taux de cristallinité du PLA

Le taux de cristallinité du PLA en fonction du mélange et du temps est représenté sur la Figure 156. La première observation est que le PLA₁₀₀ n'excède pas un taux de cristallinité

de 20 % en 2 mois de dégradation alors qu'il augmente à plus de 40 % dans tous les autres essais à 50 °C du chapitre C. Le taux de cristallinité du PLA dans les autres mélanges augmente légèrement aussi, avec des valeurs n'excédant pas 30 % ce qui est faible. Dans le mélange 60/40, le taux de cristallinité du PLA reste aux alentours de 10 % ce qui est faible également.

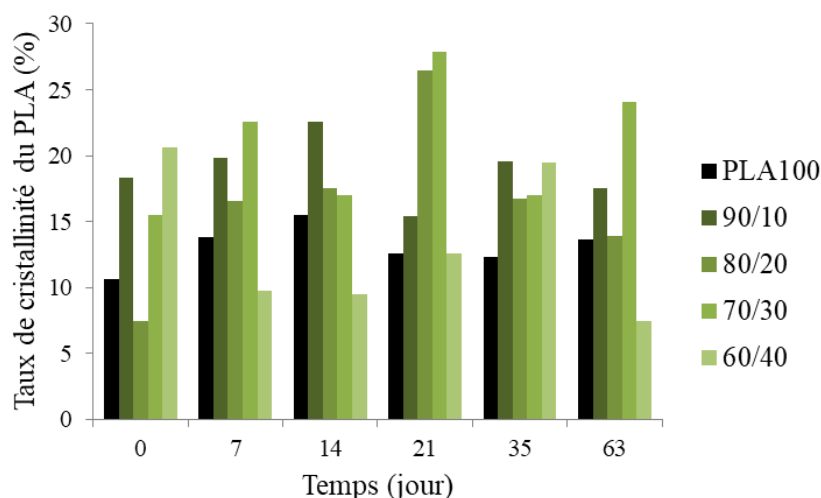


Figure 156 : Taux de cristallinité du PLA dans le multifilament PLA/PCL en fonction du temps et de la composition

II.2.2.) Propriétés mécaniques

Si le taux de cristallinité du PLA n'évolue pas d'une façon aussi spectaculaire à 37 °C qu'à 50 °C, l'augmentation de la finesse des fibres peut toujours être constatée sur la Figure 157, mais pas sur tous les mélanges PLA/PCL. En effet, la finesse des filaments de PLA₁₀₀ n'augmente pas du tout au cours des 2 mois d'essai, tandis que la finesse des filaments des mélanges 80/20 à 60/40 augmente légèrement. Les écart-types étant importants, il est risqué d'apporter une conclusion sur ces mesures. Ces écarts témoignent de l'hétérogénéité du gonflement des filaments.

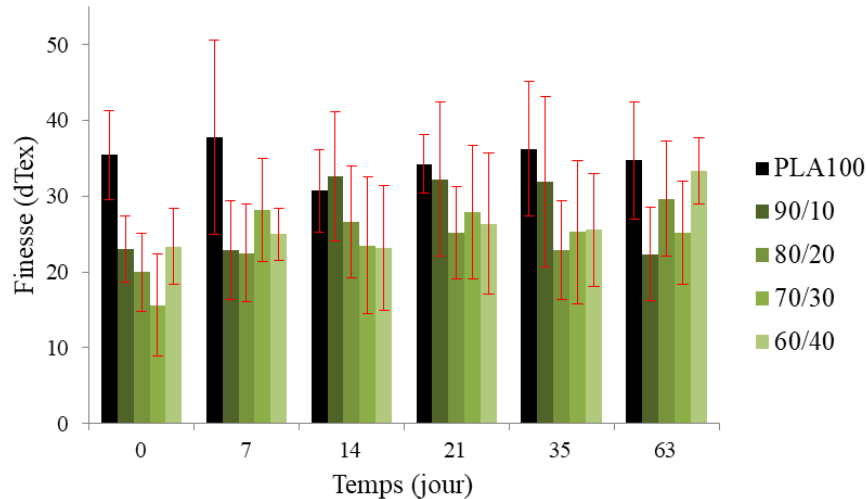


Figure 157 : Finesse du filament PLA/PCL en fonction du temps et de la composition

La contrainte maximale au cours du temps et en fonction de la composition est représentée sur la Figure 158. En premier lieu, le PLA₁₀₀ conserve la moitié de sa contrainte maximale au bout de 2 mois de dégradation à 37 °C. Comme cela a été vu dans la partie II.1.3 de ce chapitre E, la température n'explique pas ce maintien de la contrainte maximale. Ici, c'est plutôt le fait que les filaments soient plus fins qui explique ce maintien. En moyenne, les autres mélanges maintiennent entre 55 et 65 % de la contrainte de départ, mis à part le mélange 90/10 qui maintient 87 % de sa contrainte de départ.

Néanmoins, la représentation (Figure 159) de l'allongement à la rupture du filament montre que le PLA₁₀₀ se dégrade malgré un gonflement faible ou un maintien correct de sa contrainte maximale. En effet, celle-ci passe de 160,5 % à 28,98 % en 63 jours ce qui correspond à un maintien de 18 % de l'allongement à la rupture initiale. Par ailleurs, tous les mélanges ont maintenu un allongement à la rupture d'au moins 80 % de sa valeur de départ.

Enfin le module d'Young, représenté sur la Figure 160, varie assez peu en moyenne. Il se maintient, même pour le PLA₁₀₀, au-dessus de 80 % de sa valeur moyenne initiale. Par comparaison, dans le chapitre C partie II, le module d'Young du PLA₁₀₀ diminuait de plus de moitié en 10 jours seulement. L'utilisation de PLA₁₀₀, qui ne semblait pas envisageable sauf traitement thermique adapté (Chapitre C, partie IV), le semble plus à une température plus physiologique.

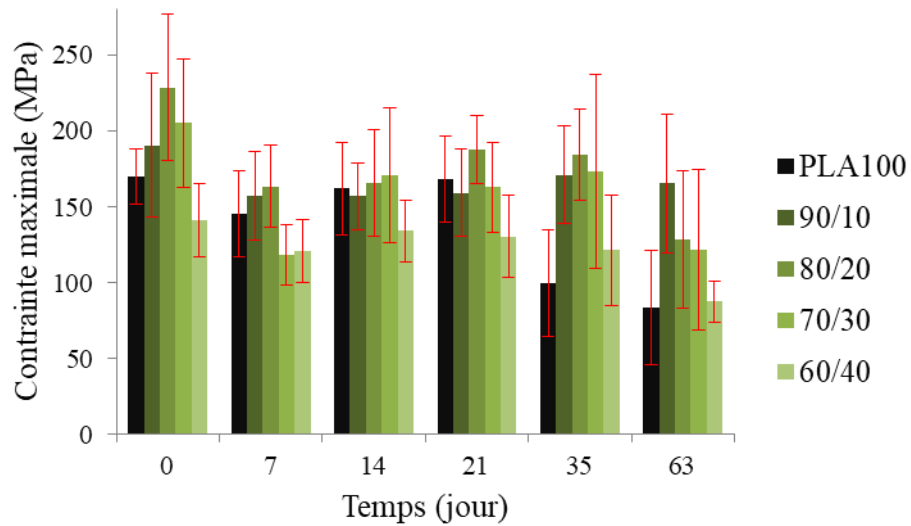


Figure 158 : Contrainte maximale du filament dans le multifilament PLA/PCL en fonction du temps et de la composition

