

---

# Limitation de la dégradation hydrolytique du poly(butylène succinate) par modifications chimiques

## Sommaire

I.	Introduction.....	106
II.	Synthèse de copolymères.....	106
1.	Copolymères statistiques à caractère hydrophobe .....	107
a.	Copolymères à chaîne alkyle latérale.....	107
i.	Matériaux utilisés .....	107
ii.	Synthèse .....	108
iii.	Caractérisations.....	109
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	114
b.	Copolymères possédant un motif téréphtalique .....	118
i.	Matériaux utilisés .....	118
ii.	Synthèse .....	118
iii.	Caractérisations.....	121
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	124
c.	Copolymère avec le poly(diméthyl siloxane) $\alpha,\omega$ -dihydroxylé.....	127
i.	Matériaux utilisés .....	127
ii.	Synthèse .....	127
iii.	Caractérisations.....	128
iv.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	130
2.	Modification par des polyoléfines.....	132
a.	Matériaux utilisés .....	132
b.	Mise en œuvre.....	133
c.	Dégradation hydrolytique .....	134
3.	Conclusion .....	135
III.	Blocage des fins de chaînes acide .....	136
1.	Utilisation d'un monoépoxy .....	137
2.	Utilisation de bloqueurs de chaînes multifonctionnels.....	139
a.	Mise en œuvre des matériaux.....	139
i.	Utilisation du Joncryl en extrudeuse .....	139
ii.	Utilisation de diépoxy en réacteur de synthèse .....	141
b.	Caractérisations.....	143
c.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	149
3.	Conclusion .....	151
IV.	Conclusion du chapitre 3 .....	152
	Références bibliographiques .....	153

## I. Introduction

La dégradation hydrolytique des polyesters dépend d'un grand nombre de facteurs, comme cela a été décrit dans le chapitre 1, et en particulier les températures caractéristiques du polymère, le taux de cristallinité, le caractère plus ou moins hydrophile du matériau mais aussi la présence de fins de chaînes. Ces deux derniers points peuvent être modifiés en mettant en jeu la synthèse de copolymères, conférant des propriétés différentes au PBS, ou en réalisant un blocage des extrémités de chaînes, notamment des fins de chaînes acide qui ont un rôle autocatalytique important dans la dégradation hydrolytique, et feront l'objet des études de ce chapitre.

## II. Synthèse de copolymères

Comme décrit dans le chapitre 1, la cinétique de dégradation hydrolytique va être significativement influencée par la présence d'une nouvelle unité dans la chaîne et va dépendre du caractère hydrophile ou hydrophobe du comonomère utilisé. Ahn *et al.* [1] ont montré que la cinétique de dégradation hydrolytique était plus importante dans le cas du PBS que pour un copolymère poly(butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA). Les auteurs ont alors suggéré que la présence des unités adipate augmente la nature hydrophobe des copolyesters, par la présence d'un plus grand nombre de carbones dans la chaîne, et limite ainsi la dégradation hydrolytique. Cependant, l'introduction d'un comonomère dans un matériau entraîne des irrégularités dans la chaîne et engendre une diminution du taux de cristallinité [2], et par conséquent augmente la phase amorphe hydrolysable plus facilement. De nombreux auteurs ont montré l'évolution du degré de cristallinité en fonction de la proportion en comonomère dans les copolymères du PBS [3-6] et ont mis en évidence sa diminution jusqu'à ce que le taux en comonomère atteigne 50% molaires puis une réaugmentation, dans les cas où le comonomère utilisé est associé à un homopolymère cristallin.

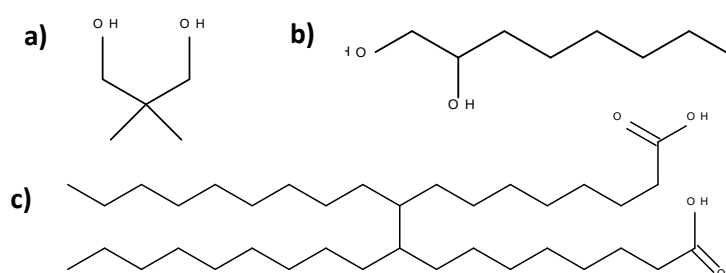
L'objectif de cette première partie est donc de trouver un compromis entre diminution de la cristallinité et augmentation du caractère hydrophobe.

## 1. Copolymères statistiques à caractère hydrophobe

### a. Copolymères à chaîne alkyle latérale

#### i. Matériaux utilisés

Afin d'augmenter le caractère hydrophobe du PBS, la première solution envisagée a été d'utiliser des comonomères à chaîne alkyle latérale, possédant un caractère plus hydrophobe que les monomères du PBS. Trois composés possédant des longueurs de chaînes alkyles latérales différentes ont été sélectionnés et sont présentés sur la Figure 1. Leurs caractéristiques physiques principales sont décrites dans le Tableau 1.



**Figure 1** Monomères à chaînes alkyles latérales utilisés  
a) Néopentylglycol b) 1,2-octanediol c) Pripol 1009

**Tableau 1** Caractéristiques physiques principales des monomères à chaînes alkyles latérales utilisés

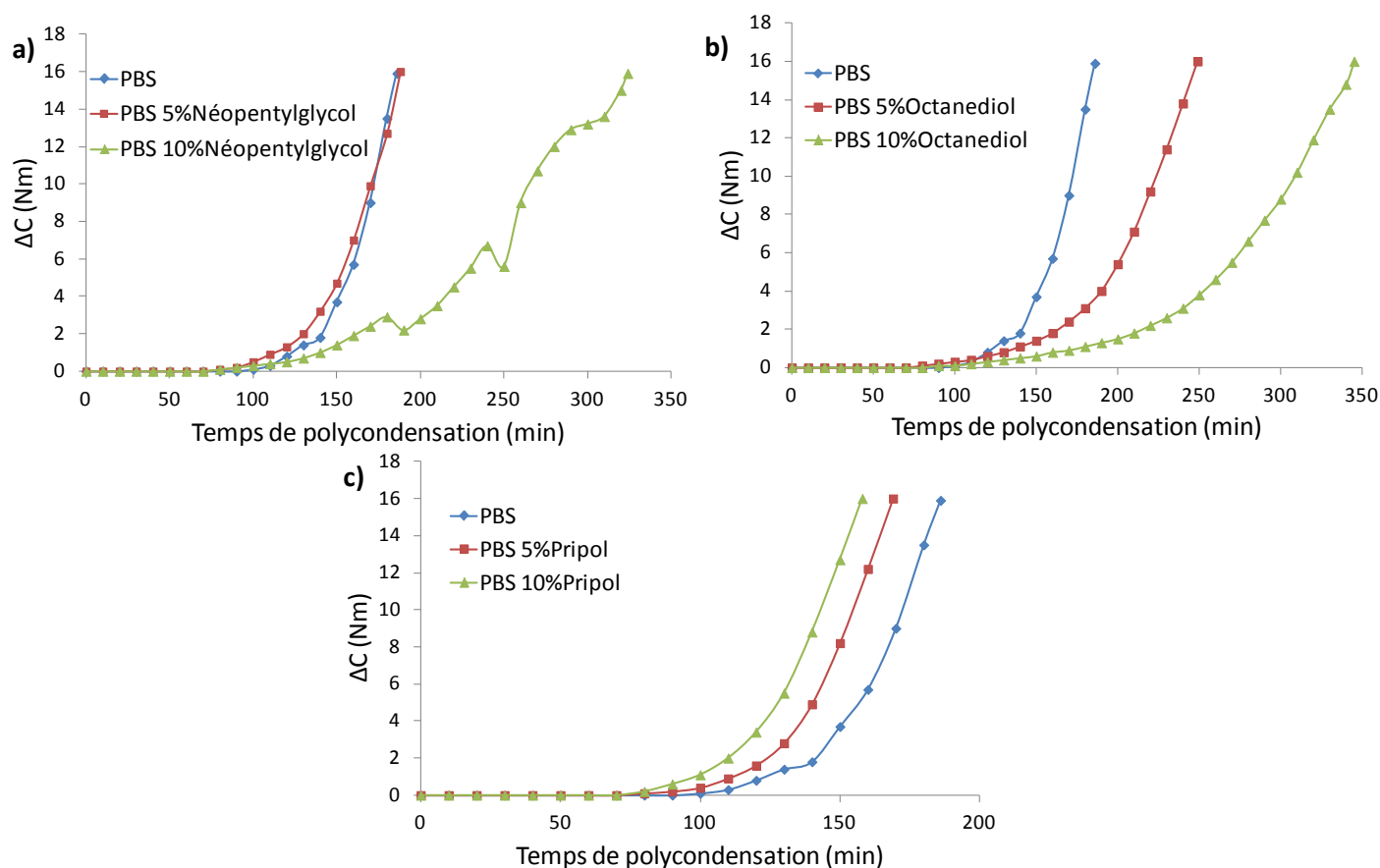
		Caractéristiques physiques			
	Fournisseur	Forme physique à 25°C	Tf (°C)	Téb (°C)	M (g/mol)
Néopentylglycol	Sigma Aldrich	Solide	129	208 (760 mmHg)	104
1,2-octanediol	ABCR	Solide	36 - 38	131 - 132 (10 mmHg)	146
Pripol 1009	Croda	Liquide visqueux	/	/	572 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Calculée à partir de l'indice d'acide du Pripol 1009, valeur d'acide = 194-198 mgKOH/g

Ces composés ont été introduits dans la chaîne du PBS à hauteur de 5 et 10 % molaires par rapport à la quantité de diol (dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol) ou de diacide (dans le cas du Pripol 1009) utilisée dans la synthèse d'un PBS classique, sachant que cette synthèse est réalisée avec un excès de diol de 5% molaires par rapport au diacide. Toutes les synthèses ont été réalisées à 230°C en utilisant 400 ppm de tetrabutoxyde de titane  $Ti(OBu)_4$  comme catalyseur.

ii. Synthèse

Lors de la synthèse du PBS ou de ses copolymères, la variation du couple d'agitation,  $\Delta C$ , permet de suivre l'évolution de la réaction de polycondensation dans la mesure où il traduit la viscosité du milieu réactionnel, lié à la longueur des chaînes du polymère. Le profil des courbes de synthèse est présenté sur la Figure 2.



**Figure 2** Evolution du couple d'agitation en fonction du temps de polycondensation pour les copolymères de PBS avec le néopentylglycol (a), le 1,2-octanediol (b) et le Pripol 1009 (c)

On remarque que l'introduction d'un comonomère dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol ralentit de façon significative la cinétique de polycondensation. Au contraire, l'introduction de Pripol 1009 dans la chaîne conduit à une synthèse plus rapide que pour un PBS classique. Une hypothèse permettant d'expliquer ces observations serait de considérer la mobilité de la chaîne alkyle des différents comonomères entre les deux fonctions réactionnelles alcool ou acide. Dans les cas du néopentylglycol et du 1,2-octanediol, le nombre de carbone est diminué par rapport au 1,4-butanediol : trois et deux carbones pour le néopentylglycol et le 1,2-octanediol respectivement, alors que quatre carbones sont présents dans le 1,4-butanediol. Les groupements latéraux de ces deux molécules entraînent également une gêne stérique. Ainsi, on peut supposer que

la chaîne alkyle réactive est moins mobile avec ces comonomères. Le 1,2-octanediol possède également un alcool secondaire, moins réactif qu'un alcool primaire. Au contraire, dans le cas du Pripol 1009, dix-huit carbones séparent les deux fonctions acide réactives, permettant une grande mobilité de la chaîne et favorisant la réaction avec les fonctions alcool présentes dans le milieu.

Les compositions réelles en comonomère ont été évaluées par RMN <sup>1</sup>H et récapitulées dans le Tableau 2. Les valeurs obtenues montrent une bonne corrélation entre les fractions introduites et celles réellement présentes dans les chaînes de PBS. Les viscosités réduites sont du même ordre que pour le PBS, de l'ordre de 190 mL/g, légèrement inférieures pour le copolymère avec le Pripol 1009.

**Tableau 2** Fractions molaires en comonomère néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 lors de la synthèse de copolymères statistiques à base de PBS et viscosité réduite

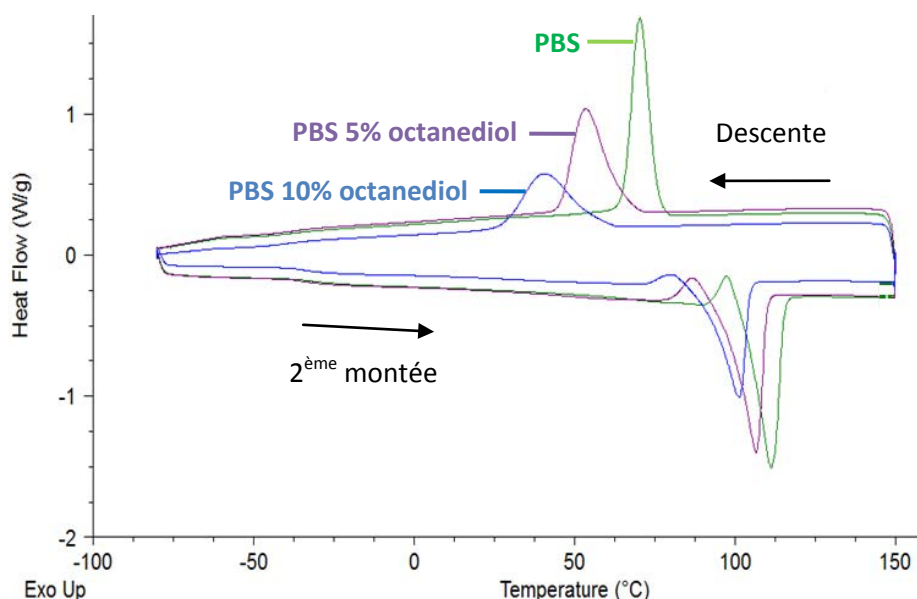
Comonomère	Fraction en comonomère			$\eta_{red}$ (mL/g)
	Fraction théorique (% molaire)	Fraction dans le copolymère <sup>a</sup> (% molaire)	Fraction dans le copolymère (% massique)	
PBS	/	/	/	192
Néopentylglycol	5	5,0	3,2	191
	10	9,8	6,2	195
1,2-octanediol	5	4,0	3,5	190
	10	8,0	7,0	188
Pripol 1009	5	4,6	13,6	176
	10	8,7	23,5	163

<sup>a</sup> Calculée par RMN <sup>1</sup>H

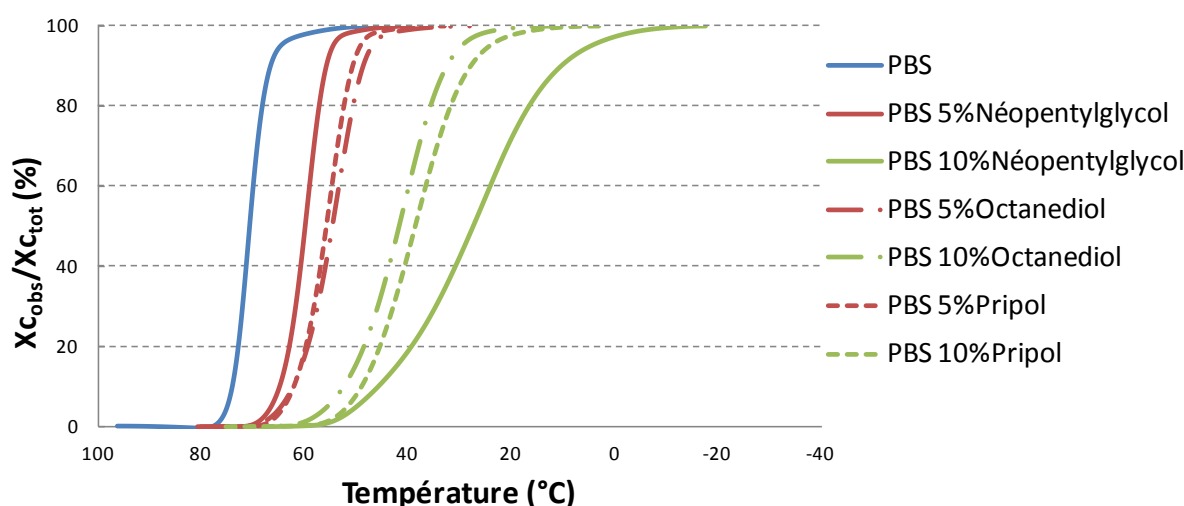
### iii. Caractérisations

Les copolymères synthétisés ont été caractérisés afin de déterminer l'influence des modifications chimiques sur les propriétés thermiques ainsi que sur le caractère hydrophile ou hydrophobe du PBS.

