HAL open science

Vers des polyesters biosourcés et recyclables

Fanny Bonnet, Philippe Zinck

To cite this version:

Fanny Bonnet, Philippe Zinck. Vers des polyesters biosourcés et recyclables. L'Actualité Chimique, 2020, Actualite Chimique. hal-03011333v2

HAL Id: hal-03011333

https://hal.univ-lille.fr/hal-03011333v2

Submitted on 25 Nov 2020 (v2), last revised 8 Dec 2020 (v3)

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.

Vers des polyesters biosourcés et recyclables

Dr Fanny Bonnet,* Chargé de Recherche CNRS, Unité Matériaux et Transformations, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Pr Philippe Zinck,* Professeur à l'Université de Lille, Unité de Catalyse et chimie du Solide,

Université de Lille, Villeneuve d'Ascq.

e-mail : fanny.bonnet@univ-lille.fr, philippe.zinck@univ-lille.fr

Mots clés / Key words : PET, PLA, PHA, PBS, UP.

Résumé : Les polyesters sont des polymères thermoplastiques et thermodurcissables qui trouvent des applications dans des domaines très larges du quotidien et en particulier dans l'emballage, le textile et le biomédical. Le polyester le plus produit est le PET de par son utilisation pour la production de bouteilles et dans le textile. De nombreux polyesters thermoplastiques biosourcés et biodégradables et /ou compostables peuvent être produits par polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques, et en particulier le polylactide, ces derniers étant des matériaux de choix pour les applications biomédicales. Les polyesters thermodurcissables, appelées polyesters insaturés, sont quant à eux utilisés principalement comme résines de composites pour le bâtiment ou les transports. Aujourd'hui les développements majeurs autour des polyesters résident dans leur utilisation comme substitut biosourcé et/ou biodégradable de certaines polyoléfines et leur recyclage.

Abstract : Polyesters are thermoplastic and thermosetting polymers which find applications in very wide areas of daily life and in particular in packaging, textiles and biomedical. The most produced

polyester is PET due to its use for the production of bottles and for textiles. Many biobased and biodegradable and / or compostable thermoplastic polyesters can be produced by Ring-Opening Polymerization (ROP) of cyclic esters, and in particular polylactic acid, the latter being materials of choice for biomedical applications. Thermosetting polyesters, called unsaturated polyesters, are mainly used as composite resins for building or transport industries. Nowadays the major developments around polyesters lie in their use as a biobased and/or biodegradable substitute for certain polyolefins and their recycling.

Introduction

Les polyesters sont des polymères à la structure et aux propriétés variées. Ils ont comme point commun d'avoir la fonction ester en motif de répétition. Leur apparition date du milieu du 20e siècle, dans le domaine des fibres textiles notamment, avec l'essor de l'utilisation des matières plastiques. Un certain nombre de polyesters présentent l'avantage d'être biodégradables grâce à la liaison ester. Les polyesters aliphatiques sont le plus souvent biocompatibles. On trouve également dans cette famille un certain nombre de polymères biosourcés, du fait de la disponibilité de diacides, diols, hydroxyacides et lactones biosourcées. Cet article décrit les grands types de polyesters présents sur le marché ainsi que les avancées récentes dans le domaine. Les principaux polyesters présentés dans cet article et leurs propriétés sont répertoriés dans le Tableau 1.

Le PET et les polyesters semi-aromatiques

Le PET (poly(téréphtalate d'éthylène) ou polyéthylène téréphtalate en langage courant) est un polyester semi-aromatique utilisé en tant que fibre textiles et dans l'emballage alimentaire, principalement sous forme de bouteilles. C'est le polymère le plus produit au monde après les

polyoléfines et le PVC (poly(chlorure de vinyle)), avec environ 33 millions de tonnes annuelles en 2015.[1] Il est synthétisé via un procédé en trois étapes. La première étape consiste à former des oligomères, soit par estérification de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol, soit par transestérification du téréphtalate de diméthyle toujours avec l'éthylène glycol. Ces oligomères sont ensuite polymérisés par transestérification au cours de la seconde étape. Une polycondensation à l'état solide est finalement réalisée, à une température située entre la température de transition vitreuse du polymère (environ 80°C) et sa température de fusion (environ 270°C) pour augmenter les masses molaires.