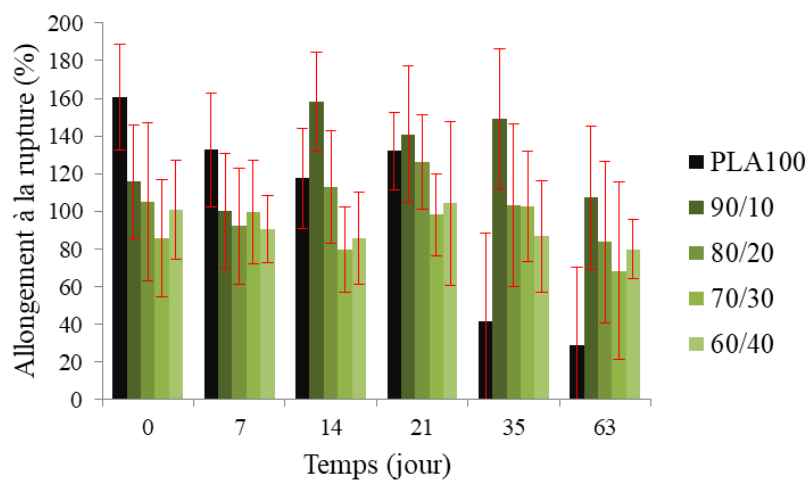


Figure 159 : Allongement à la rupture du filament PLA/PCL en fonction du temps et de la composition

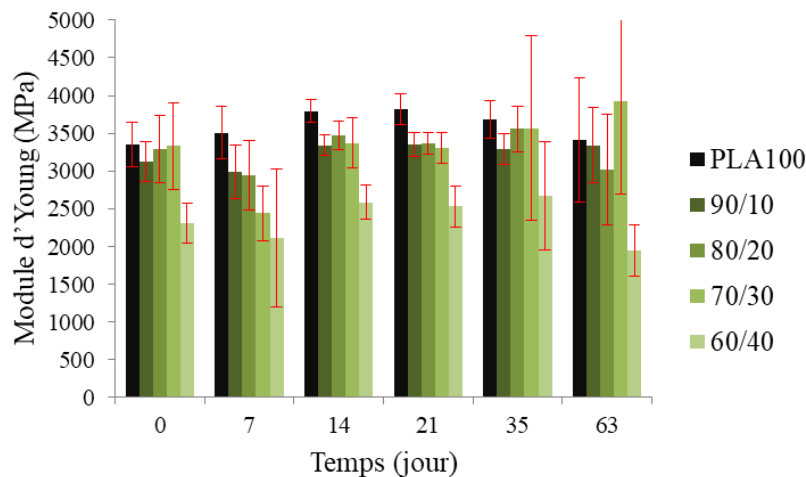


Figure 160 : Module d'Young du filament PLA/PCL en fonction du temps et de la composition

III) Etude préliminaire du comportement des cellules au contact avec le support textile

III.1.) Propriétés des supports textiles en PLA/PCL pour la colonisation cellulaire

Les multifilaments étudiés en dégradation dans la partie précédente sont donc mis en œuvre sous forme de tricots, puis caractérisés afin de voir l'influence de la composition du mélange PLA/PCL sur différents paramètres structuraux qui peuvent avoir un impact sur les résultats obtenus lors des interactions avec les cellules.

III.1.1.) Finesse des filaments dans les multifilaments PLA/PCL

Bien que tous les mélanges aient été mis en œuvre dans les mêmes conditions de filage (températures de mise en œuvre, débit de la pompe volumétrique, taux d'étirage...), les finesses des filaments obtenus ne sont pas égales en moyenne comme le montre la Figure 161. En effet, le mélange 70/30 a la plus faible finesse moyenne des différents matériaux avec une valeur moyenne de 15,6 dTex tandis que les filaments de PLA₁₀₀ ont en moyenne 35,5 dTex. C'est une donnée importante pour expliquer les propriétés des tricots mais ça peut être décisif pour la croissance cellulaire également.

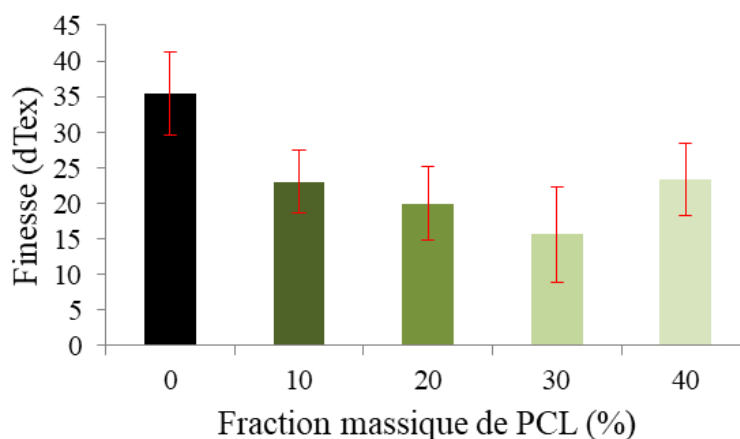


Figure 161 : Finesse du filament de PLA/PCL en fonction de la composition du mélange

III.1.2.) Propriétés physiques des tricots

La masse surfacique de tous les tricots est estimée par la méthode décrite dans le chapitre C, partie I.3.1.b. Les résultats sont représentés sur la Figure 162. Il semble que plus la proportion de PCL incorporée dans le mélange est importante, plus la masse surfacique du tricot est faible. La densité de la PCL peut avoir un rôle dans cette diminution de la masse. Il est opportun de rappeler que la densité du PLA est de 1,25 alors que la densité de la PCL est de 1,145. Néanmoins, cela ne paraît pas suffisant pour justifier des écarts observés sur la Figure 162. Un autre facteur à prendre en ligne de compte est la difficulté à obtenir un multifilament 60/40 par filage en voie fondu. En effet, bien que ce multifilament soit fonctionnel, certains de ses filaments sont parfois collés entre eux à cause de cinétique de cristallisation de la PCL qui est à basse température (30 °C environ), et donc cela a pu avoir un effet sur la masse surfacique.

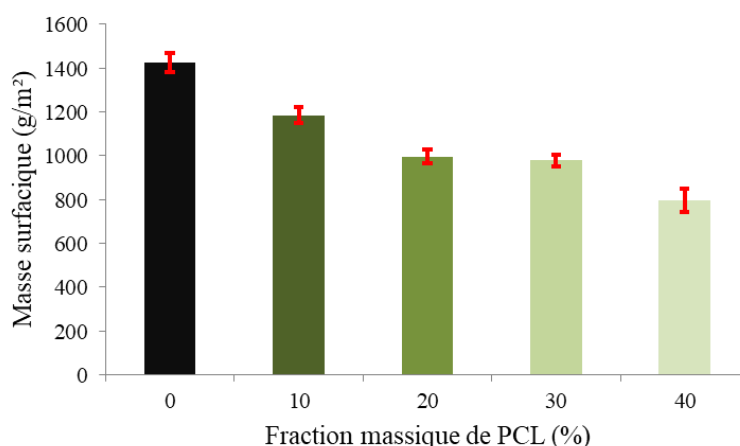


Figure 162 : Masse surfacique du tricot de PLA/PCL en fonction de la composition du mélange

L'épaisseur des tricots, représentée sur la Figure 163, semble suivre la même tendance que la masse surfacique. Le PLA₁₀₀ a l'épaisseur la plus importante avec une moyenne de 3,7 mm alors que le mélange 60/40 a une épaisseur moyenne de 2,8 mm. Encore une fois, le lien

avec la grosseur des filaments qui constituent les multifilaments semble direct. Néanmoins, Le mélange 60/40 n'a pas les filaments les plus fins puisque c'est le mélange 70/30. Il y a encore une fois une addition d'autres paramètres, entre les filaments collés dans le mélange 60/40 et les finesses des filaments.