Les propriétés thermiques des copolymères ont été étudiées en DSC dans les conditions opératoires standards décrites en Annexe 1. La Figure 3 et la Figure 4 montrent l'allure des courbes obtenues, similaire pour les différents copolymères, ainsi que les profils de cristallisation influencés par la nature et le taux du comonomère.



**Figure 3** Profil des courbes obtenues en DSC. Exemple sur les copolymères de PBS modifiés par le 1,2-octanediol



**Figure 4** Profil de cristallisation des différents copolymères à chaîne alkyle latérale en fonction de la température (descente en température à 10°C/min)

Les différentes températures caractéristiques ainsi que les taux de cristallinité sont répertoriés dans le Tableau 3. Les données obtenues en DSC montrent une diminution des températures de fusion et de cristallisation ainsi que du taux de cristallinité avec l'introduction d'un comonomère dans la chaîne de PBS. Ces observations peuvent être expliquées par l'incorporation d'un motif différent de la chaîne de PBS qui va engendrer des irrégularités et empêcher la chaîne de PBS de bien s'ordonner pour former les domaines cristallins. Le polymère va donc avoir plus de difficultés à cristalliser, expliquant les températures de cristallisation plus faibles que dans le cas d'un PBS classique et les

vitesse de cristallisation diminuées, le copolymère à base de 10% de néopentylglycol étant celui qui présente le plus de difficultés à cristalliser. Des modifications de la température de transition vitreuse apparaissent également. Pour le néopentylglycol, la différence de température de transition vitreuse par rapport au PBS n'est pas significative. En ce qui concerne le 1,2-octanediol et le Pripol 1009, les températures de transition vitreuse diminuent et de façon importante dans le cas du Pripol 1009. Les motifs comonomères introduits dans la chaîne de PBS présentent des chaînes alkyles latérales qui constituent un motif souple par rapport au PBS classique et peuvent ainsi apporter plus de flexibilité dans la chaîne de polymère mais aussi donner plus de volume libre car elles écartent les chaînes. Ces observations confirment les résultats de Kozłowska *et al.* dans le cas d'un copolymère PBS-Pripol 1009 [7].

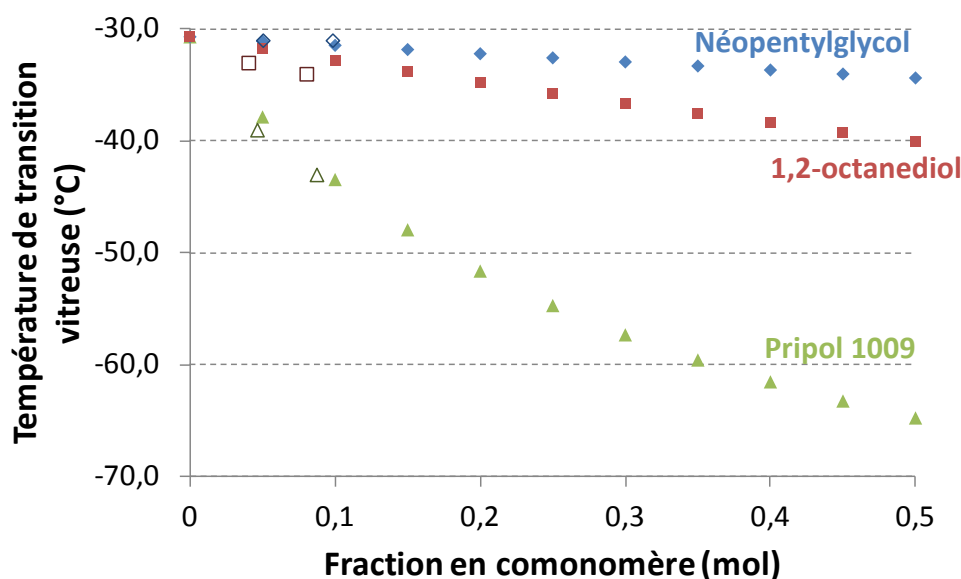
**Tableau 3** Récapitulatif des résultats obtenus par DSC pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

	1 <sup>ère</sup> montée				2 <sup>ème</sup> montée				Descente		
	Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Xc <sup>a</sup> (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	Xc <sup>a</sup> (%)	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Xc <sup>a</sup> (%)
PBS	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% Néopentylglycol	-31	106	52	25	-32	106	56	27	59	52	25
PBS 10% Néopentylglycol	-31	99	49	23	-31	99	50	24	25	44	21
PBS 5% 1,2-octanediol	-33	107	54	26	-35	107	57	27	54	56	27
PBS 10% 1,2-octanediol	-34	102	44	21	-35	101	45	21	40	44	21
PBS 5% Pripol 1009	-39	106	51	24	-41	106	57	27	55	51	24
PBS 10% Pripol 1009	-43	101	43	20	-44	101	46	22	32	46	22

<sup>a</sup>  $\Delta H_f = 210$  J/g [8]

Des logiciels de simulation, dont fait partie le logiciel Synthia, permettent d'obtenir des informations quantitatives sur les relations structure – propriétés des copolymères. La méthode de calcul implantée dans Synthia utilise les informations topologiques des polymères. L'avantage de cette méthode est que, contrairement à la méthode de contribution des groupes, elle ne nécessite pas de base de données et de nombreuses propriétés peuvent être prédites pour tout polymère résultant de la combinaison des neuf éléments suivants : carbone, hydrogène, azote, oxygène, silicium, soufre, fluor, chlore et brome [9]. Ainsi, une estimation de l'évolution de la Tg des copolymères à base de

néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 a pu être calculée, conduisant à la Figure 5 et au Tableau 4.



**Figure 5** Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en comonomère calculée avec le logiciel Synthia pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 – les marqueurs pleins correspondent aux données calculées avec Synthia et les marqueurs vides aux données mesurées en DSC

**Tableau 4** Comparaison des températures de transition vitreuse expérimentales et calculées pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

	Composition réelle (% mol)	Tg exp <sup>a</sup> (°C)	Tg calculée <sup>b</sup> (°C)
PBS	/	-32	-31
PBS 5% Néopentylglycol	5,0	-31	-31
PBS 10% Néopentylglycol	9,8	-31	-31
PBS 5% 1,2-octanediol	4,0	-33	-32
PBS 10% 1,2-octanediol	8,0	-34	-32
PBS 5% Pripol 1009	4,6	-39	-37
PBS 10% Pripol 1009	8,7	-43	-42

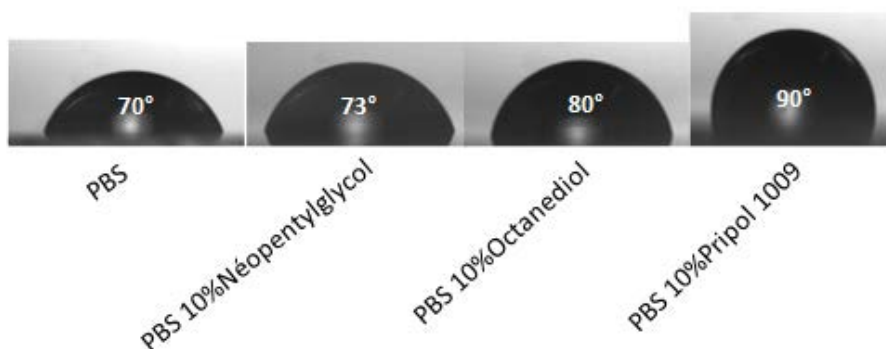
<sup>a</sup> Valeurs de Tg mesurées en DSC

<sup>b</sup> Valeurs de Tg calculées avec le logiciel Synthia

Les valeurs de température de transition vitreuse mesurées expérimentalement et calculées avec la méthode de Synthia montrent une bonne corrélation et confirment la tendance à diminuer avec l'incorporation des comonomères dans le PBS.



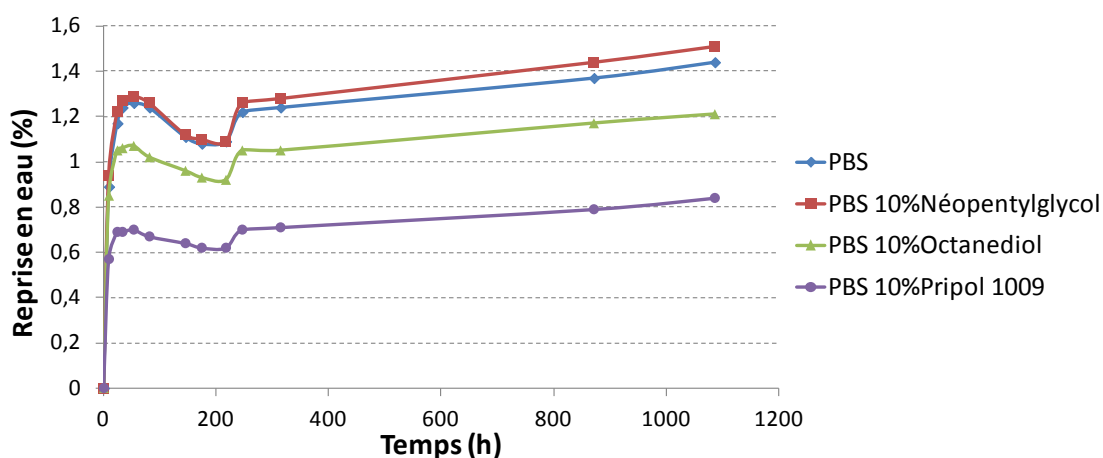
Afin d'évaluer l'influence des motifs à chaîne alkyle latérale sur le caractère hydrophobe du PBS, des mesures d'angle de contact avec une goutte d'eau ont été réalisées (cf. Annexe 1). La Figure 6 présente les photos des gouttes d'eau observées sur les différents films de copolymères.



**Figure 6** Mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009 à température ambiante

Ces observations montrent nettement que l'angle de contact avec l'eau, et par conséquent l'hydrophobie des copolymères, augmente avec l'incorporation de chaînes alkyles latérales dans la chaîne de PBS. Aussi, plus la chaîne alkyle latérale est longue et plus l'hydrophobie de surface est importante. Ces conclusions sont en accord avec les objectifs de cette étude qui visent à augmenter l'hydrophobie du PBS pour limiter sa dégradation hydrolytique.

Afin de compléter la caractérisation des copolymères synthétisés, des tests de reprise en eau ont été mis en œuvre. Pour cela, des éprouvettes injectées ont été placées dans une enceinte à 40°C et 100% d'humidité puis la reprise en eau des matériaux a été évaluée par pesée régulière des éprouvettes. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 7.



**Figure 7** Test de reprise en eau des copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

Les cinétiques de reprise en eau des copolymères sont similaires dans la mesure où un palier est atteint à environ 50h de test. Cependant, des différences importantes au niveau du taux de reprise en eau sont observées. Le copolymère à base de néopentylglycol présente un taux de reprise en eau légèrement supérieur à celui du PBS classique. Même si l'hydrophobie de surface a été légèrement augmentée par l'incorporation de ce comonomère, la cristallinité moins importante que pour un PBS classique ne permet pas de limiter la reprise en eau, comme l'ont mis en évidence Bastioli *et al.*[10]. Dans les cas des copolymères du 1,2-octanediol et du Pripol 1009, le taux de reprise en eau est bien moins important que pour le PBS, ce qui montre que l'hydrophobie apportée par ces comonomères domine par rapport à la perte de cristallinité. Comme pour la mesure de l'angle de contact avec l'eau, le taux de reprise en eau diminue lorsque la longueur de chaîne alkyle latérale augmente.

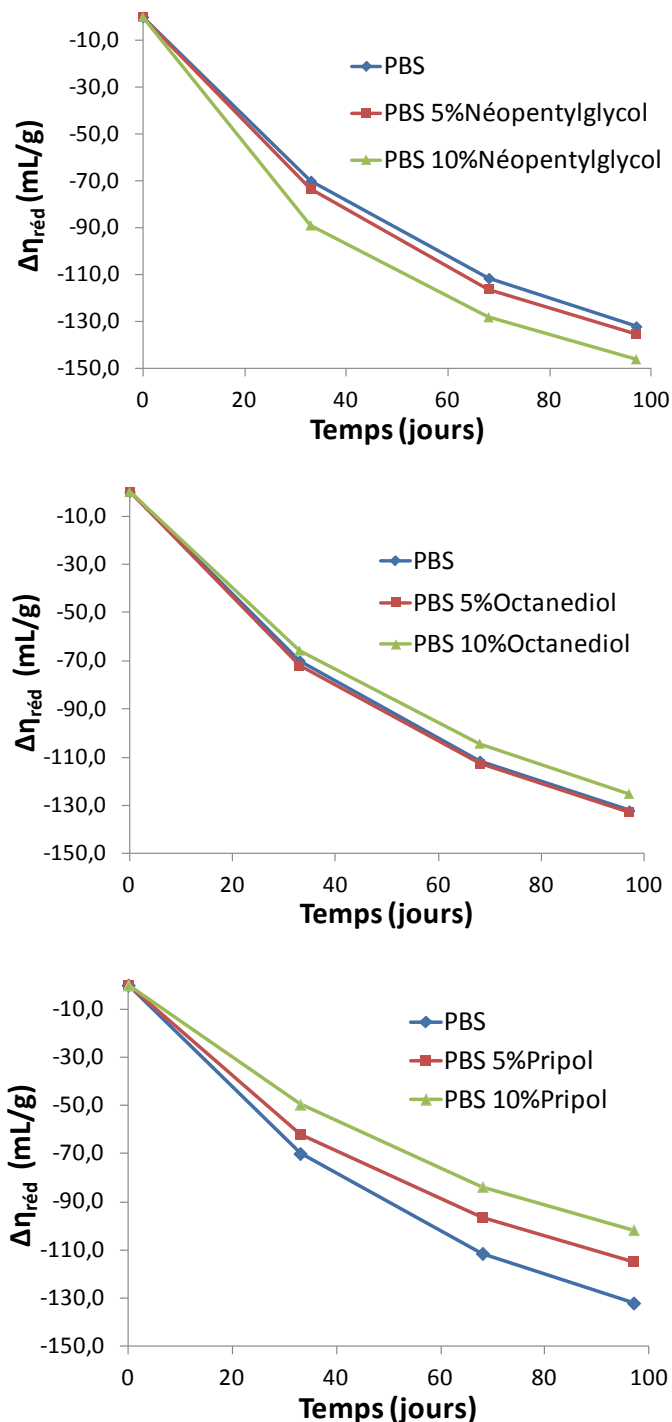
Sur toutes les courbes de reprise en eau, on observe une perte de masse après le premier maximum atteint après 50h de test. Ce phénomène a été observé par Bastioli *et al.* [10] dans le cas du PET et du PBT au dessus de leur température de transition vitreuse. Ils expliquent que, au dessus de  $T_g$ , la mobilité des chaînes de la phase amorphe entraîne une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement hydrolytique et engendre une perte de masse liée à la désorption de l'eau. Il se peut que nous observions la même chose pour le PBS. Par la suite, vers 200h d'exposition, le taux de reprise en eau des copolymères réaugmente très rapidement mais ce phénomène n'a pas pu être expliqué jusqu'à présent.