Les procédés de production actuels utilisent l'oxyde d'antimoine comme catalyseur. Des phénomènes de migration de l'antimoine du PET des bouteilles dans l'eau[2] et d'exposition dermique potentielle au contact de certains vêtements[3] font que l'un des enjeux actuels est de trouver une alternative à ce catalyseur, peut-être sous la forme d'un catalyseur organique appelé organocatalyseur. La société DSM s'intéresse ainsi au développement d'organocatalyseurs à base d'amidine, de guanidine et d'acide sulfonique pour la synthèse de PET.[4] Beaucoup d'efforts sont également réalisés dans l'optique de pouvoir produire du PET biosourcé. Plusieurs voies de synthèse des précurseurs du PET au départ de synthons biosourcés sont ainsi étudiées,[5] comme par exemple de l'acide téréphtalique issu de dérivés furaniques tels que l'hydroxymethylfurfural, issu de la déshydratation du fructose ou encore de l'isobutanol issu de fermentation de la biomasse (échelle pilote). L'éthylène glycol biosourcé, issu de bioéthanol ou encore de sorbitol, est déjà disponible sur le marché. L'amélioration des propriétés notamment thermiques du PET est également un sujet d'actualité. La société Roquette Frères s'intéresse ainsi à l'insertion un diol cyclique, l'isosorbide, dans la structure du polyester afin d'en augmenter la température de transition vitreuse.[6] Une autre caractéristique importante de ce polymère est qu'il est aujourd'hui

le polymère le plus recyclé au monde, notamment sous forme de fibres textile. L'Europe demande à l'horizon 2025 d'incorporer 25% de plastique recyclé dans les bouteilles transparentes, et 30% d'ici 2030. Des procédés chimiques et enzymatiques permettant de recycler le PET en ses principaux précurseurs, mais également sous la forme d'autres molécules d'intérêt, sont étudiés et mis en place à l'échelle industrielle. La société Carbios a ainsi optimisé une hydrolase permettant d'atteindre des rendements de dépolymérisation de l'ordre de 90% en une dizaine d'heures, avec une productivité de 16.7 g/L/h. [7] Elle a annoncé la construction d'un démonstrateur industriel de recyclage du PET.

On trouve également dans cette famille de polymère le poly(téréphtalate de butyle) ou PBT, utilisé pour l'isolation électrique et thermique, ainsi que l'un de ses copolymères, le poly(téréphtalate de butyle-*co*-adipate de butyle) ou PBAT. Ce dernier est réputé compostable, et est utilisé dans l'emballage, sous forme de sacs plastiques. Il est également commercialisé sous la forme de mélanges avec l'acide polylactique (PLA, *cf* paragraphe suivant) ou encore avec de l'amidon, ce qui permet d'augmenter la partie biosourcée au sein du produit. Un autre polymère biosourcé de structure proche du PET est le PEF (poly(furanoate d'éthylène) ou poly(éthylène furanoate)), développé par la société Avantium aux Pays-Bas. Ses propriétés sont proches de celles du PET, qu'il complète par de très bonnes propriétés barrières. C'est donc une alternative intéressante au PET dans le domaine des emballages pour boissons gazeuses. Le PEF présente l'avantage d'être biosourcé, et de pouvoir être recyclé via la filière PET dans des proportions de l'ordre de 2% actuellement.

Polyesters obtenus par polymérisation par ouverture de cycle

Une large variété de polyesters thermoplastiques biodégradables et/ou compostables peut être obtenue par polymérisation par ouverture de cycle (ou ROP pour « Ring Opening

Polymerization ») d'esters cycliques à l'aide d'un amorceur métallique ou d'un catalyseur organique (Figure 1, 2 et 3). [8-10] L'amorceur métallique va polymériser l'ester cyclique via un mécanisme dit de « coordination-insertion » lors duquel le monomère va tout d'abord se coordiner au centre métallique avant de s'insérer dans la liaison active après ouverture du cycle (Figure 2). On parle d'amorceur dans ce cas et non de catalyseur, le complexe métallique n'étant pas régénéré lors du processus. Les organocatalyseurs quant à eux, ont comme rôle « l'activation » du monomère afin de permettre son ouverture et sont associés à des co-amorceurs, le plus souvent des alcools, également activés par le catalyseur. On parle ici d'organocatalyseurs et non d'amorceurs, ces derniers conservant leur structure au cours de la polymérisation (Figure 3).