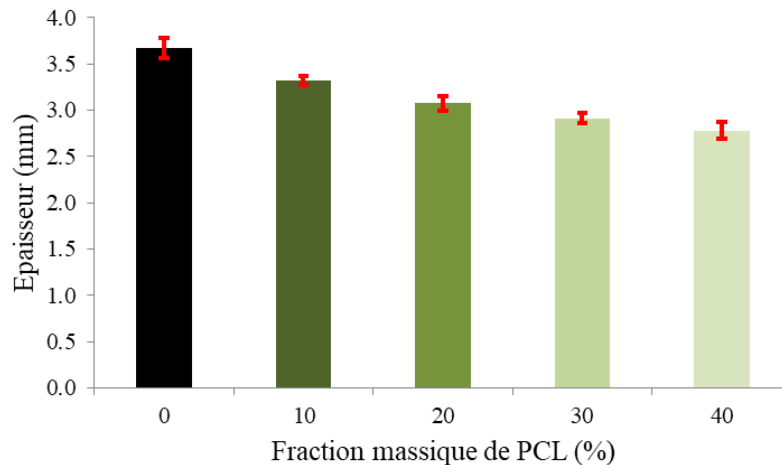


Figure 163 Epaisseur du tricot de PLA/PCL en fonction de la composition du mélange

Ensuite, la perméabilité à l'air est mesurée et les résultats sont représentés sur la Figure 164. Le tricot en PLA₁₀₀ présente la perméabilité la plus faible, ce qui est logique puisque les filaments qui le constituent sont plus volumineux que ceux des autres tricots. Par ailleurs, le mélange 60/40 a une perméabilité à l'air moyenne de 4097 l/m²/s tandis que le mélange 70/30 a une perméabilité moyenne de 2895 l/m²/s. Puisque ces deux tricots ont des épaisseurs quasi-identiques, des finesses de filaments proches et des densités très proches aussi, il ne reste que l'explication des filaments collés dans le mélange 60/40 pour expliquer un manque de résistance au passage de l'air. En effet, des filaments collés entraînent une diminution de la surface spécifique des filaments, donc une augmentation de la perméabilité à l'air.

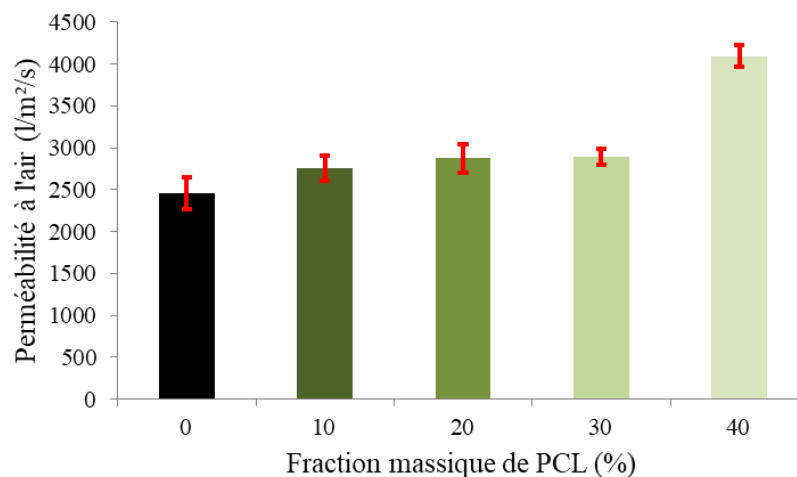


Figure 164 : Perméabilité à l'air du tricot de PLA/PCL en fonction de la composition du mélange

Enfin, après la mesure des longueurs à la flexion, les rigidités en flexion des différents tricots ont été calculées et les résultats sont représentés sur la Figure 165. Le tricot en PLA₁₀₀ présente une rigidité en flexion moyenne de 2 N.m tandis que cette valeur augmente légèrement dans les mélanges plus riches en PCL. Le mélange 60/40 fait exception puisqu'il a en moyenne une rigidité de flexion de 10,2 N.m. Ce résultat ne peut pas être corrélé avec les résultats de finesse, d'épaisseur et de masse surfacique. L'explication la plus plausible est la même que pour la perméabilité à l'air, à savoir une rigidité intrinsèque au tricot de part les filaments collés. Ils diminuent l'espace occupé par les filaments tout en rigidifiant la structure.

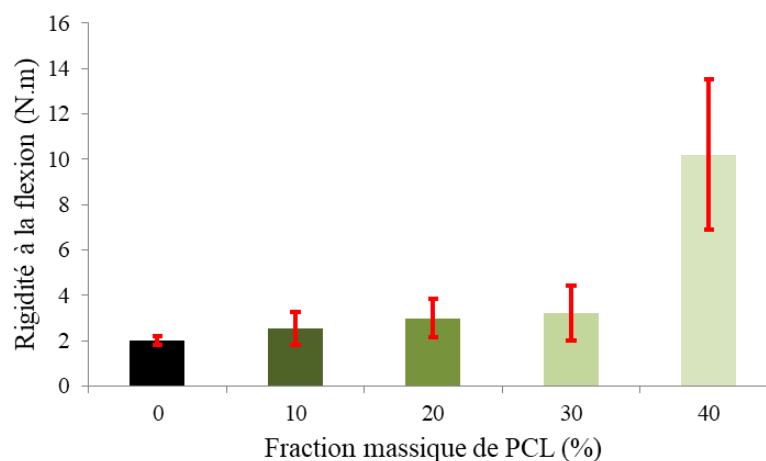


Figure 165 : Rigidité en flexion du tricot de PLA/PCL en fonction de la composition du mélange

III.2.) Comportement des cellules souche mésenchymateuses au contact des tricots en PLA/PCL

III.2.1.) Adhérence cellulaire

Tous les biomatériaux sont observés au microscope électronique à balayage 24 h après l'ensemencement. Les images obtenues sont traitées sous le logiciel ImageJ afin de mieux voir la morphologie des cellules sur les filaments (Figure 166). L'adhérence des cellules est observée sur tous les matériaux indépendamment de la fraction massique de PCL dans le matériau. Néanmoins, les cellules ont des formes différentes en fonction du matériau. Cela s'explique en général par la composition du matériau ou par la structuration de surface.

Les cellules qui ont adhéré sur les filaments du mélange 60/40 sont étalées. Celles qui ont adhéré sur les filaments du mélange 70/30 sont étalées et suivent le sens des filaments. Dans le cas du mélange 80/20, des cellules sont retrouvées souvent entre 2 filaments et alignées dans le sens de ceux-ci. Cela montre l'influence de l'orientation du matériau sur le comportement des cellulesensemencées dessus.

Les cellules qui ont adhéré sur les filaments du mélange 90/10 présentent les morphologies et les comportements les plus variés. En effet, elles se trouvent en quantité sur tous les filaments, et sont de forme allongée ou étalée, avec des états de surface différents. Non seulement, les cellules se logent entre les filaments, mais elles remplissent certains espaces vides ce qui est un résultat intéressant en vue de l'application.