#### ***iv. Etude de la dégradation hydrolytique***

La dégradation hydrolytique des copolymères a tout d'abord été évaluée sur des granulés placés en vieillissement à 40°C et 100% d'humidité. Des mesures de viscosité réduite et des dosages de fins de chaînes acide et alcool ont permis de suivre l'évolution des coupures de chaînes de polymères issues de la dégradation hydrolytique. La Figure 8 et le Tableau 5 représentent l'évolution de la viscosité réduite et des fins de chaînes respectivement pour le néopentylglycol, le 1,2-octanediol et le Pripol 1009.

Les résultats obtenus pour les différentes analyses sont concordants pour tous les copolymères. En ce qui concerne le copolymère à base de néopentylglycol, on constate que la stabilité face à l'hydrolyse n'est pas améliorée mais plutôt détériorée. En effet, la perte de cristallinité engendrée par l'incorporation de ce comonomère dans la chaîne de PBS, passant de 26% pour le PBS à 25% et 23% avec l'ajout de néopentylglycol à 5 et 10% respectivement, n'est pas compensée par son hydrophobie. Dans le cas du 1,2-octanediol, l'incorporation à 5%mol compense juste la perte de

crystallinité et la stabilité est légèrement améliorée à un taux de 10%mol. Enfin, pour le Pripol 1009, l'hydrophobie apportée compense nettement la perte de cristallinité même à 5%mol et permet d'améliorer significativement la stabilité du PBS.

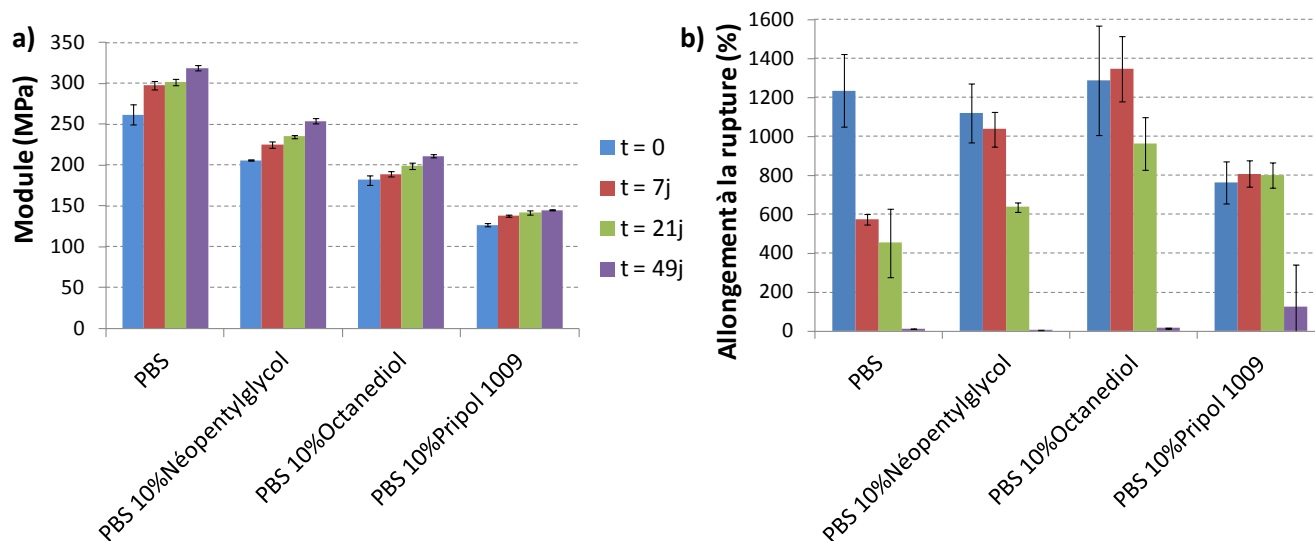


**Figure 8** Evolution de la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les copolymères du PBS à base de néopentylglycol, 1,2-octanediol et Pripol 1009

**Tableau 5** Récapitulatif des dosages de fins de chaînes acide et alcool

Echantillon	Durée de vieillissement (j)	Fins de chaînes acides		Fins de chaînes alcools	
		[COOH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	$\Delta$ [COOH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	[OH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	$\Delta$ [OH] ( $\mu\text{eq/g}$ )
PBS	0	101	0	13	0
	33	120	19	35	21
	68	155	54	68	55
	97	197	96	108	95
PBS 5% Néopentylglycol	0	98	0	9	0
	33	132	34	30	20
	68	169	71	61	52
	97	211	113	98	89
PBS 10% Néopentylglycol	0	113	0	6	0
	33	151	38	29	23
	68	199	86	62	56
	97	250	137	92	86
PBS 5% 1,2-octanediol	0	104	0	10	0
	33	126	22	34	23
	68	165	61	65	54
	97	207	103	99	89
PBS 10% 1,2-octanediol	0	97	0	11	0
	33	109	12	29	18
	68	139	42	54	43
	97	173	76	83	73
PBS 5% Pripol 1009	0	109	0	10	0
	33	122	13	30	21
	68	156	47	58	48
	97	189	80	85	75
PBS 10% Pripol 1009	0	111	0	8	0
	33	119	8	25	17
	68	148	37	49	41
	97	178	67	70	61

Afin de compléter l'étude de la dégradation de ces copolymères, il était important de s'intéresser à l'évolution des propriétés mécaniques lors de l'hydrolyse. Des éprouvettes de traction ont ainsi été injectées sur les copolymères à 10% molaires de comonomère puis stockées à 40°C et 100% d'humidité. Les mesures de traction ont été réalisées sur éprouvettes séchées à 25°C sous vide dynamique pendant 4 jours pour extraire l'eau absorbée sans dégrader le PBS. La vitesse de traction a été adaptée à 20mm/min. Les résultats de module d'Young et d'allongement à la rupture obtenus pour les différents copolymères ont été représentés sur la Figure 9.



**Figure 9** Evolution des propriétés mécaniques des copolymères en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100%HR – a) Module d’Young, b) Allongement à la rupture

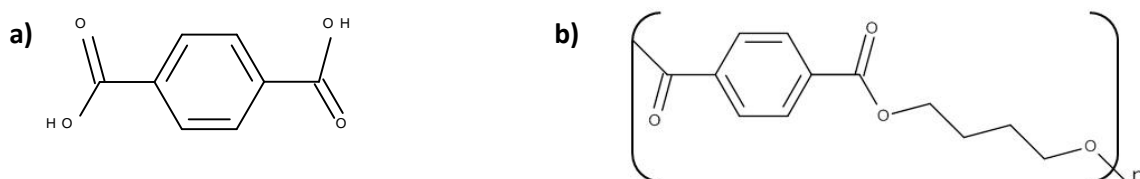
En ce qui concerne le module d’Young, on constate une légère augmentation pouvant s’expliquer par une augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique, comme cela avait été expliqué dans le chapitre 2 et décrit par plusieurs auteurs [10-14]. Au contraire, l’allongement à la rupture est significativement modifié avec la dégradation hydrolytique [15-20]. Plus le polymère est dégradé, et plus l’allongement à la rupture diminue, comme expliqué au chapitre précédent.

Au cours de cette étude, on constate qu’au bout de 21 jours de vieillissement à 40°C, 100%HR, seul le copolymère à base de Pripol 1009 n’a pas encore subi d’effets de la dégradation hydrolytique sur ses propriétés mécaniques. Aussi, après 49 jours de vieillissement, les éprouvettes de Pripol 1009 n’ont pas toutes le même comportement : certaines présentent un seuil d’écoulement plastique accompagné d’un phénomène de striction avant de s’allonger alors que d’autres cassent rapidement. La dégradation hydrolytique commence à être importante et la striction des éprouvettes est difficile mais les éprouvettes ne sont pas « cassantes » comme cela est le cas avec les autres copolymères.

## b. Copolymères possédant un motif téréphtalique

### i. Matériaux utilisés

L'incorporation d'un motif téréphtalique a également été envisagée afin d'introduire des motifs moins sensibles à l'hydrolyse dans la chaîne de PBS. Pour cela, deux stratégies ont été adoptées, la première consistant à réaliser la synthèse d'un copolymère poly(butylène succinate – co – butylène téréphtalate) (PBST) par l'incorporation d'acide téréphtalique dès le début de la synthèse comme précédemment, et la seconde par l'introduction de poly(butylène téréphtalate) (PBT) dans le réacteur à la fin de l'étape d'estérification. Les copolymères ont été synthétisés à 5 et 10% molaires en motif téréphtalique par rapport à la quantité de diacide. L'objectif d'ajouter du PBT directement dans le réacteur est de créer des points de nucléation qui permettraient une cristallisation plus rapide et plus importante du PBS. Les synthèses réalisées à partir de l'acide téréphtalique ont eu lieu à 250°C et celles à partir du PBT à 230°C. Toutes les synthèses ont été réalisées en utilisant 400 ppm de  $Ti(OBu)_4$  comme catalyseur.



**Figure 10** Motifs téréphtaliques utilisés a) Acide Téréphtalique b) Poly(butylène téréphtalate)

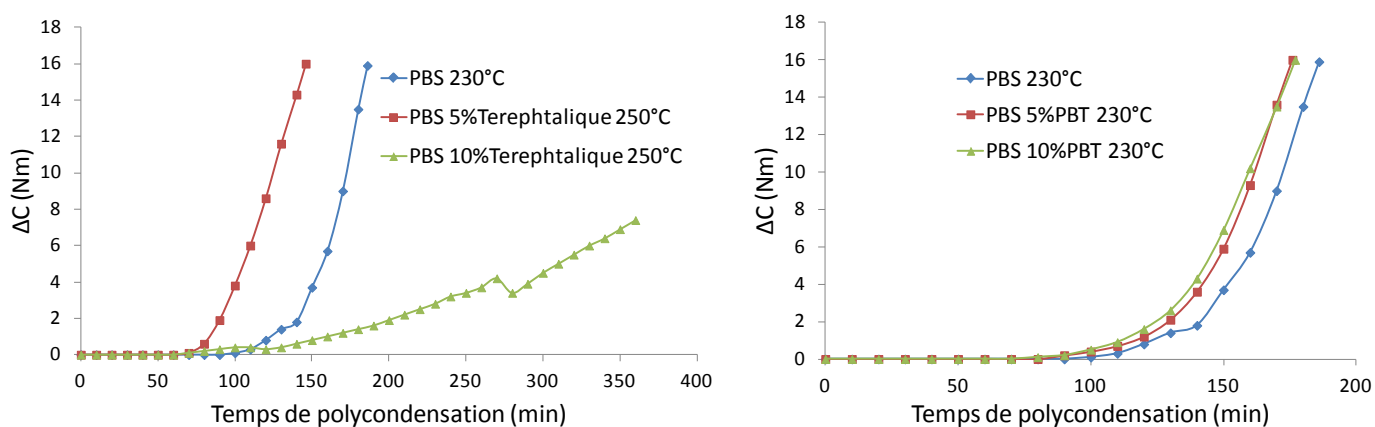
**Tableau 6** Caractéristiques physiques principales des monomères à base d'acide téréphtalique

	Fournisseur / Référence	Forme physique à 25°C	Tg (°C)	Tf (°C)	M motif (g/mol)
Acide téréphtalique	BP Chemical	Poudre blanche	/	> 300°C	166
Poly(butylène téréphtalate)	RTP / 1000 Natural	Granulés blancs	60	225	256

### ii. Synthèse

Les profils de synthèse sont totalement différents selon le composé utilisé. Afin d'avoir des durées de synthèse raisonnables, la température a dû être élevée à 250°C dans le cas des copolymères synthétisés avec l'acide téréphtalique et même à cette température, la synthèse à 10% molaires d'acide téréphtalique est très lente. La synthèse à partir du PBT permet donc de réduire considérablement le temps de synthèse, pour une viscosité réduite équivalente, par rapport à

l'utilisation de l'acide téréphtalique tout en gardant une température de synthèse classique à 230°C, limitant la dégradation du PBS.



**Figure 11** Evolution du couple d'agitation du réacteur en fonction du temps de polycondensation pour les copolymères de PBS avec a) acide téréphtalique et b) PBT

Les compositions réelles des copolymères PBST en acide téréphtalique sont récapitulées dans le Tableau 7. Les résultats montrent que les fractions introduites en comonomères mesurées correspondent bien aux fractions théoriques dans le cas de l'acide téréphtalique et sont légèrement plus élevées dans le cas du PBT.

**Tableau 7** Détermination des fractions molaires réelles en comonomère acide téréphtalique et PBT lors de la synthèse des copolymères à base de PBT

Copolymère	Fraction en comonomère		$\eta_{red}$ (mL/g)
	Fraction théorique (mol-%)	Fraction réelle <sup>a</sup> (mol-%)	
PBS	/	/	192
PBS - Acide téréphtalique	5	5,1	201
	10	9,8	168
PBS - PBT	5	6,3	184
	10	13,0	172

<sup>a</sup> Calculée par RMN <sup>1</sup>H

Les spectres obtenus en RMN <sup>1</sup>H permettent de connaître la nature des copolymères synthétisés, statistiques, alternés ou à blocs. Trois unités de répétitions peuvent être identifiées dans les copolymères PBST comme le présente la Figure 12.