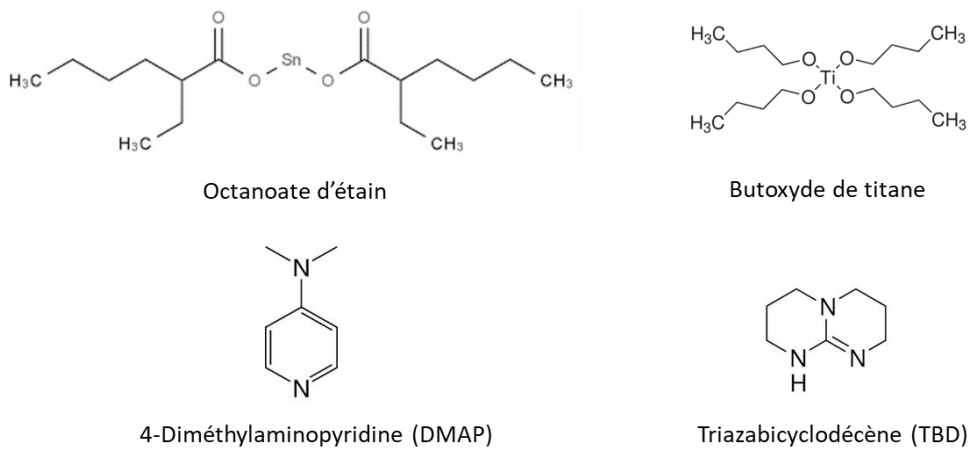


Figure 1. Exemples d'amorceurs inorganiques (en haut) et de catalyseurs organiques (en bas) pour la polymérisation des esters cycliques

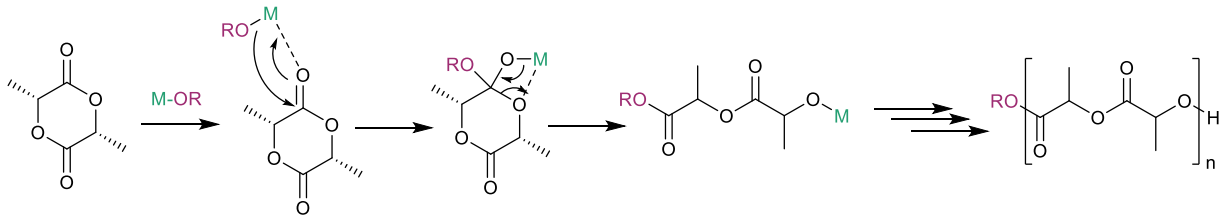


Figure 2. Polymérisation du L-lactide par coordination-insertion à l'aide d'un alcoolate métallique (M-OR)

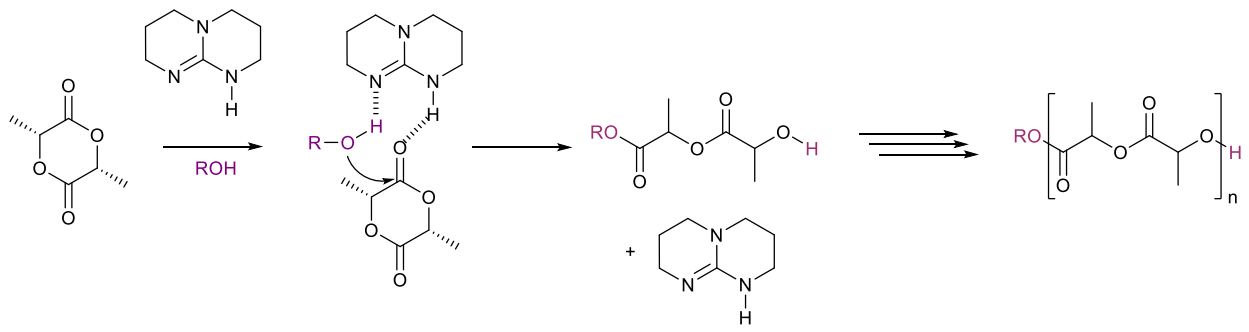


Figure 3. Polymérisation du L-lactide via un mécanisme par liaison hydrogène à l'aide d'un organocatlyseur (ici la TBD) et d'un alcool en tant qu'amorceur.