Enfin, les cellules semblent avoir moins adhéré sur le PLA₁₀₀, et même si une forme étalée est observée, elles se situent peu dans les espaces qui séparent les filaments. Une explication possible est liée à l'état de surface des filaments de ce matériau. Des stries sont observées en surface des filaments. Celles-ci témoignent de l'existence d'un défaut de surface. Cet effet est en fait un changement de géométrie du jonc en sortie de filière lié à la viscosité en lien avec les paramètres procédés.

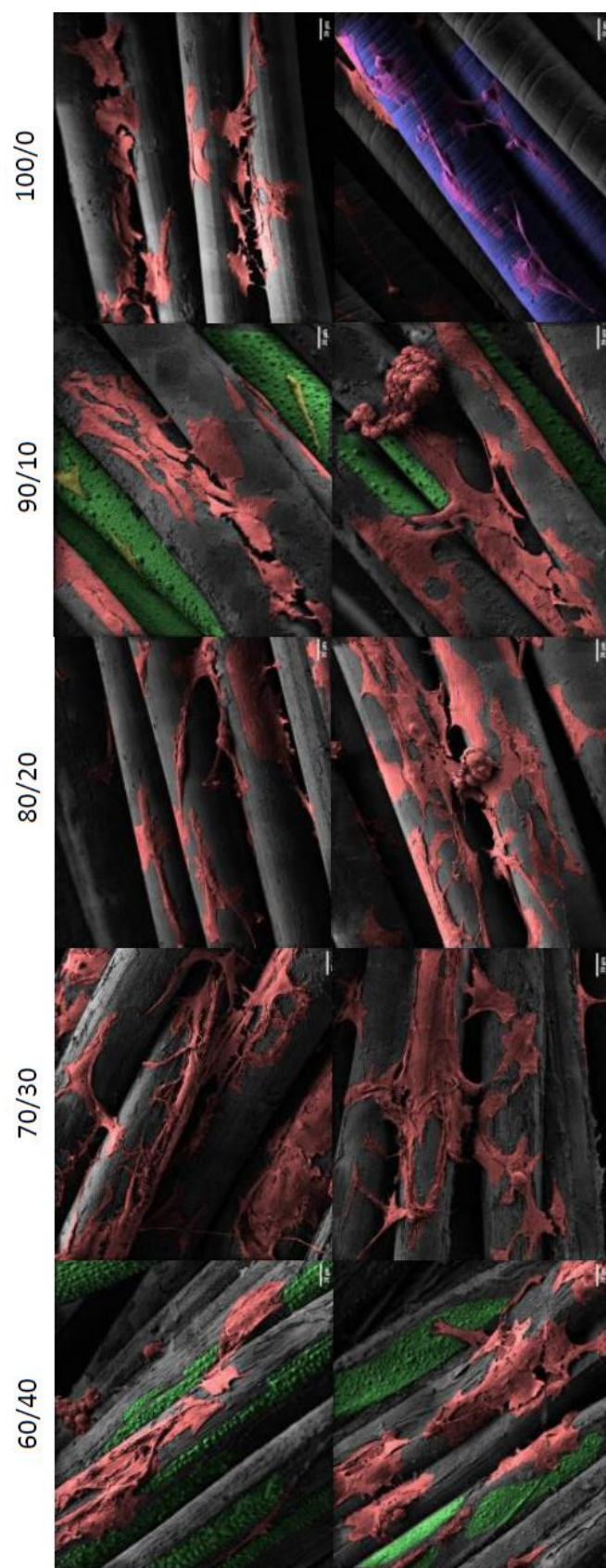


Figure 166 : Images SEM des biomatériaux après 24h en contact avec les cellules mésenchymateuses (D1 ORL UVA), avec de gauche à droite le tricot PLA₆₀/PCL₄₀, le PLA₇₀/PCL₃₀, PLA₈₀/PCL₂₀, PLA₉₀/PCL₁₀ et le PLA₁₀₀

III.2.2.) Prolifération cellulaire

Après l'ensemencement, les cellules ont été cultivées pendant 11 jours sur les biomatériaux dans un milieu de différenciation. A la fin de l'expérience, les cellules ont été détachées du support à l'aide de deux bains de trypsine. Le nombre de cellules est ensuite évalué à l'aide d'un compteur de cellules. Les résultats sont représentés sur la Figure 167 en comparaison de ceux obtenus dans un essai de contrôle en l'absence de biomatériau, et en fonction de la fraction massique de PCL. La prolifération cellulaire est fortement ralentie par la présence des biomatériaux. En effet, elle est égale à 0,38 fois la prolifération du contrôle en l'absence de biomatériau pour le PLA₁₀₀. La prolifération minimale est celle obtenue sur le tricot du mélange 90/10, celle-ci augmente avec l'augmentation de la fraction massique de PCL dans le biomatériau. Cette diminution globale de la prolifération peut signifier soit que les cellules se différencient bien en cellules adipocytes, soit qu'elles meurent. En tout cas cela témoigne de l'interaction entre le biomatériau et les cellules souches.

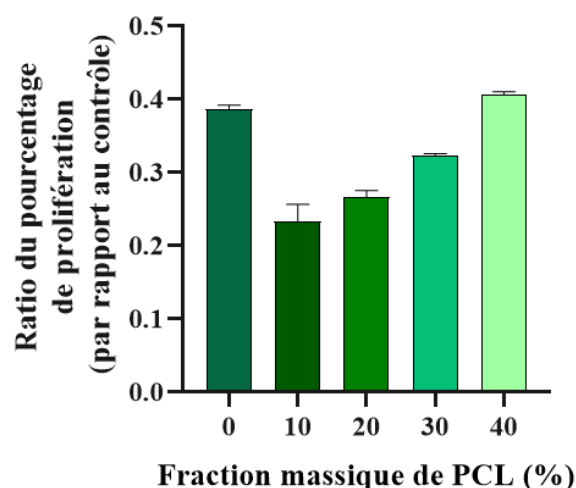


Figure 167 : Ratio du pourcentage (foldchange) de prolifération par rapport au contrôle en fonction de la fraction massique de PCL

Afin de vérifier si d'autres paramètres que la composition ou l'état de surface ont un effet sur la prolifération, les résultats obtenus sont comparés aux propriétés structurales des tricots, mais aussi aux propriétés mécaniques des filaments comme le module d'Young et enfin à la finesse des filaments (Figure 168). Aucune corrélation n'a pu être établie entre ces propriétés et les résultats obtenus en termes de prolifération. Cette analyse est donc complétée par celle sur la différenciation cellulaire.