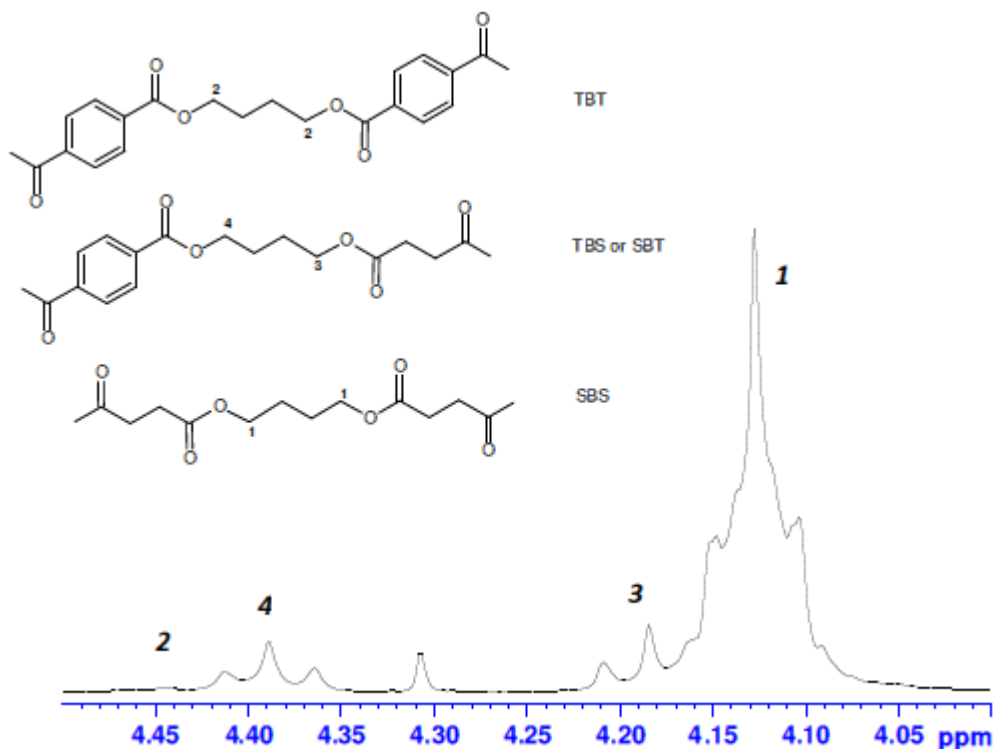


Figure 12 Spectre RMN  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$  d'un copolymère de PBST

Grâce aux équations 1 à 6, il est possible de calculer la fraction molaire de chaque triade ( $N_{SBS}$ ,  $N_{TBT}$  et  $N_{SBS/TBS}$ ), la longueur moyenne des séquences en motif succinique ou téréphtalique ( $n_{BS}$  et  $n_{BT}$  respectivement) ainsi que le degré du caractère aléatoire ( $R$ ) des copolymères. Les valeurs  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  et  $I_4$  représentent les intensités des pics 1, 2, 3 et 4 respectivement. Les résultats obtenus pour les différents copolymères sont présentés dans le Tableau 8.

$$N_{SBS} = \frac{I_1}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (1)$$

$$N_{TBT} = \frac{I_2}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (2)$$

$$N_{TBS+SBS} = \frac{I_4 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4} \quad (3)$$

$$n_{BS} = \frac{N_{SBS} + \frac{N_{TBS+SBS}}{2}}{\frac{N_{TBS+SBS}}{2}} \quad (4)$$



$$n_{BT} = \frac{N_{TBT} + \frac{N_{TBS+SBT}}{2}}{\frac{N_{TBS+SBT}}{2}} \quad (5)$$

$$R = \frac{1}{n_{BS}} + \frac{1}{n_{BT}} \quad (6)$$

**Tableau 8** Caractérisation de la composition des copolymères de PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT par RMN <sup>1</sup>H

Copolymère	Fraction réelle en comonomère <sup>a</sup> (% mol)	Fraction molaire des triades (% mol)			Longueur moyenne des séquences		Caractère aléatoire
		N <sub>SBS</sub>	N <sub>SBT+TBS</sub>	N <sub>TBT</sub>	n <sub>BS</sub>	n <sub>BT</sub>	R
PBS 5% Téréphtalique	5,1	91,4	8,4	0,2	22,7	1,0	1,00
PBS 10% Téréphtalique	9,8	84,9	14,3	0,8	12,9	1,1	0,97
PBS 5% PBT	6,3	89,7	9,9	0,4	19,2	1,1	0,98
PBS 10% PBT	13,0	81,0	17,4	1,6	10,3	1,2	0,94

<sup>a</sup> Calculée par RMN <sup>1</sup>H

Les fractions molaires des triades contenant des motifs téréphtaliques augmentent avec la proportion initiale introduite. Le caractère aléatoire, proche de 1 dans tous les cas, a permis de mettre en évidence le caractère statistique de tous les copolymères.

### iii. Caractérisations

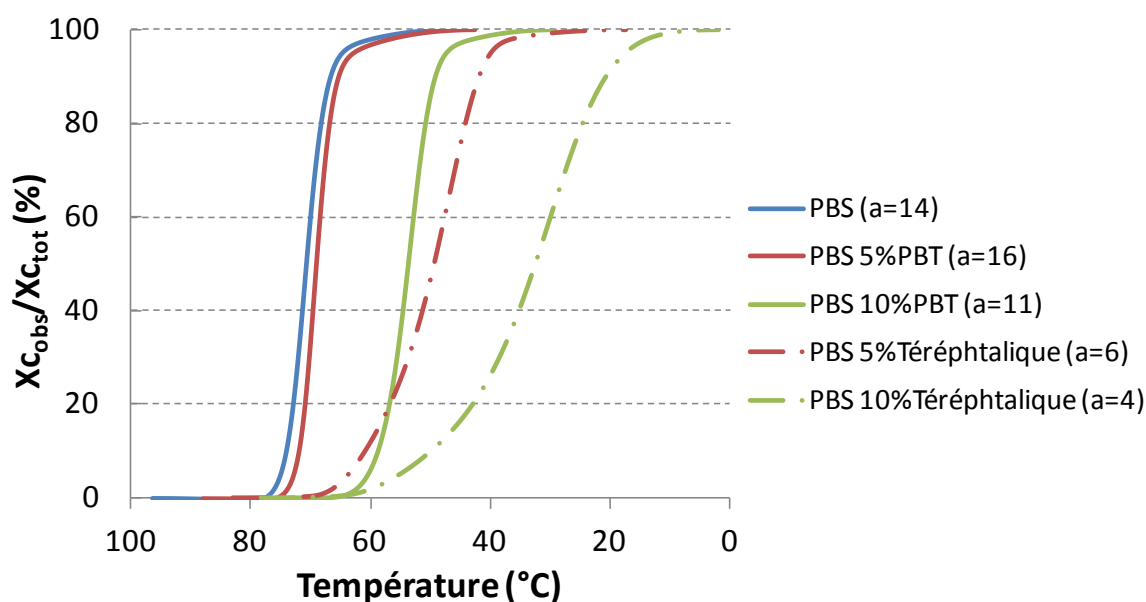
Les propriétés thermiques des copolymères synthétisés ont été étudiées par DSC. Comme dans le cas des copolymères à chaînes alkyles latérales, les températures de fusion et de cristallisation sont diminuées avec l'incorporation d'un motif téréphtalique dans la chaîne de PBS, tout comme le taux de cristallinité.

Cependant, si on s'intéresse au profil de cristallisation, des différences importantes apparaissent entre les copolymères synthétisés à partir de l'acide téréphtalique ou du PBT. Les profils de cristallisation présentés sur la Figure 13 mettent en évidence le caractère nucléant des copolymères synthétisés à partir du PBT. En effet, les pentes obtenues sur la partie linéaire de chaque courbe, symbolisées sur la Figure 13 par le paramètre *a* et permettant d'estimer la vitesse de cristallisation, sont plus importantes dans le cas des copolymères synthétisés à partir du PBT qu'à partir de l'acide téréphtalique. Le copolymère à 5% de PBT présente une température de cristallisation légèrement plus tardive qu'un PBS classique mais sa vitesse de cristallisation est plus rapide.

**Tableau 9** Récapitulatif des résultats obtenus par DSC des copolymères de PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT

	1 <sup>ère</sup> montée				2 <sup>ème</sup> montée				Descente		
	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Xc (%)
PBS	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% Téréphtalique	-31	106	52	25	-31	106	54	26	46	51	24
PBS 10% Téréphtalique	-28	104	46	22	-30	103	46	22	29	46	22
PBS 5% PBT	-29	105	50	24	-32	105	53	25	69	52	25
PBS 10% PBT	-27	100	38	18	-29	100	44	21	53	44	21

Les pourcentages sont des pourcentages molaires de motif téréphtalique par rapport à la quantité totale de diacide



**Figure 13** Profil de cristallisation des copolymères en fonction de la température (descente en température à 10°C/min)

Les températures de transition vitreuse mesurées par DSC ont été comparées à des températures calculées à l'aide de l'équation de Fox (Equation (7)) et du logiciel Synthia.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (7)$$

avec  $w_i$  et  $T_{g_i}$  (en K) la fraction massique et la température de transition vitreuse de l'homopolymère

i. Les valeurs de  $T_g$  ont été déterminées par DSC :  $T_{g_{PBS}} = -32^\circ\text{C}$ ,  $T_{g_{PBT}} = 43^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus, récapitulés dans le Tableau 10, montrent une évolution des Tg tendant à augmenter avec l’incorporation de motifs téréphtaliques dans la chaîne de PBS, comme le montrent les modèles utilisés. L’équation de Fox permet d’obtenir des résultats plus proches de la réalité que ceux obtenus avec le logiciel Synthia qui surévalue significativement les valeurs.

**Tableau 10** Comparaison des Tg expérimentales et calculées

	Composition réelle (% mol)	Tg exp <sup>a</sup> (°C)	Tg calc Fox <sup>b</sup> (°C)	Tg calc Synthia <sup>c</sup> (°C)
PBS	/	-32	-32	-31
PBS 5% Téréphtalique	5,1	-31	-28	-24
PBS 10% Téréphtalique	9,8	-28	-25	-18
PBS 5% PBT	6,3	-29	-27	-22
PBS 10% PBT	13	-27	-23	-13

<sup>a</sup> Valeurs de Tg mesurées par DSC

<sup>b</sup> Valeurs de Tg calculées avec l’équation de Fox

<sup>c</sup> Valeurs de Tg calculées avec le logiciel de simulation Synthia

Des mesures d’angles de contact entre les copolymères et l’eau ont été réalisées (cf. Figure 14). La présence des motifs téréphtaliques dans la chaîne de PBS n’entraîne pas d’augmentation de l’hydrophobie de surface par rapport à un PBS classique. Ces observations concordent avec des résultats d’angle de contact obtenus pour le poly(éthylène téréphtalate) à 25°C, de 71° [21].



**Figure 14** Mesure de l’angle de contact avec une goutte d’eau des copolymères du PBS avec l’acide téréphtalique et le PBT

Les courbes présentées en Figure 15 décrivent la reprise en eau des copolymères à 40°C et 100% HR. Les copolymères présentent une diminution du taux d’absorption en eau par rapport au PBS classique. Ce phénomène est lié à la présence du motif téréphtalique dans la chaîne. En effet, si on s’intéresse au PBT, le taux de reprise en eau à l’équilibre à 37°C est de 0,55% [10]. Aussi, ce graphe permet également de mettre en évidence l’influence des fins de chaînes acide sur le taux de reprise en eau. En effet, le PBST synthétisé à partir de l’acide téréphtalique possède un nombre de fins de chaînes acide très faible, comme cela sera montré dans la suite de ce chapitre, conduisant à un taux

de reprise en eau plus faible que celui du PBST synthétisé avec du PBT. Avec leur caractère hydrophile, les fins de chaînes acide jouent ainsi un rôle important sur la reprise en eau du PBS.

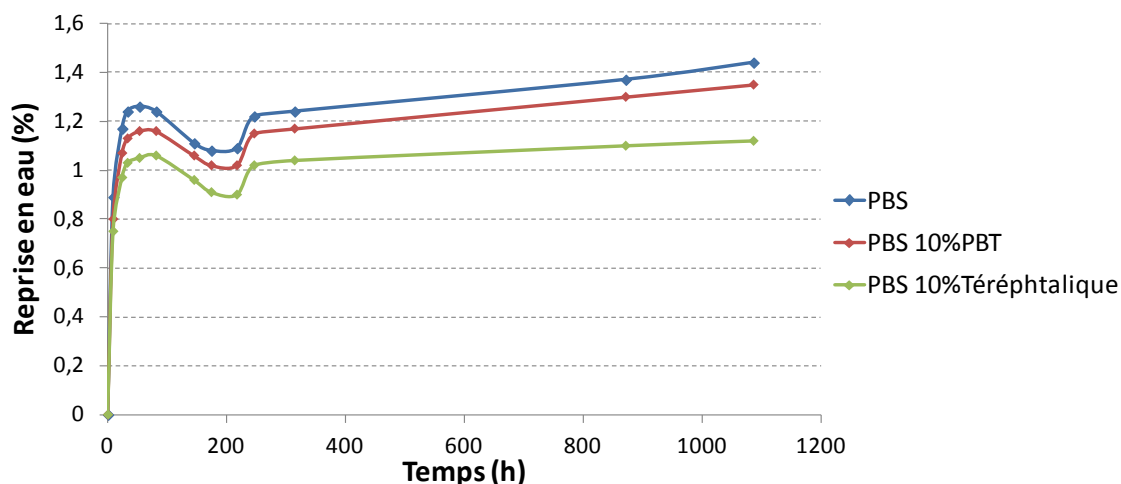


Figure 15 Test de reprise en eau des copolymères du PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT

#### iv. Etude de la dégradation hydrolytique

Dans un premier temps, la dégradation hydrolytique des copolymères possédant un motif téréphtalique a été évaluée sur des granulés placés en vieillissement à 40°C et 100% d'humidité (Figure 16 et la Tableau 11).

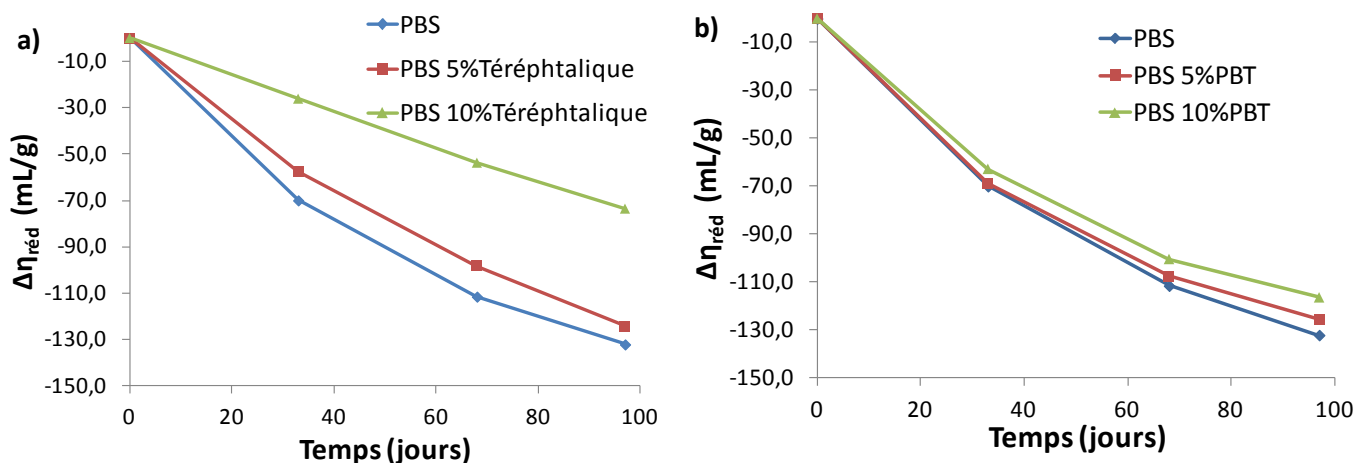


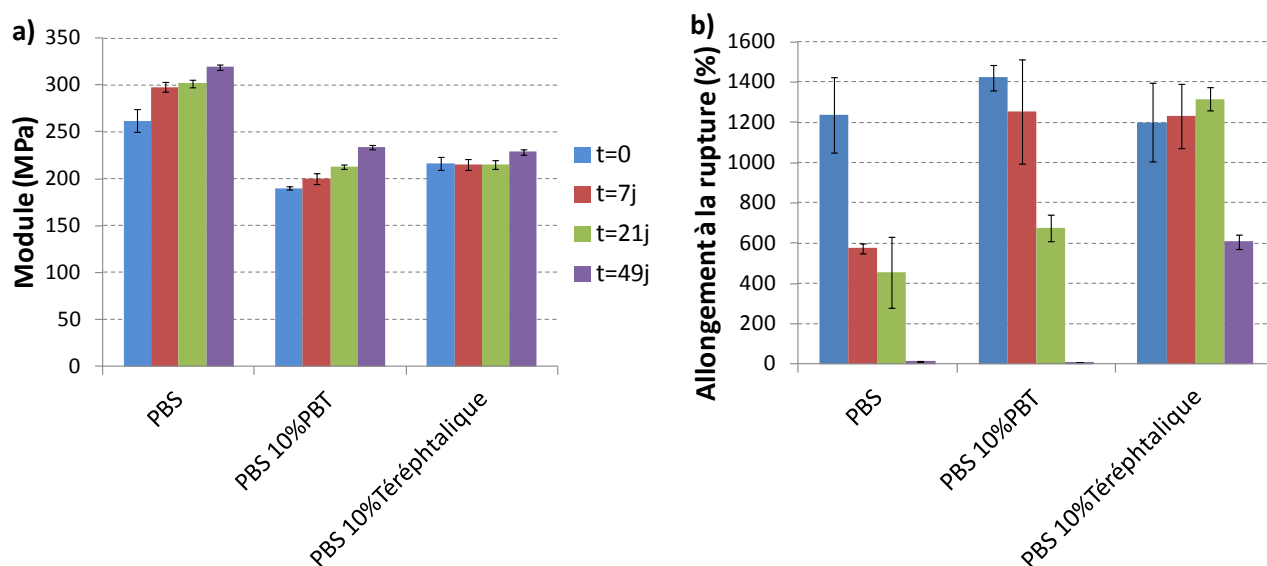
Figure 16 Evolution de la viscosité réduite et de la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des copolymères du PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT

**Tableau 11** Récapitulatif des dosages de fins de chaînes acides et alcools

Echantillon	Vieillessement (j)	Fins de chaînes acides		Fins de chaînes alcools	
		[COOH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	$\Delta$ [COOH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	[OH] ( $\mu\text{eq/g}$ )	$\Delta$ [OH] ( $\mu\text{eq/g}$ )
PBS	0	101	0	13	0
	33	120	19	35	21
	68	155	54	68	55
	97	197	96	108	95
PBS 5% Téréphtalique	0	71	0	28	0
	33	85	14	38	10
	68	107	36	60	32
	97	134	63	81	53
PBS 10% Téréphtalique	0	45	0	32	0
	33	53	8	42	10
	68	70	25	52	20
	97	79	34	64	32
PBS 5% PBT	0	98	0	11	0
	33	123	25	34	23
	68	162	64	67	56
	97	206	108	97	85
PBS 10% PBT	0	101	0	11	0
	33	129	28	32	21
	68	170	69	65	54
	97	216	115	100	89

Les résultats obtenus dans le cas des copolymères à base de PBT et d'acide téréphtalique sont très différents, même si ce sont des polymères statistiques dans tous les cas. Dans le cas des copolymères à partir du PBT, la présence du cycle aromatique dans la chaîne de PBS apporte seulement une légère amélioration de la stabilité à l'hydrolyse, non significative, dû à la perte de cristallinité du polymère. Au contraire, les copolymères synthétisés à partir de l'acide téréphtalique améliorent nettement la stabilité du PBS face à l'hydrolyse. Cette amélioration ne s'explique pas par la simple présence du motif téréphtalique dans la chaîne de PBS puisque dans le cas des copolymères à base de PBT il n'y a pas le même effet. Cependant, on peut constater que la présence d'acide téréphtalique dans la chaîne conduit à un polymère possédant peu de fins de chaînes acide. Lors de la synthèse d'un PBS classique, le nombre de fins de chaînes acide augmentent avec le temps de réaction, principalement dû à la cyclisation du 1,4-butanediol présent en fin de chaînes et le dégagement de tétrahydrofurane (THF). On peut alors faire l'hypothèse que la présence d'acide téréphtalique, beaucoup plus rigide, empêche le 1,4-butanediol de se cycliser pour former du THF, conduisant à un nombre de fins de chaînes acide moins important que pour une synthèse classique du PBS.

L'influence de l'introduction d'un motif téréphtalique dans la chaîne de PBS a également été étudiée sur les propriétés mécaniques en traction. Des éprouvettes de traction ont été injectées sur les copolymères à 10%mol puis stockées à 40°C et 100% d'humidité. Les mesures de traction ont été réalisées sur éprouvettes séchées à 25°C sous vide dynamique pendant 4 jours pour extraire l'eau absorbée et dans des conditions standards de température et d'humidité (20°C, 50%HR). La vitesse de traction a été adaptée à 20mm/min. Les résultats de module d'Young et d'allongement à la rupture sont présentés sur la Figure 17.



**Figure 17** Evolution des propriétés mécaniques des copolymères de PBS avec l'acide téréphtalique et le PBT en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100%HR – a) Module d'Young, b) Allongement à la rupture

Les résultats obtenus sur le suivi des propriétés mécaniques en traction confirment bien les observations précédentes. La présence du motif téréphtalique apporté par le PBT dans le copolymère ne permet pas d'améliorer significativement les propriétés mécaniques, qui restent acceptables pendant 21 jours, comme le PBS classique, mais qui sont totalement détériorées au bout de 49 jours de vieillissement. Au contraire, le copolymère synthétisé à partir de l'acide téréphtalique permet de conserver des propriétés mécaniques intéressantes jusqu'à 49 jours de vieillissement au moins qui montrent bien l'amélioration de la stabilité du PBS face à l'hydrolyse.

### c. Copolymère avec le poly(diméthyl siloxane) $\alpha,\omega$ -dihydroxylé

#### i. Matériaux utilisés

Le poly(diméthyl siloxane) terminé di-OH (PDMS) est un polymère connu pour ses propriétés hydrophobes dues à la présence de nombreux atomes de silicium dans la chaîne, comme le montre la Figure 18, qui représente le PDMS dihydroxylé que nous avons utilisé. L'objectif de la synthèse d'un copolymère du PBS modifié par le PDMS est d'augmenter l'hydrophobie du matériau afin de limiter sa dégradation hydrolytique.

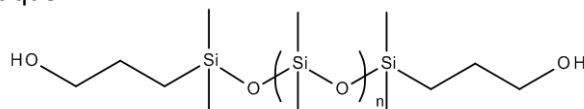


Figure 18 Poly(diméthyl siloxane)  $\alpha,\omega$ -dihydroxylé (PDMS)

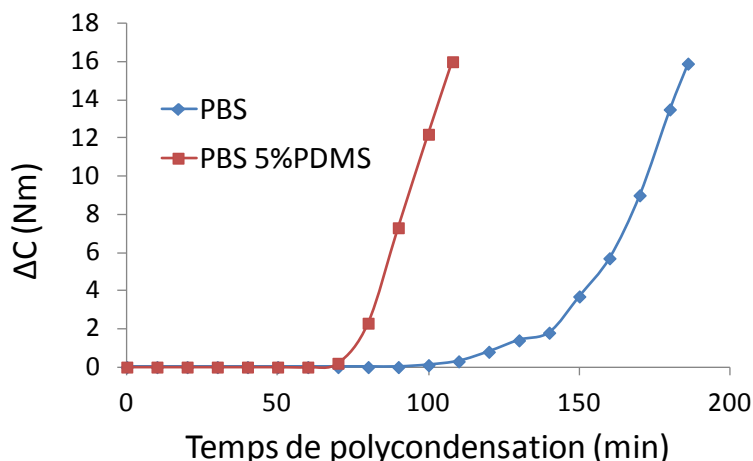
	Fournisseur	Référence	Forme physique à 25°C	$M_n^a$ (g/mol)	$DP_n^a$
PDMS-diOH	Bluestar Silicones	RHODORSIL 1647 V60	Liquide	970	10,7

<sup>a</sup> Déterminés par SEC

La masse molaire du PDMS-diOH est de 970 g/mol, soit  $n$  environ égal à 10. La synthèse est réalisée à 5% molaires de PDMS (représentant 22,4% massiques) par rapport au diol uniquement car la proportion massique serait trop importante à 10%. Les conditions opératoires restent comparables à celles utilisées précédemment, 230°C et 400 ppm de  $Ti(OBu)_4$ .

#### ii. Synthèse

Le PDMS-diOH a été ajouté dès le début de la synthèse, avec les autres monomères. Le profil de cinétique de polycondensation, présenté sur la Figure 19, montre que le couple d'agitation monte plus rapidement en présence de PDMS que pour un PBS classique. Cette observation ne peut cependant pas être reliée directement à la vitesse de polymérisation car la viscosité réduite des polymères finaux n'est pas comparable. En effet, le copolymère à base de PDMS atteint une viscosité réduite de 142 mL/g alors que celle du PBS est de 192 mL/g pour une même variation de couple finale. Nous avons pu constater que du PDMS avait été partiellement distillé lors de l'étape d'estérification, environ 12% massiques ont été perdus, ce qui a modifié les ratios des fonctions acide/alcool présentes dans le milieu et peut influencer les cinétiques de polycondensation.



**Figure 19** Evolution du couple en fonction du temps de polycondensation

**Tableau 12** Récapitulatif des résultats obtenus par viscosité en solution et DSC du copolymère de PBS avec le PDMS

	$\eta_{red}$ (mL/g)	1 <sup>ère</sup> montée				2 <sup>ème</sup> montée				Descente		
		Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Xc (%)
PBS	192	-32	112	55	26	-33	111	62	30	70	56	27
PBS 5% PDMS	142	-37	108	48	23 <sup>a)</sup>	-37	108	49	23 <sup>a)</sup>	57	46	22 <sup>a)</sup>

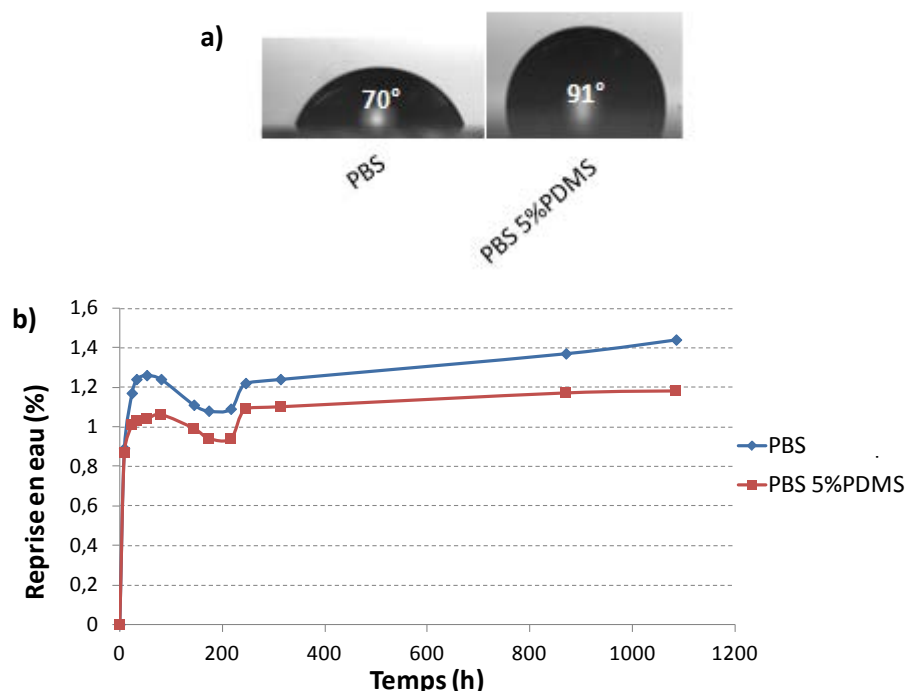
<sup>a)</sup> Le taux de cristallinité est difficile à calculer car il faudrait tenir compte du fait qu'une partie du PDMS est en mélange comme le montre la morphologie.

Les caractéristiques thermiques déterminées par DSC montrent une diminution de la température de transition vitreuse, lié à l'incorporation d'un motif souple dans la chaîne. Les températures de fusion, de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité sont diminués comme dans le cas des autres copolymères.

### iii. Caractérisations

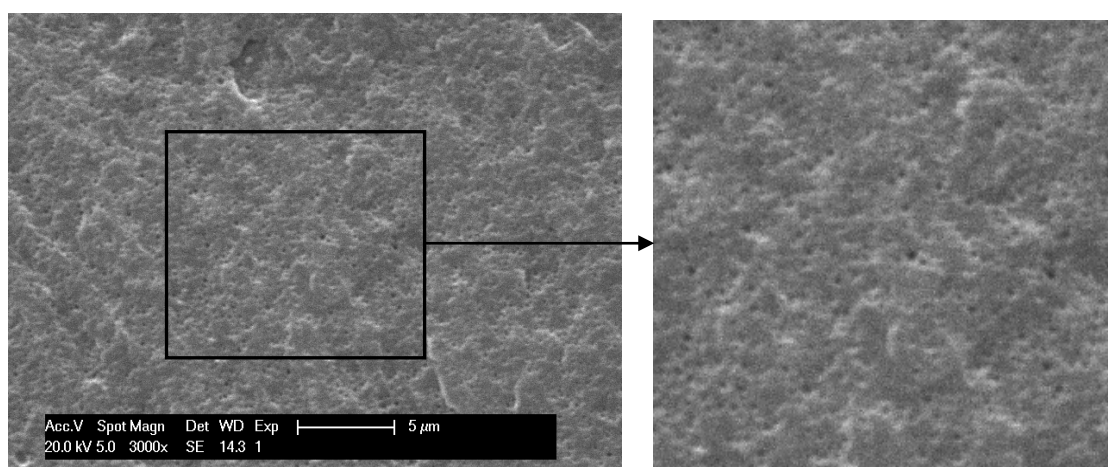
Une mesure d'angle de contact avec l'eau a été réalisée (cf. Figure 20). Les valeurs obtenues montrent une hydrophobie nettement augmentée par rapport au PBS classique puisque l'angle de contact passe de 70 à 91°. Un test de reprise en eau à 40°C, 100%HR a également été réalisé, traduisant une diminution du taux de reprise en eau avec l'ajout de PDMS.