Parmi eux, le plus produit industriellement est l'acide polylactique, communément appelé polylactide (PLA), synthétisé à partir de la fermentation d'agro-ressources comme par exemple le maïs. Le PLA devient de plus en plus compétitif et sa production est en pleine croissance. En effet, en plus d'être bio-sourcé, ce dernier est compostable, biodégradable *in vivo* et biocompatible, et est utilisé dans des domaines très variés tels que le biomédical, le packaging ou l'horticulture. L'industrie a récemment réalisé de nombreux investissements dans ce secteur, entrainant une diminution de ses coûts de production et de mise en œuvre. Les principaux producteurs sont aujourd'hui Natureworks (USA), Purac (Pays-Bas) et Galactic (Belgique). Ce polyester est synthétisé soit par polycondensation directe de l'acide lactique, issu de la fermentation des agroressources, soit par polymérisation par ouverture de cycle du lactide, diester cyclique issu de l'oligomérisation-cyclisation de l'acide lactique (Figure 4).

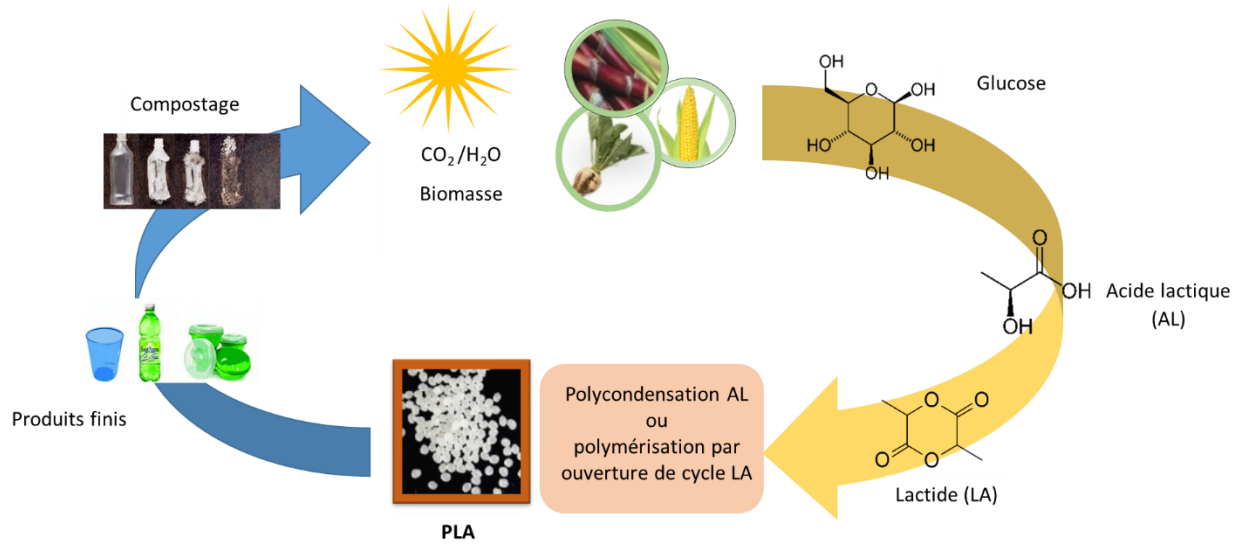


Figure 4 : Cycle de vie de l'acide polylactique : (1) formation d'acide lactique (AL) par fermentation d'agro-ressources, (2) formation du lactide (LA) par dimérisation-cyclisation de l'AL, (3) formation du polylactide (PLA) par polycondensation de l'AL ou ROP du LA, (4) compostage du PLA et formation de sous-produits biocompatibles.

Même si la seconde voie de synthèse nécessite une étape supplémentaire, elle permet la formation d'acide polylactique de masses molaires plus élevées et est la plus couramment employée dans l'industrie. Parmi les lactides commerciaux, le L-lactide (L-LA), issu de la cyclisation de l'isomère L- de l'acide lactique, est particulièrement intéressant puisqu'il conduit à l'acide polylactique 100% isotactique, le PLLA, matériau semi-cristallin qui possède une température de fusion de 170 °C et des propriétés mécaniques proches de celles du polyéthylène téréphtalate (PET) et dont la dégradation hydrolytique est plus lente que celle des polylactides amorphes. Le PLLA est un polymère ductile incolore qui peut être étiré en films ou fibres fines. Il possède une température de transition vitreuse d'environ 60°C qui lui confère un module d'élasticité élevé (3-4 GPa) et un faible allongement à la rupture (2 à 6 %) à température ambiante. Le PLLA est actuellement l'acide