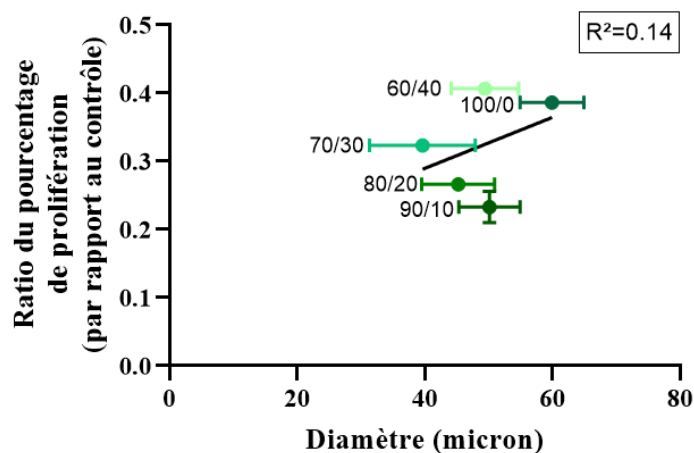


Figure 168 : Ratio du pourcentage (foldchange) de prolifération par rapport au contrôle en fonction du diamètre des filaments qui composent le multifilament

III.2.3.) Différenciation cellulaire

La différenciation en cellules adipocytes (adipogénèse) a ensuite été évaluée par cytométrie de flux, et les résultats sont représentés sur la Figure 169 en fonction de la fraction massique de PCL et par rapport au contrôle. Les résultats montrent que tous les biomatériaux permettent la différenciation adipocytaire, sans corrélation avec le ratio de PCL incorporé dans le matériau. Aucune corrélation n'a pu être établie entre les paramètres de structure des tricots. Cependant, une corrélation entre la différenciation et le diamètre des filaments est ressortie en analysant les résultats (Figure 170).

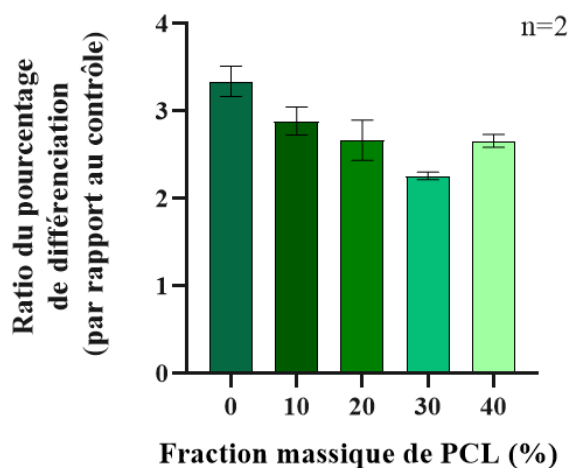


Figure 169 : Ratio du pourcentage (foldchange) de différenciation par rapport au contrôle en fonction de la fraction massique de PCL

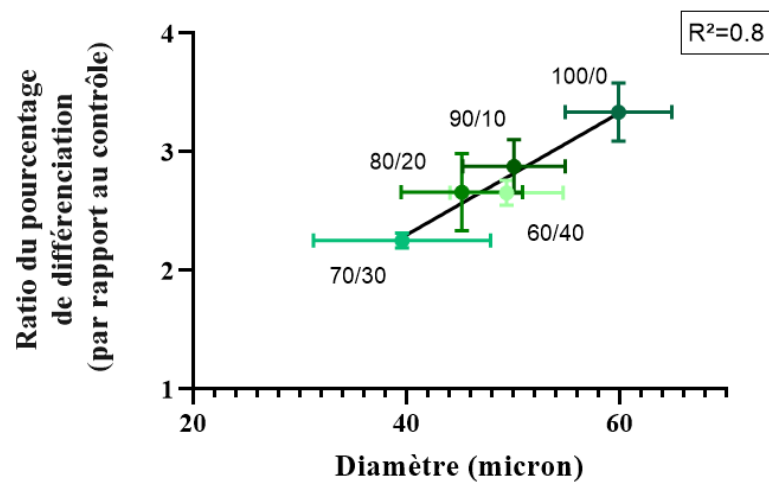


Figure 170 : Ratio du pourcentage (foldchange) de différenciation par rapport au contrôle en fonction du diamètre des filaments qui composent le multifilament

Conclusion du chapitre E

L'objectif du chapitre était de soumettre des biomatériaux développés à des essais *In Vitro* d'adhérence, de prolifération et de différenciation cellulaire. Pour ce faire, des multifilaments ont été produits par filage en voie fondu puis tricotés. Ensuite ces tricots ont été découpés et désensimés pour être adaptés aux protocoles d'essais du CHU de Lille.

Etant donné que tous les essais dégradation *In Vitro* sont conduits à 50 °C dans les chapitres B, C et D, une étude de l'influence de la température sur la dégradation des matériaux est menée sur les multifilaments produits pour le chapitre B, mais aussi avec les multifilaments produits dans ce chapitre E exprès pour les essais de comportement cellulaire. Il en ressort qu'il y a une différence importante d'évolution des propriétés thermiques, mécaniques et physiques au cours du temps. En effet, à 37 °C, la masse molaire diminue moins vite, le taux de cristallinité augmente moins vite voire semble atteindre un maximum différent des études à 50 °C. Enfin, le module d'Young et la contrainte maximale diminuent moins vite à 37 °C qu'à 50 °C mais l'allongement à la rupture s'est effondré aussi vite dans les deux vieillissements.

Les paramètres des structures tricotées ont été caractérisés dans une partie suivante, de manière à voir l'influence de la finesse des filaments qui composent les multifilaments sur les propriétés des tricots comme l'épaisseur, la perméabilité à l'air, la masse surfacique et la rigidité en flexion. Ces propriétés semblent principalement reliées à la finesse des filaments, mais un comportement particulier est observé pour le PLA₆₀/PCL₄₀ puisqu'il a, par exemple, une rigidité en flexion bien supérieure aux autres mélanges. Cela montre bien la difficulté de mettre en œuvre ce mélange filage par voie fondu.

Enfin, l'impact des différents tricots sur l'adhérence, la prolifération et la différenciation cellulaire a été évalué et il ressort en premier lieu que toutes les compositions ont permis aux cellules d'adhérer en surface. Des morphologies et orientations différentes ont été observées. A priori, il n'y a pas de lien entre la fraction de PCL incorporée dans le mélange PLA/PCL et le comportement cellulaire. Cependant, l'état de surface des filaments semble, lui, avoir un effet négatif sur l'adhérence cellulaire. Enfin, bien qu'aucune corrélation n'ait pu être établie avec des paramètres structuraux des tricots ou mécaniques des filaments, une corrélation a été trouvée entre la finesse des filaments mis en œuvre et la différenciation en cellules adipocytes, ce qui laisse envisager une poursuite intéressante sur cet axe de recherche.

Références bibliographiques du chapitre E

- [1] Agrawal, C., D. Huang, J.P. Schmitz, K.A. Athanasiou, Elevated Temperature Degradation of a 50:50 Copolymer of PLA-PGA, *Tissue Eng.* **1997**, 3, 345–352. doi:10.1089/ten.1997.3.345.
- [2] Deng, M., J. Zhou, G. Chen, D. Burkley, Y. Xu, D. Jamiolkowski, T. Barbolt, Effect of load and temperature on in vitro degradation of poly(glycolide-co-L-lactide) multifilament braids, *Biomaterials.* **2005**, 26, 4327–4336. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.067.
- [3] Weir, N.A., F.J. Buchanan, J.F. Orr, D.F. Farrar, G.R. Dickson, Degradation of poly-L-lactide. Part 2: Increased temperature accelerated degradation, **2004**,. doi:10.1243/0954411041932809.
- [4] Leroy, A., Ingénierie tissulaire du ligament : association de copolymères dégradables et de cellules souches mésenchymateuses, n.d. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01022842> (accessed October 10, 2018).