**Figure 20** a) Mesure de l'angle de contact du PBS modifié avec le PDMS-diOH avec une goutte d'eau  
b) Test de reprise en eau à 40°C/100%HR

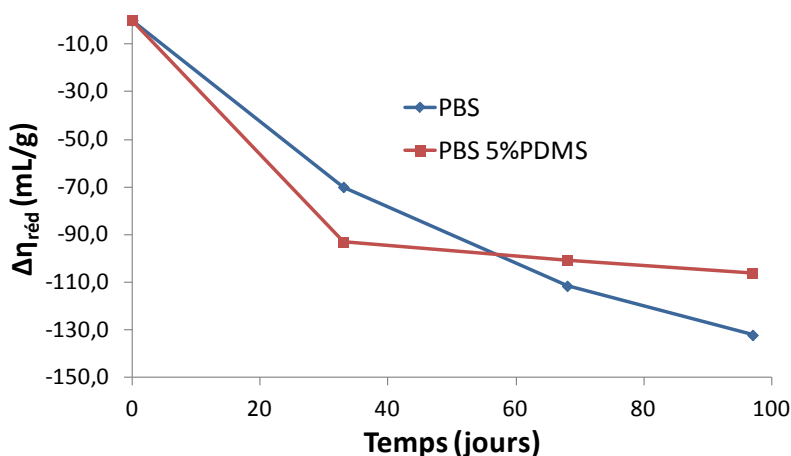
L'analyse de la morphologie du copolymère PBS/PDMS par microscopie électronique à balayage a été réalisée après extraction du PDMS au THF. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de nodules de PDMS très fins au sein du PBS, d'une taille comprise entre 200 et 300 nm. On peut faire l'hypothèse qu'une partie du PDMS a réagi avec les fonctions acide de l'acide succinique et une partie, qui n'a pas réagi, est restée sous forme libre dans le polymère, ce qui explique qu'il soit extractible au THF. La partie du PDMS ayant réagi avec le PBS joue alors le rôle de compatibilisant et permet d'avoir une morphologie très fine.



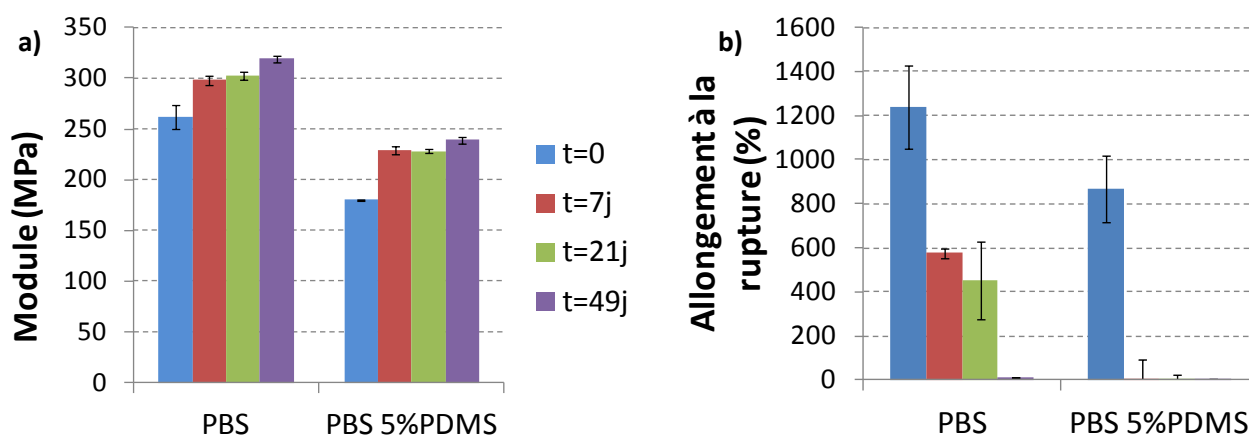
**Figure 21** Observation MEB du copolymère PBS/PDMS après extraction du PDMS au THF

*iv. Etude de la dégradation hydrolytique*

La dégradation hydrolytique du copolymère a été étudiée à 40°C, 100%HR par l'intermédiaire des mesures de viscosité réduite (cf. Figure 22) et des propriétés mécaniques en traction (cf. Figure 23). Les résultats obtenus montrent une dégradation du copolymère très importante dès le début du vieillissement hydrolytique, significativement plus rapide que pour un PBS classique. En effet, la viscosité réduite chute très rapidement le premier mois de vieillissement et l'allongement à la rupture est médiocre dès la première semaine, les éprouvettes étant très cassantes même manuellement.



**Figure 22** Variation de la viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS modifié avec le PDMS-diOH

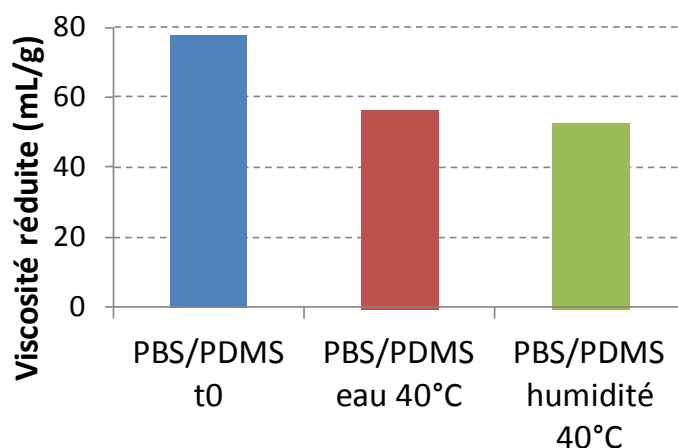


**Figure 23** Evolution du a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS modifié avec le PDMS-diOH

Afin d'expliquer ces observations inattendues et non concordantes avec le fait que le polymère a un caractère très hydrophobe, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

L'hypothèse de la présence de résidus catalytiques utilisés lors de la synthèse du PDMS, et notamment d'une base dans l'étape de neutralisation, aurait pu expliquer la dégradation précoce du matériau. En effet, une espèce ayant pu catalyser la réaction de polycondensation pourrait également accélérer la dégradation hydrolytique mais l'analyse élémentaire n'a permis de mettre en évidence la présence de telles espèces.

Une explication physico-chimique a également pu être évaluée. Même s'il a un caractère hydrophobe et résistant à l'eau liquide, le PDMS est perméable à la vapeur d'eau. Or, le test de vieillissement est réalisé en atmosphère humide à 40°C, donc en présence d'eau sous forme vapeur et non dans l'eau. Dans ce cas, il est possible d'imaginer que le PDMS, formant des nodules au sein du PBS, favorise la diffusion de l'eau à travers le matériau et augmente ainsi significativement la cinétique de dégradation. Pour valider ou non cette hypothèse, des tests de vieillissement supplémentaires ont été réalisés : des éprouvettes de copolymères PBS/PDMS ont été mises en vieillissement directement dans l'eau à 40°C et comparées à un vieillissement en atmosphère humide.



**Figure 24** Comparaison de l'évolution de la viscosité réduite PBS modifié avec le PDMS-diOH après 15 jours de vieillissement à 40°C dans l'eau ou en atmosphère humide à 100% HR

La Figure 24 montre les valeurs de viscosité réduite obtenues après 15 jours de vieillissement à 40°C dans l'eau ou en atmosphère humide. Il faut signaler que la viscosité réduite initiale est assez faible car les tests ont été réalisés sur un copolymère PBS/PDMS ayant subi une dégradation lors du stockage du matériau. Les résultats montrent que les copolymères PBS/PDMS ont subi une dégradation similaire quelle que soit la condition de stockage. L'hypothèse émise pour expliquer le vieillissement précoce du copolymère n'est donc pas validée par les tests effectués.

Enfin, une explication chimique pourrait être envisagée. Le PDMS présente des liaisons Si-O-Si le long de la chaîne et la synthèse à 230°C avec 400 ppm de titane a pu engendrer des coupures de chaînes

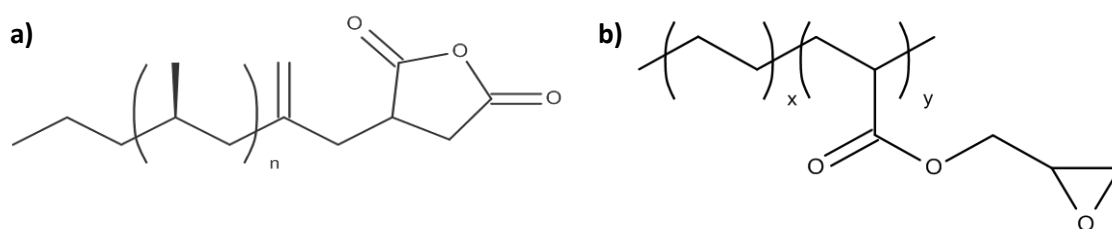
et conduire à de nouvelles liaisons Si-OH. Ces fonctions OH sont alors capables de réagir avec les fonctions acides du PBS, conduisant à la formation de liaisons Si-O-C(O)-CH<sub>2</sub> instables et très sensibles à l'hydrolyse. Des analyses RMN <sup>1</sup>H et <sup>29</sup>Si pourraient permettre de mettre en évidence ce phénomène.

Des analyses complémentaires devraient être réalisées afin de comprendre au mieux le comportement du copolymère lors de la synthèse et de la dégradation hydrolytique, et d'expliquer pourquoi ce matériau hydrophobe se dégrade si vite en présence d'eau. Il faudrait notamment refaire une synthèse en essayant d'obtenir un copolymère possédant une masse molaire similaire au PBS pour pouvoir mieux comparer les évolutions, principalement au niveau des propriétés mécaniques.

## 2. Modification par des polyoléfines

### a. Matériaux utilisés

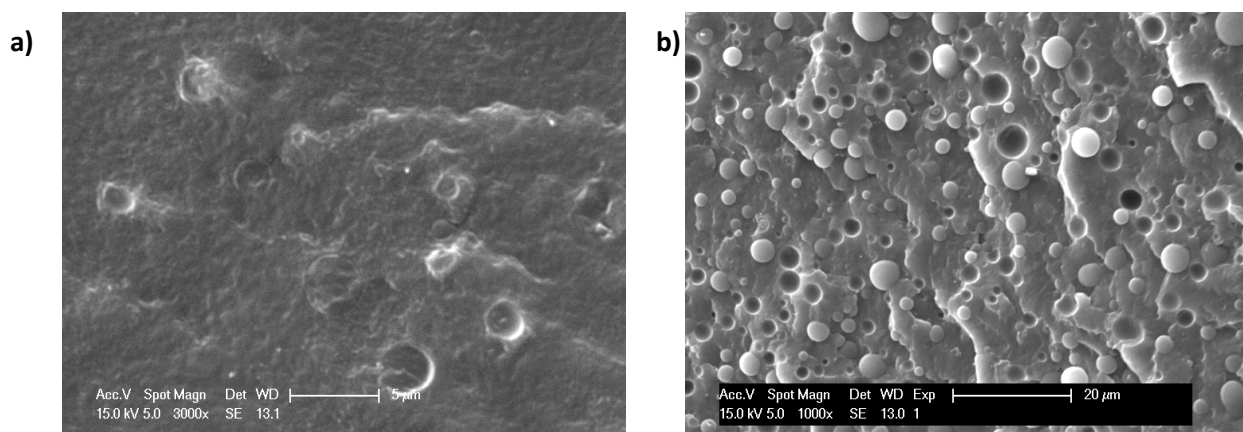
La synthèse de copolymères statistiques à caractère hydrophobe présentée précédemment conduit à une diminution importante de la cristallinité du copolymère final. Or, la cristallinité est un paramètre important dans la dégradation hydrolytique du PBS. L'objectif de cette partie est alors de réaliser des copolymères à blocs à base de polyoléfines fonctionnelles, permettant d'apporter un caractère hydrophobe au PBS tout en gardant un taux de cristallinité inchangé. Les polymères sélectionnés dans le cadre de cette étude présentent une fonction chimique capable de réagir avec les fonctions acide ou alcool du PBS. En effet, le polymère dénommé PP-g-MA correspond à un polypropylène greffé avec une fonction anhydride maléique en fin de chaîne capable de réagir avec les fonctions alcool du PBS, de masse molaire Mn = 2580 g/mol fourni par Baker Hughes. Le Lotader AX 8840 correspond à un copolymère à base de polyéthylène et de 8% en masse de méthacrylate de glycidyle, dont la fonction époxy est capable de réagir avec les fonctions acide du PBS.



**Figure 25** Polyoléfines utilisées dans la synthèse de copolymères à blocs  
a) PP-g-MA b) Lotader AX 8840

### b. Mise en œuvre

La mise en œuvre des copolymères à base de PBS et de polyoléfines a tout d'abord été réalisée sur une microextrudeuse bi-vis. Les quantités de PP et de Lotader ont été calculées de façon à avoir autant de fonctions réactives de chaque polymère que de fonctions alcool, dans le cas du PP, ou acide, dans le cas du Lotader. Les fonctions alcool et acide ont été préalablement dosées par RMN  $^1\text{H}$  et titrage par la soude respectivement. Les quantités de PP-g-MA et de Lotader AX 8840 ajoutées correspondent à des pourcentages massiques de 3,6% et 17,8% respectivement. Le PP-g-MA a été séché préalablement une nuit à 130°C sous vide afin de recycliser la fonction anhydride (un suivi par infrarouge a permis de valider la recyclisation de l'anhydride). Les mises en œuvres ont été réalisées à des températures favorisant les réactions anhydride-alcool et époxy-acide mais permettant de ne pas trop dégrader le PBS, à 190 et 180°C respectivement.

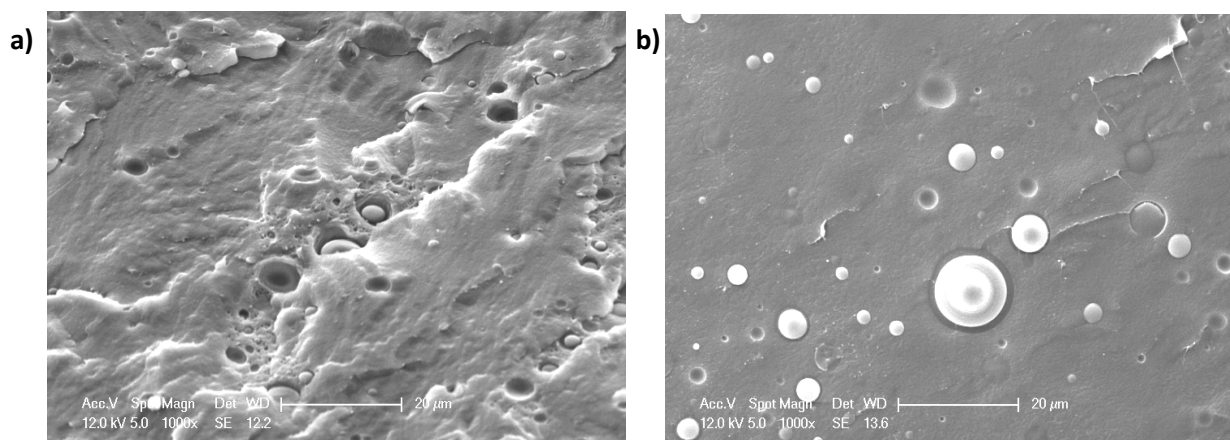


**Figure 26** Observations MEB des mélanges mis en œuvre sur micro-extrudeuse a) PBS modifié avec le PP-g-MA b) PBS modifié avec le Lotader AX 8840

D'après ces observations microscopiques, les réactions souhaitées entre les polyoléfines et les fins de chaînes du PBS n'ont pas eu lieu, conduisant à des mélanges hétérogènes. La température de mise en œuvre est trop faible et les polymères sont trop incompatibles pour pouvoir bien se mélanger et réagir ensemble. Néanmoins, le problème de température ne peut pas être résolu en mettant en œuvre la réaction sur micro-extrudeuse car le PBS se dégrade nettement à partir de 200°C.