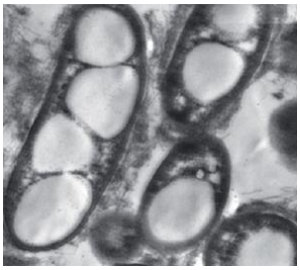
polylactique le plus produit industriellement. Les catalyseurs les plus actifs utilisés industriellement pour la synthèse du PLA par ouverture de cycle sont des composés à base d'étain, le plus performant étant l'octanoate d'étain. Ce dernier est également utilisé pour la polymérisation du L-lactide par extrusion réactive, procédé qui permet de réaliser la polymérisation du monomère sans solvant et de manière continue au sein d'une extrudeuse.[11] Ce procédé a été industrialisé par la société Futerro, joint-venture entre les entreprises Total et Galactic, pour la production du PLLA. Cependant le PLA est un matériau sensible à la température, sous l'effet de laquelle il se déforme, et reste souvent inadapté comme substitut des plastiques utilisés pour les produits de grande distribution. Par ailleurs, les dégradations thermiques qui se produisent lors des procédés de transformation industriels altèrent sa structure et donc sa masse molaire, sa rhéologie et ses propriétés mécaniques. A titre d'exemple on peut citer les tissus en PLA actuels qui présentent une très faible tenue thermo-mécanique lors du repassage, ce qui ne permet pas leur mise sur le marché pour cette application. Toutefois, il est possible d'améliorer les propriétés thermiques du PLA de manière significative en synthétisant du polylactide stéréocomplexé à partir des homopolymères des isomères D- et L- du lactide, mais d'un point de vue mécanique les propriétés restent faibles.[12] Ces dernières, et en particulier l'allongement à la rupture, peuvent être améliorées en réalisant des matériaux composites ou bien en mélangeant le PLA avec d'autres polymères, tels que la PCL, le PE, ou le PEO, selon les applications visées.[13] Très récemment, des composites à matrice PLLA renforcés par des fibres de verre ont pu être produits par polymérisation *in situ* du L-lactide en procédé RTM (Resin Transfer Molding), permettant la production de ce composite en une seule étape à partir du monomère.[14] Le PLA est également de plus en plus utilisé sous forme de filaments pour la conception d'objets par impression 3D, ses propriétés rhéologiques se prêtant particulièrement bien à cette technique de pointe. Enfin, des travaux ont été menés sur le recyclage du PLLA, notamment par pyrolyse en présence d'hydroxyde de calcium, ce procédé permettant la

reformation très majoritaire du monomère L-lactide sans réaction d'épimérisation, ce qui constitue le verrou principal.[15]

Au même titre que le PLA, la poly(ε-caprolactone) (PCL) est un polyester également très utilisé dans le domaine du biomédical de par son caractère biodégradable et biocompatible, en particulier pour des systèmes de médicaments à libération contrôlée. La PCL est à l'heure actuelle synthétisée à partir d'ε-caprolactone d'origine pétrosourcée, bien qu'il existe une voie de synthèse basée sur l'hydrolyse de l'amidon,[16] le brevet n'étant pas encore exploité à ce jour. La PCL qui possède une température de transition vitreuse d'environ -60°C et une température de fusion de 60°C, a des propriétés très différentes mais très complémentaires de celles du PLA. Ainsi, ces deux polymères sont très souvent utilisés dans des mélanges physiques, ou bien en copolymères afin de réguler la biodégradabilité du polymère en faisant varier la quantité relative de chaque co-monomère et leur distribution dans la chaîne. Les poly(γ-ou β-butyrolactone (PBL) et poly(δ-valérolactone) (PVL) sont d'autres polylactones synthétisées également par ouverture de cycle, et qui comme la PCL trouvent des applications principalement dans le domaine biomédical. Les lactones dont elles sont issues sont également utilisés dans des copolymères avec le lactide afin de moduler la biodégradabilité du matériau résultant. Enfin, pour les applications biomédicales spécifiques, on utilise l'acide polyglycolique (ou polyglycolide PGA), synthétisé par polycondensation ou par ouverture de cycle de la 1,4-dioxane-2,5-dione (ou glycolide), qui possède une biodégradation très rapide et parfaitement adaptée à des applications telles que les fils de suture.