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre du projet INTERREG MAT(T)ISSE (Matrices 3D pour la reconstruction tissulaire) au sein du laboratoire GEMTEX (Génie des matériaux textiles), à l'ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles). L'objectif général du projet est le développement d'un nouveau protocole opératoire pour la reconstruction mammaire après une mastectomie. En effet, les méthodes existantes présentent des limites importantes. D'une part les implants synthétiques doivent être remplacés au bout d'un certain et ont pu conduire à des accidents qui ont abouti au retrait du marché de certains produits. D'autre part les méthodes de transfert autologue de tissus, vascularisés ou non, nécessitent plusieurs interventions et 12 à 18 mois pour l'obtention d'un résultat jugé satisfaisant par les patientes. Afin de tirer le meilleur de ces techniques tout en limitant leurs défauts, le projet MAT(T)ISSE a pour objectif de développer une prothèse résorbable dans laquelle sera placée un lambeau autologue vascularisé. Dans ce bio-incubateur creux, les tissus de la patiente pourront croître jusqu'à remplir l'espace disponible. Dans le même temps, l'implant, constitué d'une coque imprimée en 3D et d'un support textile favorisant la croissance des cellules, se résorbera laissant ainsi place à un sein reconstruit naturellement.

Au sein du consortium, le rôle du GEMTEX est de développer un multifilament à résorbabilité contrôlée. Celui-ci constitue le support textile destiné à la croissance du lambeau graisseux implanté dans la prothèse. Pour ce faire, le laboratoire apporte ses compétences techniques sur les procédés d'extrusion, de filage en voie fondu, de tricotage, mais aussi sur la caractérisation des polymères, filaments et structures textiles. Cependant, le développement du support textile requiert plusieurs actions qui passent par la formulation de matériau polymères jusqu'au tricotage de la structure textile à partir des multifilaments mis en œuvre. Diverses caractérisations sont entreprises à chaque étape pour lier les paramètres étudiés aux propriétés obtenues, mais aussi pour suivre la dégradation des matériaux développés, puisqu'un protocole de dégradation accélérée est mis en place afin d'étudier l'évolution des propriétés des différents matériaux sur place.

Durant ce projet, les travaux menés ont permis de lever les verrous suivants :

- La mise en œuvre en voie fondu de filaments biphasiques (mélanges de polymères immiscibles)
- L'obtention de structures textiles implantables favorisant le développement de cellules adipocytes
- L'évaluation *In Vitro* de la dégradabilité des matériaux via la mise en place d'essais de vieillissement accéléré
- La cartographie des différents paramètres de mise en œuvre par filage et tricotage, mais aussi de paramètres intrinsèques aux polymères, ayant une influence sur la cinétique de dégradation du matériau,

Dans un premier temps, un travail bibliographique a permis d'identifier des polymères correspondant au cahier des charges du multifilament biocompatible et résorbable. Le

polylactide (PLA) est ressorti comme étant une option intéressante car il a été mis en œuvre et étudié par filage en voie fondu depuis plusieurs décennies déjà. Des études antérieures montrent qu'il est possible de modifier les propriétés thermiques et mécaniques du PLA en faisant varier le taux d'étirage et les températures des rouleaux pendant sa production. Par ailleurs, en plus de tous les paramètres qui peuvent jouer sur la cinétique de dégradation et qui ont été identifiés, le PLA en possède un de plus qui est sa stéréochimie. D'autres moyens de modifier les propriétés du PLA ont été identifiés comme l'utilisation de copolymères ou d'allongeurs de chaînes. Cependant, c'est l'option du mélange de polymères immiscibles qui a été retenue afin d'augmenter la durée de vie du PLA avec un polymère avec lequel il y aurait une synergie à la fois des propriétés mécaniques et du mode de dégradation. La polycaprolactone (PCL) a été sélectionnée pour jouer ce rôle car elle possède des propriétés mécaniques très opposées à celles du PLA comme un allongement à la rupture important par exemple. Ce polymère a aussi un temps de dégradation plus long que le PLA en général. Ce travail bibliographique a aussi permis de montrer que les structures textiles, en particulier les structures tricotées, sont déjà utilisées dans des chirurgies réparatrices comme dans la reconstruction osseuse ou musculaire par exemple. Les textiles utilisés sont souvent des tricotés car ce sont des matériaux très poreux, légers et souples, cependant il en existe d'autres qui pourraient être exploités comme les tricotés en maille jetée ou les non tissés. De plus, leur fabrication peut être rapide et peu consommatrice de matière, en particulier dans le cas de la maille cueillie, ce qui en fait un choix optimal dans le cadre d'études préliminaires. Enfin, les différents facteurs influençant la dégradation des polymères ont été identifiés. Certains de ces paramètres sont intrinsèques au matériau comme le motif de répétition, le taux de cristallinité, la masse molaire et la stéréochimie dans le cas du PLA. D'autres paramètres sont liés à l'environnement comme l'acidité du milieu, la température et la présence d'enzymes.

La deuxième partie est consacrée, dans un premier temps, à l'étude d'une large gamme du mélange PLA/PCL en différentes proportions sous forme de monofilament extrudé puis sous forme de multifilaments filés en voie fondu. L'incorporation de PCL dans le PLA pendant l'extrusion est réalisée dans des proportions allant de 10 % à 50 % de la masse totale du mélange par tranche de 10 %. La morphologie du mélange évolue en fonction de ces proportions. Une augmentation du taux de cristallinité est observée quelle que soit la quantité de PCL incorporée au PLA. De plus, l'allongement à la rupture du monofilament augmente lorsqu'il y a 20 à 30 % de PCL dans le mélange, en deçà et au-delà de ces proportions, les propriétés mécaniques du monofilament sont équivalentes. Ensuite, tous les mélanges sont mis en œuvre par filage en voie fondu. Ce procédé de mise en œuvre a un effet important sur la morphologie puisqu'il oriente fortement les macromolécules dans le sens de la production. La mesure de l'accessibilité à la PCL dans les multifilaments fait d'ailleurs apparaître qu'elle est extractible dans tous les mélanges. De plus, en orientant les chaînes macromoléculaires, le filage en voie fondu permet d'obtenir une augmentation du taux de cristallinité du PLA dans tous les multifilaments, ainsi qu'une amélioration des propriétés mécaniques. C'est le cas en particulier dans les mélanges 90/10, 80/20 et 70/30 dont la contrainte maximale est supérieure à celle du PLA de référence. Ensuite, les monofilaments extrudés et les multifilaments obtenus en filage par voie fondu sont dégradés à 50 °C et 80 % d'humidité relative dans du DMEM. La dégradation des monofilaments extrudés se caractérise par une diminution de leur

masse molaire plus rapide que celle des multifilaments correspondants. Le taux de cristallinité du PLA augmente fortement et l'allongement à la rupture diminue. Par ailleurs, la dégradation des filaments se caractérise par un gonflement mesurable par l'augmentation de leur finesse, une augmentation du taux de cristallinité du PLA moins brusque que dans les monofilaments extrudés, et une diminution de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture. Il ressort néanmoins que les propriétés mécaniques des multifilaments contenant 10, 20 et 30 % de PCL résistent mieux à la dégradation que le multifilament de PLA et les mélanges 60/40 et 50/50. En conclusion, cette étude a permis de mettre en place un protocole de dégradation *In Vitro* pour la dégradation des polymères, mais aussi de pointer les différences entre la dégradation de monofilaments extrudés et de multifilaments obtenus par filage en voie fondu.