Afin de pallier ce problème, il a été décidé d'introduire les polyoléfines directement dans le réacteur lors de la synthèse du PBS. En effet, la température qui est alors de 230°C devrait favoriser les réactions avec les fins de chaînes. Le PP-g-MA étant monofonctionnel, il est introduit en fin de synthèse, après avoir été séché une nuit à 130°C sous vide. Le Lotader, qui possède plusieurs fonctions époxy par chaîne, est introduit au cours de la synthèse, à un taux correspondant à la moitié

des fonctions acide présentes dans le milieu au moment de l'introduction, de façon à éviter une prise en masse dans le réacteur si les fonctions époxy réagissent rapidement.

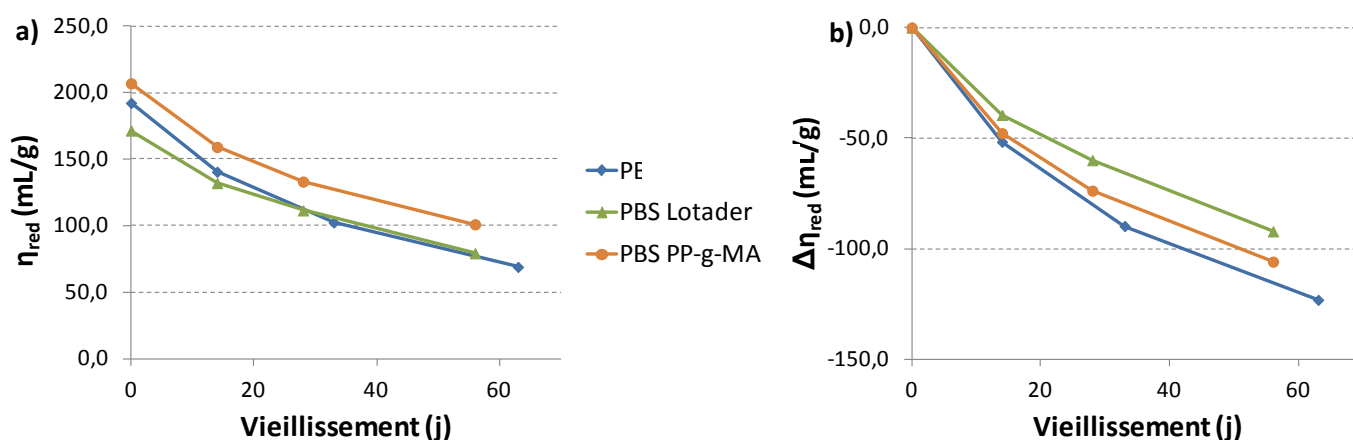


**Figure 27** Observations MEB des mélanges mis en œuvre en réacteur de synthèse a) PBS modifié avec le PP-g-MA b) PBS modifié avec le Lotader AX 8840

Les observations microscopiques présentées sur la Figure 27 permettent de montrer que la mise en œuvre des polymères réalisée sur réacteur de synthèse ne permet pas non plus de faire réagir les fonctions réactives des polyoléfines avec les fins de chaînes du PBS. En effet, les nodules de polyoléfines peuvent atteindre des tailles de 20µm et dans le cas du PP-g-MA on constate des amas de nodules au sein du PBS, confirmant la mauvaise compatibilité des deux polymères ainsi qu'une hétérogénéité du mélange.

### c. Dégradation hydrolytique

Le suivi du vieillissement à 40°C, 100% d'humidité a tout de même été réalisé sur ces polymères, conduisant à l'évolution de la viscosité réduite présenté sur la Figure 28.



**Figure 28** Evolution de la viscosité réduite en fonction du vieillissement à 40°C, 100% HR



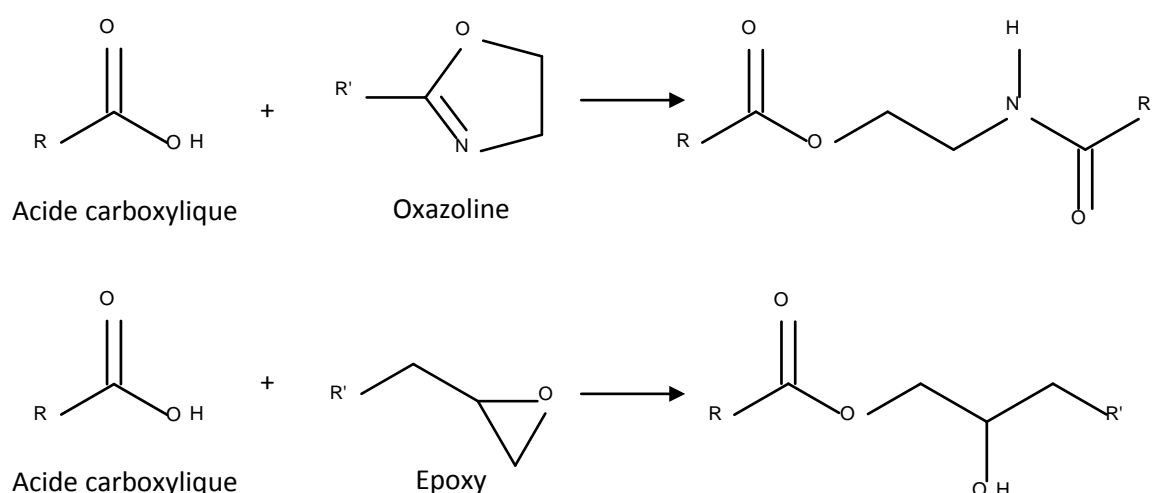
L'incorporation des polyoléfines dans le PBS permet de diminuer légèrement la vitesse de dégradation hydrolytique. Cependant, la mauvaise compatibilité des mélanges synthétisés ne permet pas d'envisager une utilisation concrète de ces polymères.

### 3. Conclusion

La synthèse de copolymères visant à limiter l'hydrolyse du PBS a permis de trouver des solutions efficaces. Dans le cas des copolymères à chaîne alkyle latérale, le Pripol 1009 incorporé à 10% molaires dans la chaîne permet de limiter significativement la dégradation. Pour le néopentylglycol et le 1,2-octanediol, l'hydrophobie apportée ne compense pas la perte de cristallinité engendrée par l'incorporation de ces motifs. Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'importance du taux de cristallinité sur la dégradation hydrolytique. La synthèse de copolymères possédant un motif téréphtalique a montré que la présence du cycle aromatique ne limitait pas directement la dégradation hydrolytique, mais la synthèse à partir de l'acide téréphtalique conduit à un matériau possédant très peu de fins de chaînes acide. L'hydrolyse est alors significativement ralentie, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance des fins de chaînes acide dans un matériau. L'incorporation de PDMS dans le PBS a conduit au matériau qui présentait l'hydrophobie la plus importante par mesure de l'angle de contact avec une goutte d'eau mais sa dégradation hydrolytique a été significativement accélérée. Enfin, la synthèse de copolymères à blocs à base de polyoléfines visant à augmenter l'hydrophobie du PBS tout en conservant sa cristallinité n'a pas été fructueuse. En effet, les conditions de mises en œuvre n'ont pas permis les réactions avec les fins de chaînes du PBS qui auraient amélioré la compatibilité des mélanges.

### III. Blocage des fins de chaînes acide

Comme le montrait l'étude bibliographique du chapitre 1, la présence de fins de chaînes acide dans le polymère peut avoir une action autocatalytique sur la dégradation hydrolytique des fonctions ester [22-24], et l'objectif de ce chapitre est de tenter de neutraliser ces fins de chaînes acide. De nombreux auteurs utilisent des allongeurs de chaînes pour réagir avec les fins de chaînes d'un polyester dans l'optique d'augmenter sa masse molaire, et réalisent indirectement un blocage des fins de chaînes. Une grande variété d'allongeurs de chaîne a été étudiée, et parmi ceux qui réagissent avec les fins de chaînes acide les plus couramment utilisés sont les oxazolines [25-29] et les époxy [30-34], dont les réactions mises en jeu sont décrites sur la Figure 29. Orr *et al.* [35] ont décrit les vitesses de réaction de couplage entre un acide carboxylique et une oxazoline ou un époxy en s'intéressant au taux de conversion à 2 minutes lors d'un mélange de polystyrènes fonctionnels à 180°C. Le taux de conversion du couple acide carboxylique-oxazoline est de 2,1% alors que le couple acide carboxylique-époxy atteint 9%.



**Figure 29** Réaction chimique entre un acide carboxylique et une oxazoline ou un époxy

Les oxazolines réagissent avec les fonctions acide carboxylique et sont inertes vis-à-vis des fonctions hydroxyle [36] alors que les fonctions époxy réagissent à la fois avec les groupes hydroxyle et acide carboxylique, même si cette dernière réaction est la plus rapide. Les paramètres expérimentaux utilisés pour ces réactions chimiques sont importants, et notamment la température de mélange et le ratio oxazoline ou époxy / acide carboxylique. Dans le cas du PLA, la réaction optimale avec la bisoxazoline a été atteinte pour une température de 200°C et un ratio molaire 1,2 : 1,0 de fonctions



Oxazoline : COOH [37]. A une température plus faible, les réactions de couplage sont insuffisantes et à de plus hautes températures, des réactions de dégradation ont lieu. Une température de 200°C engendre déjà une dégradation importante dans le cas du PBS et ne peut pas être utilisée.

L'utilisation de diépoxy a principalement été mise en œuvre avec du PET et du PBT et fait donc intervenir des températures de réaction importantes de l'ordre de 280°C et 250°C. Ces températures sont trop importantes dans le cas du PBS et les essais seront réalisés dans un premier temps à 180°C. Cependant, Al-Itry *et al.* [30] ont mis en évidence l'utilisation d'un composé multifonctionnel appelé Joncryl ADR 4368 (BASF), possédant environ 9 fonctions époxy par mole, ayant une réactivité importante, même à 180°C.

Les études réalisées dans ce chapitre mettent en œuvre des composés possédant des fonctions époxy, pour leur réactivité plus importante que les oxazolines.

## 1. Utilisation d'un monoépoxy

Plusieurs stratégies sont envisageables dans cette optique de blocage de fins de chaînes acide. Tout d'abord, l'utilisation d'un monoépoxy devrait agir en tant qu'agent bloquant sans changer la longueur des chaînes du PBS. Afin que cette modification soit optimale en termes de cinétique de réaction mais aussi n'engendre pas une étape supplémentaire de process, l'introduction du monoépoxy a été réalisée en fin de synthèse, directement dans le réacteur. Le monoépoxy choisi, le 1,2-époxy-cyclododécane présenté sur la Figure 30, possède une température d'ébullition de 274-276°C.

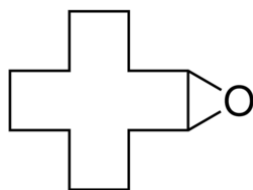


Figure 30 1,2-Epoxy-cyclododécane

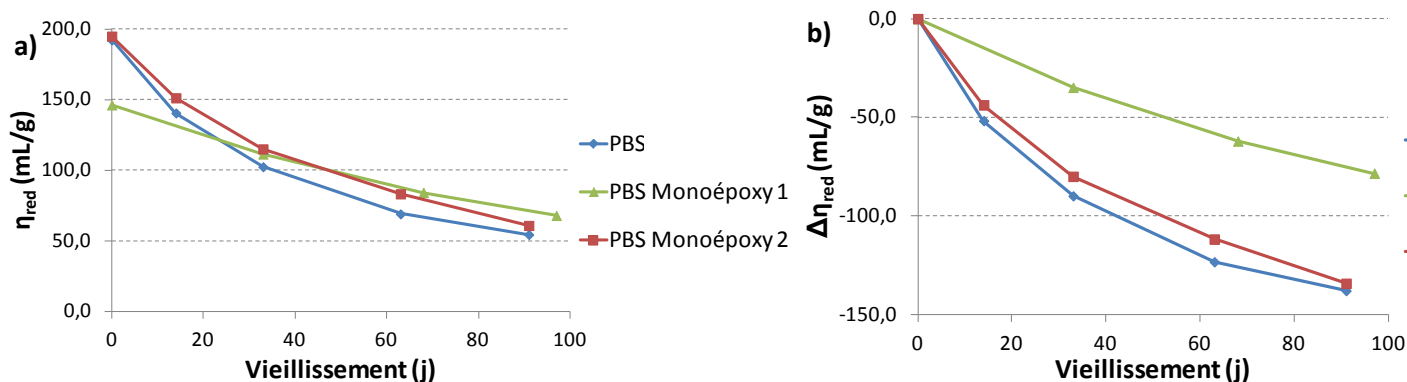
Deux synthèses différentes ont été réalisées. La première, qui sera appelée PBS Monoépoxy 1, correspond à l'introduction du monoépoxy en fin de synthèse puis réaction pendant 15 minutes avec le PBS sans remettre le réacteur sous vide. La seconde, appelée PBS Monoépoxy 2, correspond également à l'introduction du monoépoxy en fin de synthèse puis à la remise sous vide du réacteur après 2 minutes permettant la réaction avec le monoépoxy mais aussi de laisser la polycondensation continuer afin d'atteindre le couple d'agitation de fin de synthèse souhaité.

Les polymères ont été caractérisés par leur masse molaire et le dosage des fins de chaînes acide. Le premier cas de réaction avec le monoépoxy conduit à un polymère de masse molaire plus faible qu'un PBS Classique, à cause de la dégradation survenue lorsque le réacteur n'était pas sous vide, alors que dans le deuxième cas, la viscosité réduite obtenue est identique (Tableau 13). Cependant, le blocage des fonctions acide par le monoépoxy a été plus efficace dans le premier cas puisque l'acidité a été réduite significativement, alors que dans le deuxième cas, l'acidité est plus proche du PBS Classique, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que du monoépoxy a été entraîné dans le système de vide.

**Tableau 13** Caractérisation des PBS bloqués avec le monoépoxy

	Viscosité réduite (mL/g)	Acidité (µeq/g)
PBS	192	101
PBS Monoépoxy 1 Introduit à la fin et non remis sous vide	146	69
PBS Monoépoxy 2 Introduit à la fin et remis sous vide	195	84

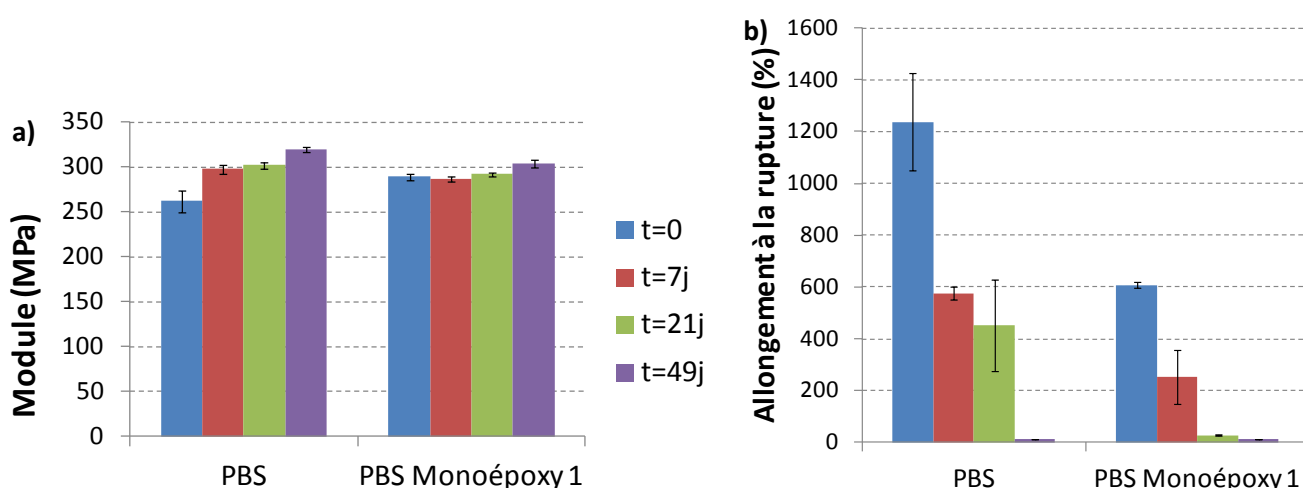
La dégradation hydrolytique a été suivie à 40°C, 100% HR par l'évolution de la viscosité réduite. La Figure 31 montre que, dans le cas du PBS Monoépoxy 1, la cinétique de dégradation est significativement diminuée puisque la variation de la pente est plus lente. Ce n'est pas le cas avec le PBS Monoépoxy 2. Le blocage des fins de chaînes acide dans le second cas est insuffisant.