Polyesters bactériens

Les polyhydroxyalcanoates sont également appelé polyesters bactériens. Ils sont produits par des microorganismes sous l'effet d'un stress environnemental. Leur structure est présentée sur la Figure 5. Ils sont biocompatibles et biodégradables, et en conséquence, utilisés dans le domaine biomédical,[17] notamment en tant qu'antimicrobiens, pour la régénération dermique et osseuse et la vectorisation de principes actifs ou encore sous forme de revêtement de stents (Figure 5, droite). Ils sont également utilisés dans le domaine de l'emballage, notamment pour la cosmétique. Ces polymères peuvent également être issus de co-produits des industries alimentaires. Un poly(3-hydroxybutyrate) de plus de 300 000 g/mol peut ainsi être produit à partir d'une bactérie marine avec une productivité 1,3 g/L en 40h.[18]



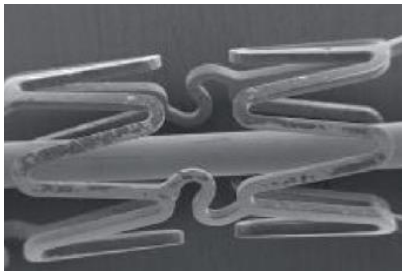


Figure 5. Cliché de microscopie électronique en transmission d'un polyhydroxyalcanoate et application sous forme d'un revêtement de stents [17]

Polycondensats aliphatiques

Il existe également des polyesters aliphtatiques linéaires issus de la polycondensation de diacides carboxyliques avec des diols. Cette famille de polyester comprend notamment le poly(succinate de butylène) ou PBS, qui, compte-tenu de ses propriétés, pourrait être une alternative biodégradable aux polyoléfines dans certains domaines.[19] Ces polymères peuvent être utilisés dans l'emballage, le biomédical ou sous forme de revêtements, ou encore comme précurseur de polyuréthanes. Ils

présentent l'avantage d'être « biosourçables », même si leur production est encore beaucoup issue de pétro-ressources. Leur marché est en croissance.

Les polyesters insaturés

Parmi les polyesters, il existe également des matériaux thermodurcissables, appelés polyesters insaturés (UP).[20] Ces derniers sont des matériaux très répandus dans la production de composites, de par leur faible coût, leur durcissement rapide et leurs propriétés thermomécaniques élevées. Ils représentent à ce jour 20 % de la production de résines thermodurcissables, juste derrière les polyuréthanes qui sont les plus produits. Ainsi, on les retrouve principalement dans les domaines du transport ou du bâtiment, dans la composition de revêtements de protection UV ou chimique ou de composites renforcés par des fibres de verre. Ces polyesters sont synthétisés par polycondensation d'un ou plusieurs polyols avec un ou plusieurs diacides dont l'un au moins contient une liaison éthylénique susceptible de réagir avec un composé vinylique, acrylique ou allylique, ce qui permettra la réticulation ultérieure du matériau (Figure 7). On appelle communément « résine polyester » le prépolymère polyester insaturé en solution dans un réactif copolymérisable, le solvant réactif (du styrène le plus souvent). C'est sous cette forme que la résine est commercialisée aux transformateurs. Il existe plusieurs types de polyesters insaturés classés en fonction de la nature de leurs constituants et donc de leur propriétés mécaniques résultantes. On distingue principalement : les résines orthophtaliques, les isophtaliques, celles synthétisés à partir du dicyclopentadiène (DCPD), celles à base de bisphénol A et d'acide fumarate. Les résines orthophtaliques sont les résines les plus courantes du fait de leur faible cout. Elles sont synthétisées à partir d'anhydrides orthophtaliques et maléiques. Elles présentent cependant de faibles résistances thermiques et chimiques. Leur production est en pleine croissance du fait de leur implication dans