Le troisième volet de ces travaux se concentre sur les paramètres de la mise en œuvre par filage en voie fondu et par tricotage. En effet, la bibliographie a permis de mettre en avant l'influence que peuvent avoir les différents paramètres de filage sur les propriétés thermiques, mécaniques et physiques des multifilaments de PLA. En s'appuyant sur ces connaissances, l'étude de l'influence de ces paramètres sur la dégradation de multifilaments est entreprise. Dans un premier temps, 3 systèmes sont sélectionnés pour étudier l'impact du taux d'étirage sur la dégradation du multifilament : le PLA₁₀₀, le PLA₉₀/PCL₁₀ et le PLA₉₀/PCL₁₀. Le taux d'étirage fait diminuer la température de cristallisation froide, l'allongement à la rupture, mais fait augmenter la contrainte maximale des filaments. Néanmoins, la différence dans l'évolution de ces propriétés n'est pas flagrante entre un taux d'étirage proche de 1 et un taux d'étirage de 2. Cette étude a permis tout de même de faire apparaître un phénomène de retrait des multifilaments au cours de la dégradation à 50 °C. Ce retrait est plus important lorsqu'on augmente l'étirage mais plus faible lorsqu'on augmente la fraction massique de PCL dans le mélange. Un second travail s'est axé autour de l'influence de la section des filaments sur l'évolution de leurs propriétés au cours de la dégradation. Pour ce faire, le mélange étudié était le PLA₉₀/PCL₁₀ et le débit de la pompe volumétrique du pilote de filage a été modifié afin d'augmenter la quantité de matière en sortie de filières sans intervenir de manière importante sur l'orientation des macromolécules puisque l'étirage est fixé. Les filaments avec des sections plus grosses ont vu leur allongement à la rupture diminuer plus rapidement au cours de la dégradation que les filaments les plus fins. Le taux de cristallinité en fin de dégradation est plus élevé pour les filaments les plus fins. L'étude suivante a été réalisée sur l'influence de la température des rouleaux d'étirage sur la dégradation du PLA₁₀₀. Ce paramètre n'a pas pu être étudié sur un mélange contenant de la PCL à cause du risque de rupture liée à la faible température de cristallisation de la PCL. L'observation principale est l'obtention de taux de cristallinités plus élevés lorsque la température des rouleaux d'étirage est plus élevée. Ces taux restent presque constants au cours de la dégradation, tout comme la finesse des filaments ce qui témoigne du faible gonflement lié à la prise en eau. Le comportement mécanique est aussi grandement changé, puisque toutes les propriétés mécaniques se maintiennent au-dessus de 80 % de leurs valeurs initiales, et ce pour un étirage de 2 et de 4. Enfin, une étude sur l'influence des paramètres de tricotage sur la dégradation de tricot en PLA₁₀₀ et en PLA₉₀/PCL₁₀ montre que le retrait observé en particulier sur le PLA₁₀₀ se répercute de façon importante sur les propriétés du tricot. En effet, la masse surfacique va jusqu'à tripler et la porosité diminue de 80 % à moins de 50 %, à cause du retrait des

multifilaments et de leur gonflement. En conclusion, tous les paramètres de filage et de tricotage ont un impact sur la cinétique de dégradation des matériaux développés ce qui est intéressant dans l'optique d'avoir une grande modularité des propriétés des multifilaments produits en vue de leur dégradation.

Le quatrième chapitre a pour objet l'étude et la mise en œuvre de différents grades de PLA et de PCL. Dans un premier temps, une PCL à plus haute masse molaire est incorporée au PLA afin d'étudier les propriétés morphologiques et thermiques du mélange, puis sa fluidité à chaud en vue du filage en voie fondu. Une influence de la masse molaire de PCL sur la morphologie du mélange est observée. En effet, les nodules de PCL restent assez fins et allongés ce qui a pour conséquence d'obtenir un taux de cristallinité plus élevé dans le PLA. La fluidité à chaud, mesurée par MFI, diminue lorsque la fraction massique de cette PCL augmente, contrairement à la fluidité à chaud mesurée lorsque la PCL a une faible masse molaire. Cela a pour conséquence l'impossibilité de filer les mélanges 80/20 à 50/50 en voie fondu contrairement au mélange 90/10. Ensuite, trois multifilaments de mélange 90/10 sont produits avec 3 PLA dont le taux de D-lactide est différent. L'influence de ce paramètre sur les propriétés des multifilaments se situe au niveau du taux de cristallinité. En effet, le PLA au taux de D-lactide le plus faible a un taux de cristallinité plus élevé. Puis, lors de la dégradation *In Vitro*, le taux de D-lactide a un effet sur l'évolution de nombreuses propriétés. En effet, le PLA au taux de D-lactide le plus bas a un retrait moins important, un taux de cristallinité plus élevé, et des propriétés mécaniques plus stables que les autres systèmes. Par ailleurs, la masse molaire de PCL ne semble pas avoir d'impact sur le retrait du multifilament 90/10.

Finalement, le dernier volet de ces travaux était consacré au développement de tricots pour l'étude du comportement de cellules souches mésenchymateuses au contact du matériau. Cette étude ne peut être menée qu'à 37 °C, donc l'influence de la température sur la cinétique de dégradation de multifilaments de PLA₁₀₀ est réalisée à 37 °C et les résultats sont comparés à ceux obtenus à 50 °C dans le chapitre B. Puis, tous les multifilaments destinés à la fabrication de tricots sont dégradés pendant 2 mois à 37 °C, mettant en évidence une évolution des propriétés physiques, thermiques et mécaniques bien plus lente à cette température qu'à 50 °C. Il est noté que tous les mélanges n'ont pas des filaments de sections égales en sortie de filage. Une fois les tricots réalisés, ils sont caractérisés afin d'identifier l'influence de la fraction massique de PCL sur la masse surfacique, l'épaisseur ou encore la perméabilité à l'air des tricots. Il apparaît que la finesse des filaments a un effet sur ces propriétés mais que la fraction massique de PCL, si elle n'est pas limitée à 30 %, a pour conséquence d'apporter une rigidité plus importante du tricot. Enfin, 24 h après ensemencement, le comportement des cellules est observé au MEB et met en lumière l'impact positif d'une surface lisse sur l'adhérence des cellules. Leur morphologie étalée semble être liée à l'orientation des filaments dans la structure textile. Puis au bout de 11 jours de développement cellulaire, le comptage des cellules montre une diminution de la prolifération directement liée à leur différenciation en cellules adipocytes, ce que prouve la cytométrie de flux. Tous les biomatériaux favorisent la différenciation sous forme de cellules adipocytes sans influence de la fraction massique de PCL. Cependant, une corrélation entre la différenciation cellulaire et la finesse des fibres a été mise au jour.

En conclusion, ces travaux ont permis de mettre en évidence l'influence de nombreux paramètres sur les propriétés des multifilaments produits et de leur dégradation, dotant ainsi les partenaires du projet d'une palette de possibilités assez importante en matière de modification de la cinétique de dégradation du biomatériau à développer. Cependant, des limites sont apparues, par exemple dans l'incorporation de la PCL. En effet, bien qu'elle permette de modifier la cinétique de dégradation du PLA, elle empêche l'application d'un traitement thermique plus important au cours de la production, ce qui est un paramètre de contrôle de la stabilité dimensionnelle et de la cinétique de dégradation important. Ces travaux de thèse ont permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de dégradation des multifilaments obtenus par filage en voie fondu. La biocompatibilité des matériaux choisis et développés a été prouvée dans des études préliminaires, ce qui est encourageant pour leur utilisation en reconstruction tissulaire. Les travaux ont aussi fait apparaître un sujet sur la relation entre la finesse des filaments et le comportement cellulaire. La prochaine étape importante de l'utilisation des matériaux développés dans le cadre du projet MAT(T)ISSE est leur utilisation dans des études *In Vivo* sur des animaux, afin de comparer les résultats de dégradation et de développement cellulaire avec ceux obtenus *In Vitro*.

Valorisation du travail de recherche

I) Publications

Barral, V., Dropsit S., Cayla A., Campagne C., Devaux E., Study of the influence of pcl on the in vitro degradation of extruded pla monofilaments and melt-spun filaments, *Polymers (Basel)*. **2021**, 13, 1–15. doi:10.3390/polym13020171.

II) Communication orale

Barral, V., Cayla A., Lemort G., Campagne C., Devaux E., Développement d'un multifilament biocompatible à résorbabilité contrôlée pour des structures textiles destinées à la croissance de cellules adipocytes, 46^{ème} Journée d'Etudes des Polymères – JEPO 2018, Gif sur Yvette, Ile de France, 23-28 Septembre 2018.

Barral, V., Cayla A., Dropsit S., Campagne C., Devaux E., Development of a biocompatible and biorésorbable yarn for textile scaffold : evolution of mechanical properties of PLA/PCL fibers during In Vitro degradation, 19th World Textile Conference on Textiles at the Crossroads – AUTEX 2019, Ghent, Belgium, June 11-15, 2019.

Barral, V., Dropsit S., Cayla A., Lemort G., Campagne C., Devaux E., Impact of extrusion and spinning processes on the morphology of an immiscible bioresorbable PLA/PCL blend, Journée des Jeunes chercheurs en Génie des Procédés et Energétiques, 6^{ème} édition Wallonie – Nord de France, UGéPE, Mons, Belgium, November 7, 2019.

Barral, V., Brun S., Marchetti P., Cayla A., Campagne C., Devaux E., Characterization of the physical parameters of a PLA/PCL based biorésorbable knitted fabric and its application to tissue engineering, 6^{ème} journées annuelles de la Commission mixte Matériaux pour la Santé – MATSAN, webinaire, 14-16 octobre 2020.

Barral, V., Dropsit S., Cayla A., Campagne C., Devaux E., Impact of melt spinning parameters on the physical properties of an immiscible PLA/PCL biorésorbable textile scaffold, XXV International IFATCC Congress, online event, april 27-29, 2021.

Résumé / Abstract

Développement d'un multifilament biocompatible à résorbabilité contrôlée pour des structures textiles destinées à la croissance de cellules adipocytes

L'Europe fait partie des régions du monde les plus touchées par le cancer du sein. En effet, une femme sur huit risque d'en développer un au cours de sa vie. 40 % d'entre elles subissent une mastectomie, c'est-à-dire à une ablation partielle ou totale du sein, mais seulement 14 % de ces femmes ont recours à une reconstruction mammaire. Les méthodes principales utilisées sont la pose d'une prothèse en silicone, le transfert autologue de tissus vascularisés de voisinage et le transfert autologue de tissus non vascularisés (lipofilling). Ces techniques ne sont pas satisfaisantes car elles requièrent plusieurs actes chirurgicaux et, dans le cas des prothèses en silicone, sont peu recommandées depuis une série d'accidents. En conséquence, le projet INTERREG MAT(T)ISSE (Matrices 3D pour la reconstruction tissulaire) a pour but de proposer une nouvelle prothèse qui se résorbe de manière contrôlée après avoir favorisé le comblement du volume par les cellules de la patiente. Cette technique permet un unique acte chirurgical. Cette nouvelle prothèse est constituée de deux parties : une coque creuse imprimée en 3D qui délimite le volume à reconstruire, et un support textile qui guide la reconstruction en favorisant la colonisation cellulaire. Le projet de thèse se concentre sur le développement de multifilaments biocompatibles et résorbables pour cette application. Dans un premier temps, l'étude du mélange polylactide/polycaprolactone et de sa dégradation est réalisée sur des monofilaments extrudés puis comparée au même mélange sous forme de multifilaments mis en œuvre en voie fondu. L'étape suivante est l'étude de différents paramètres du procédé de filage sur les propriétés et la dégradation du multifilament. L'influence du taux d'étirage, du débit de la pompe et des températures des rouleaux d'étirages permettent de montrer que tous ces paramètres ont un impact sur les propriétés des multifilaments, et sur leur dégradation. Des tricots sont fabriqués à partir de certains de ces multifilaments et l'influence sur la stabilité dimensionnelle de paramètres de production comme la contexture et la serre sont mis en avant. Puis, différents grades de polylactide et de polycaprolactone sont étudiés pour mettre en avant l'influence de la masse molaire et du taux de D-lactide du polylactide sur la facilité de mise en œuvre, les propriétés des multifilaments et leur dégradation. Enfin, la biocompatibilité des multifilaments et tricots développés est mise en avant dans une étude *In Vitro* sur le comportement de cellules souches mésenchymateuses au contact du support. En conclusion, cette étude aura permis d'identifier les paramètres permettant une modulation fine de la dégradation des textiles à sélectionner en fonction de l'application.

Mots-clés: Mélanges de polymères, Filage en voie fondu, Dégradation *In Vitro*, Polylactide, Ingénierie tissulaire

Development of a biocompatible and resorbability-controlled multifilament used in textile structures for adipocyte cell growth

Europe is one of the regions of the world most affected by breast cancer. In fact, one out of eight women is at risk of developing one during their lifetime. 40 % of them undergo a mastectomy, but only 14 % of these women resort breast reconstruction. The main methods used are the implantation of silicone prosthesis, the autologous transfer of vascularized tissues and the autologous transfer of non-vascularized tissues (lipofilling). These techniques are not satisfactory because they require several surgical procedures and, in the case of silicone prostheses, are little recommended since a series of accidents. As a result, the INTERREG MAT(T)ISSE project (3D matrices for tissue reconstruction) aims at proposing a new prosthesis that resorbs after promoting the filling of the volume by the patient's cells. This technique allows a single surgical act. This new prosthesis consists of two parts: a 3D printed shell that delimits the volume to be reconstructed, and a textile support that guides the reconstruction by promoting cell colonization. Therefore, the thesis project is the development of biocompatible and resorbable multifilaments for this application. Initially, the study of the polylactide/polycaprolactone blend and its degradation is carried out on extruded monofilaments and then compared to the same blend in the shape of melt spun multifilaments. The next step is the study of different parameters of the spinning process on the properties and degradation of the multifilament. Thus, the study of the impact of drawing ratio, the pump flow rate and the temperatures of the drawing rolls are highlighting the fact that all these parameters have an impact on multifilament properties and degradation. Knitted fabrics are made from some of these multifilaments and the influence of production parameters on their dimensional stability is highlighted. Then, various grades of polylactide and polycaprolactone are implemented in order to study the impact of molar weight and D-lactide ratio in polylactide on the implementation capacity of these materials, but also on the multifilament properties and degradation. Finally, the biocompatibility of the developed multifilaments and knitted fabrics is demonstrated during an *In Vitro* study about the behaviour of mesenchymal stem cells in contact with the support. To conclude, this study highlights various parameters that allows designing the textile properties according to the application.

Keywords: Polymer blends, Melt spinning, *In Vitro* degradation, Polylactide, Tissue engineering

Laboratoire d'accueil / Host Laboratory :
Laboratoire de Génie des Matériaux Textiles (GEMTEX)
Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)
2 Allée Louise et Victor Champier – BP 30329
59056 Roubaix Cedex 01, France