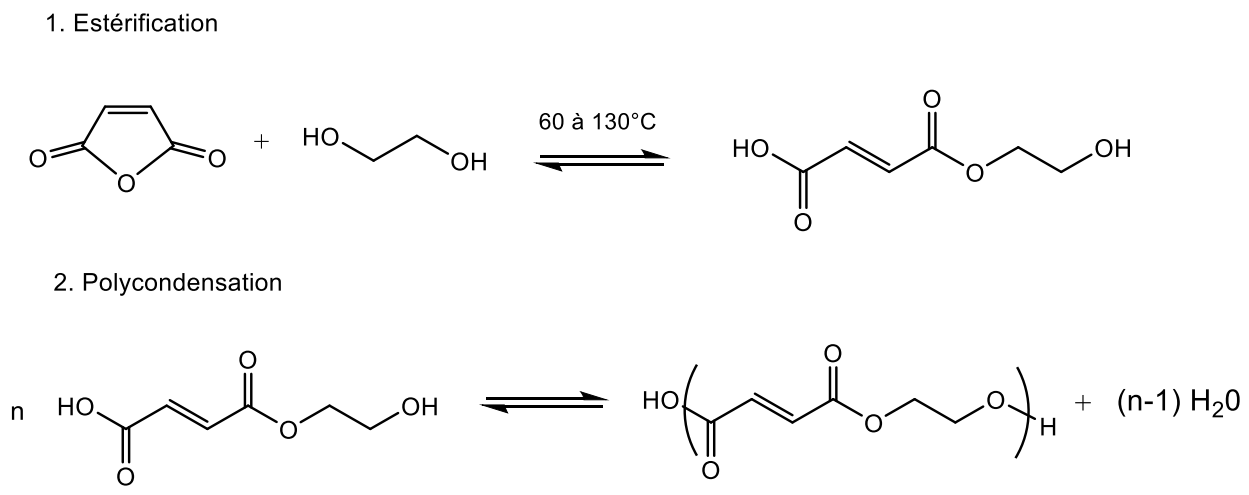


Figure 7. Exemple de formation des polyesters insaturés (UP)

la fabrication de matériaux composites renforcés avec des fibres. Les résines isophtaliques, synthétisées à partir d'acide isophtalique, sont plus chères et plus visqueuses que les résines orthophtaliques mais possèdent une meilleure résistance chimique ainsi qu'à l'hydrolyse. Ces résines sont majoritairement utilisées dans le domaine nautique, du pétrole et gaz, du transport et de la construction. Les résines DCPD sont synthétisées à partir du dicyclopentadiène (DCPD), de l'anhydride maléique et de glycols. Elles possèdent de bonnes propriétés de séchage, de hautes températures de fléchissement sous charge, des viscosités faibles ainsi que de hautes résistances chimiques.

Les résines bisphénol A-fumarate sont synthétisées à partir de bisphénol A éthoxylé ou propoxylé et d'acide fumarique. La structure aromatique améliore les résistances thermique et chimique de la résine ainsi que sa température de fléchissement sous charge. Bien que plus onéreuses, elles possèdent une meilleure résistance à l'hydrolyse par rapport aux autres résines UP. Les résines UP peuvent être ignifugées par incorporation de monomères halogénés. Les acides saturés d'une résine peuvent être partiellement remplacés par de l'anhydride tétrabromophtalique, l'anhydride

tétrachlorophtalique, l’anhydride chlorendique ou encore du dibromonéopentyl glycol. Cependant, cela entraine la formation de produits et de fumées toxiques lors de la combustion de ses résines.

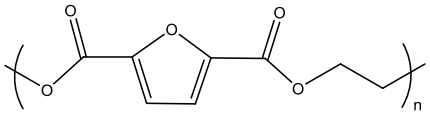
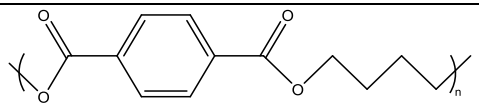
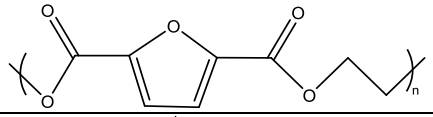
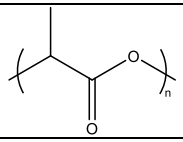
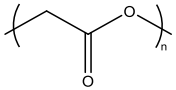
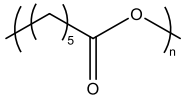
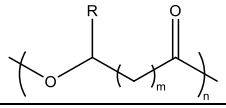
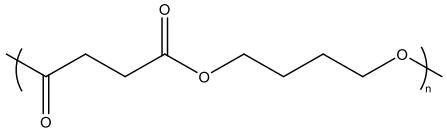
Nom usuel	Acronyme	Structure	T_g (°C)	T_f (°C)	E (GPa)	Principales applications
Poly(téréphtalate d'éthylène)	PET		69 à 115	265	1,7	Bouteilles plastique, textile
Poly(téréphtalate de butylène)	PBT		30 à 60	225	2,6	Pièces isolantes, boitiers électriques
Poly(furanoate d'éthylène)	PEF		85	195 à 265	2,5	Emballage
Acide polylactique (Polylactide)	PLA		50 à 64	145 à 186	2,7-16	Biomédical, packaging, horticulture
Acide polyglycolique (Polyglycolide)	PGA		36 à 45	210 à 233	7 (fibres)	Biomédical (suture)
Poly(ε-caprolactone)	PCL		-72	58	1,2	Biomédial (suture, médicaments à libération contrôlée)
Polyhydroxyalcanoates	PHA		-38 à 5	66 à 199	0,02 à 3,5	Biomédical, emballage
Poly(succinate de butylène)	PBS		115	-32	102-117	Emballage, biomedical

Tableau 1. Principaux polyesters, leurs caractéristiques et applications (source : polymer handbook)

Conclusion

Les polyesters sont des matériaux très polyvalents impliqués dans des domaines aussi variés que le biomédical, le textile ou le packaging pour les thermoplastiques, ou le bâtiment et les transports pour les thermodurcissables. A l'heure actuelle, le principal challenge les concernant vise à utiliser certains polyesters biosourcés et/ou biodégradables comme substituts de polyoléfines pétrosourcés pour des produits de grande distribution. Dans ce contexte, l'acide polylactique et le poly(succinate de butylène) pourraient être de bons candidats pour certaines applications. De plus, ces polyesters « verts », qui sont actuellement utilisés pour la conception d'objets à courte durée de vie, sont de plus en plus considérés pour des applications durables, sous forme de mélanges ou de composites. Enfin, le recyclage des polyesters, comme celui des polymères en général, constitue également un enjeu important.

References

1. https://theconversation.com/the-world-of-plastics-in-numbers-100291.
2. Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.-C. & Etienne, S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Res.* **2012**, *46*, 571.
3. Rovira, J., Nadal, M., Schuhmacher, M. & Domingo, J. L. Trace elements in skin-contact clothes and migration to artificial sweat: Risk assessment of human dermal exposure. *Text. Res. J.* **2016**, *87*, 726
4. Flores, I.; Demarteau, J.; Müller, A. J.; Etxeberria, A.; Irusta, L.; Bergman, F.; Koning, C.; Sardon, H. Screening of Different Organocatalysts for the Sustainable Synthesis of PET. *Eur. Polym. J.* **2018**, *104*, 170

5. Pang, J. *et al.* Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET. *Green Chem.* **2016**, *18*, 342.

6. Stanley, N.; Chenal, T.; Delaunay, T.; Saint-Loup, R.; Jacquel, N.; Zinck, P. Bimetallic Catalytic Systems Based on Sb, Ge and Ti for the Synthesis of Poly(Ethylene Terephthalate-Co-Isosorbide Terephthalate). *Polymers* **2017**, *9* (11), 590.

7. Tournier, V. *et al.* An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature* **2020**, *580*, 216.

8. Dove, A. P. Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409.

9. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D, Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 6147

10. Jerome, C., Lecomte P, Recent advances in the synthesis of aliphatic polyesters by ring-opening polymerization. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60*, 1056..

11. Raquez J-M., Degée P., Nabarb Y., Narayanb R, Dubois P, Biodegradable materials by reactive extrusion: from catalyzed polymerization to functionalization and blend compatibilization, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 1370.

12. Tsuji H, Poly(lactic acid) stereocomplexes: A decade of progress, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 97.

13. Hassan, A., Balakrishnan H., Akbari A, Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites, in Advances in Natural Polymers, Chapter 11, Thomas, S, Visakh, P. M., Mathew A. P, Springer, **2012**, p. 361-396.

14. E. Louisy, F. Samyn, S. Bourbigot, G. Fontaine, F. Bonnet. Preparation of glass fabric/poly(L-lactide) composites by Thermoplastic Resin Transfer Molding, *Polymers*, **2019**, *11*, 339.

15. Y. Fan, H. Nishida, Y. Shiraib, T. Endoac, Control of racemization for feedstock recycling of PLLA, *Green. Chem.* 2003, 5, 575–579.

16. M. Minami, M., Kozaki, S., Method for producing aliphatic polyesters by polymerization of caprolactones obtained from starch or cellulose, US patent 2003/0023026 A1, **2003**

17. Guezennec, J., Corre, Y.-M. & Simon-Colin, C. Polyhydroxyalcanoates (PHA) : applications dans le domaine de la santé, *Les Techniques de l'Ingénieur,* **2014**, BIO 6255.

18. Lemechko, P.; Le Fellic, M.; Bruzaud, S. Production of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Using Agro-Industrial Effluents with Tunable Proportion of 3-Hydroxyvalerate Monomer Units. *Int. J. Bio. Macromol.* **2019**, *128*, 429–434.

19. Fujimaki, T. Processability and Properties of Aliphatic Polyesters, 'BIONOLLE', Synthesized by Polycondensation Reaction. *Polymer Degradation and Stability* **1998**, *59*, 209.

20. Jannel, J.-C. Polyesters insaturés UP, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, AM 3445.