**Figure 31** Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des PBS bloqués avec le monoépoxy à 40°C, 100% HR

Concernant les propriétés mécaniques, comme dans l'étude des copolymères statistiques, la dégradation hydrolytique n'entraîne pas de modification significative du module mais diminue

considérablement l'allongement à la rupture. L'allongement à la rupture du PBS bloqué avec le monoépoxy est déjà assez faible au départ par rapport à la référence (Figure 32) car les chaînes de PBS ont été dégradées dans le réacteur lors de l'ajout du monoépoxy, conduisant à une masse molaire plus faible. Ainsi, la viscosité réduite initiale est proche de la valeur à partir de laquelle l'allongement à la rupture devient très faible ( $\eta_{\text{red critique}} \approx 130\text{-}140 \text{ mL/g}$ ) (cf. Figure 19 du chapitre 2). Il est alors difficile de conclure quant à l'efficacité du blocage avec un monoépoxy puisque celui-ci diminue les propriétés initiales lorsqu'il est efficace.



**Figure 32** Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour le PBS Monoépoxy 1 à 40°C, 100% HR a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

## 2. Utilisation de bloqueurs de chaînes multifonctionnels

Il est également possible d'envisager d'utiliser des époxy multifonctionnels, qui permettraient de pallier le problème de coupures de chaînes observé avec le monoépoxy. Différents polyépoxy ainsi que différentes méthodes de mises en œuvre ont été employées.

### a. Mise en œuvre des matériaux

#### i. Utilisation du Joncryl en extrudeuse

Le Joncryl ADR 4368 (BASF) est un composé époxy multifonctionnel, de fonctionnalité  $f \approx 9$  et de faible masse molaire  $M_n < 3000 \text{ g/mol}$  [30, 38]. Grâce à sa forme solide et sa réactivité importante vis-à-vis des fonctions acide, il peut facilement être utilisé en extrudeuse à partir de 180°C [30]. La multifonctionnalité élevée de ce composé peut être problématique dans la mesure où elle peut conduire à une structure complexe, branchée voire gélifiée, du polymère final.

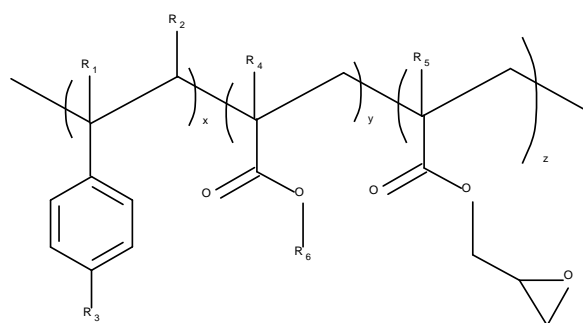
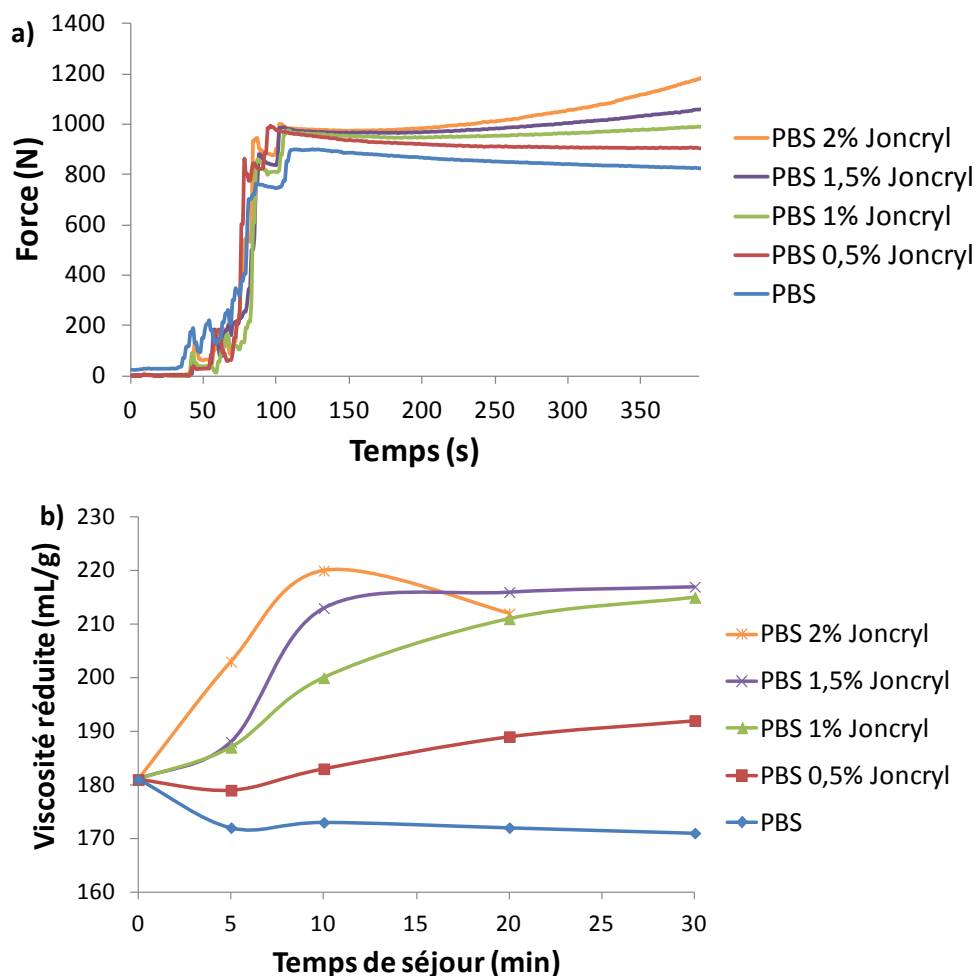


Figure 33 Structure chimique du Joncryl ADR 4368

Tableau 14 Propriétés physiques du Joncryl ADR 4368

	Fournisseur	Forme physique à 25°C	Tg (°C)	Fonctionnalité	Equivalent époxy (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)
Joncryl ADR 4368	BASF	Solide	54	9	285	6800

Le Joncryl a été introduit avec le PBS (séché à 80°C sous vide une nuit) à t =0 dans la mini-extrudeuse à 180°C, avec une vitesse de vis de 100 rpm sous flux d'azote. Différents taux de Joncryl compris entre 0,5 et 2% massiques ont été testés et les évolutions de la force et de la viscosité réduite en fonction du temps de séjour dans la mini-extrudeuse ont été suivies. La force, liée au couple d'agitation du moteur, reflète la viscosité du milieu réactionnel et donc l'avancement de la réaction avec le Joncryl. Comme le montre la Figure 34, le Joncryl réagit rapidement avec le PBS dès 1% pour augmenter la viscosité réduite par allongement de chaînes et/ou branchements. Cependant, la formation de gels a été observée dans les solutions préparées à partir des échantillons contenant 1,5 et 2% de Joncryl.



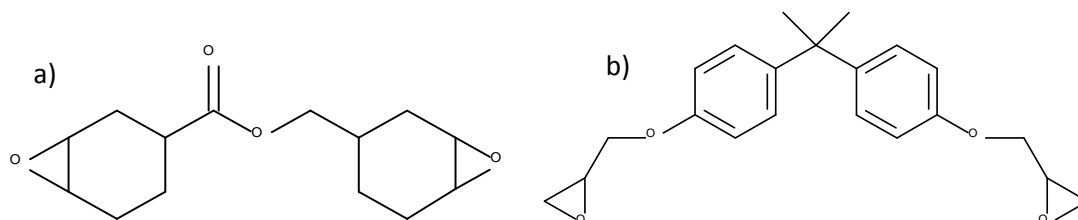
**Figure 34** Evolution a) de la force mesurée en micro-extrudeuse et b) de la viscosité réduite en fonction du temps de séjour en extrudeuse pour le PBS en présence de différents taux de Joncryl – Les pourcentages sont des pourcentages massiques (T = 180°C)

Compte tenu de ces résultats, le mélange PBS 1% Joncryl, correspondant à un mélange PBS / Joncryl 99 / 1 en proportions massiques, après 20 minutes de réaction à 180°C en extrudeuse a été retenu pour la suite de l'étude. Les caractérisations ainsi que l'étude de vieillissement à 40°C, 100% HR, présentées en 2. et 3., ont ainsi été réalisées sur ce mélange.

### ii. Utilisation de diépoxy en réacteur de synthèse

Des essais préliminaires ont été réalisés en extrudeuse à 180°C avec les diépoxy 3,4-époxy cyclohexylmethyl-3,4-époxy cyclohexyl carboxylate (ECY) et diglycidylether du bisphénol A (DGEBA) présentés sur la Figure 35 ainsi qu'avec la 1,3-phénylène bisoxazoline mais leur réactivité n'est pas assez importante à cette température et aucune augmentation de masse molaire n'a pu être observée par suivi de la force enregistrée sur la mini-extrudeuse et de la viscosité réduite. Afin de ne pas dégrader le PBS en augmentant la température de l'extrudeuse, il a été décidé de réaliser

des essais avec les diépoxy directement en réacteur, à 230°C, en ajoutant les diépoxy en cours de synthèse. Les essais ont été réalisés uniquement avec les diépoxy (ECY et DGEBA) car leur forme liquide à température ambiante facilite l'introduction dans le réacteur.

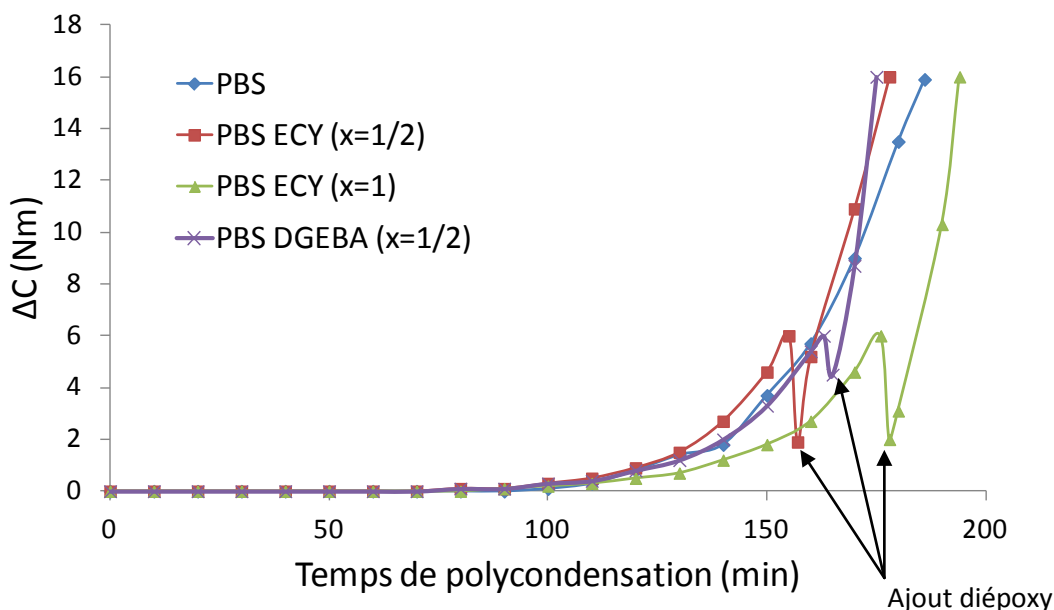


**Figure 35** Diépoxy utilisés en réacteur a) 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexyl carboxylate (ECY) b) Diglycidylether du bisphénol A (DGEBA)

**Tableau 15** Propriétés physiques des diépoxy ECY et DGEBA

	Fournisseur / Référence	Tf (°C)	Téb (°C)	M (g/mol)
ECY	DOW / Cyracure Resin UVR 6105	-37	363 (760 mmHg)	252
DGEBA	DOW / DER 332 Epoxy Resin	40-44	210 (1 mmHg)	340

Le taux de chaque diépoxy a été déterminé en fonction du taux de fonctions acide présent dans le PBS au moment de l'introduction dans le réacteur, réalisée à  $\Delta C = 6$  Nm. Dans le cas de l'ECY, deux taux différents ont été testés, de façon à avoir un ratio époxy : acide égal à  $\frac{1}{2} : 1$  et  $1 : 1$ . Dans le cas de la DGEBA, seul le ratio  $\frac{1}{2} : 1$  a été testé. Les polymères formés seront nommés PBS ECY ( $x = \frac{1}{2}$  ou 1) ou PBS DGEBA ( $x = \frac{1}{2}$ ). Les diépoxy ont été chauffés pendant 25 à 30 minutes à 100°C avant leur introduction dans le réacteur de synthèse afin de réduire la viscosité. Après l'introduction, le système a été remis sous vide pour éviter la dégradation du polymère. Il se produit alors la réaction d'allongement de chaînes avec le diépoxy, tout en poursuivant la réaction de polycondensation. Les courbes d'évolution du couple d'agitation présentées sur la Figure 36 montrent une augmentation du couple plus rapide après introduction des diépoxy que pour un PBS classique, ce qui traduit l'efficacité de la réaction. La phase de coulée a débuté lorsque la variation de couple atteint 16 Nm, comme dans le cas d'un PBS classique, mais la réaction d'allongement de chaîne peut se poursuivre lors de cette phase, particulièrement dans le cas du PBS ECY ( $x = 1$ ). Il apparaissait clairement que le PBS sorti du réacteur en fin de coulée était plus visqueux qu'au début. Cela a nécessité une étape d'homogénéisation expliquée plus loin afin de tenter de « lisser » les propriétés.



**Figure 36** Evolution du couple d'agitation en fonction du temps de polycondensation pour les PBS modifiés avec les diépoxy ECY ( $x= \frac{1}{2}$  et 1) et DGEBA ( $x= \frac{1}{2}$ )

### b. Caractérisations

Plusieurs caractérisations des matériaux formés ont été envisagées afin d'évaluer les réactions chimiques ayant pu avoir lieu mais aussi de connaître plus précisément la structure des chaînes de polymère, qui peuvent être linéaires ou branchées dans ces cas précis. En effet, lors de la réaction chimique entre les fonctions époxy et acide, une fonction alcool est créée, pouvant à son tour transréagir ou réagir avec une fonction acide et conduire à des branchements. Afin d'homogénéiser les polymères synthétisés dans le réacteur de synthèse, une étape d'extrusion de 2 minutes à 130°C sous azote avec une vitesse de vis de 100 rpm a été réalisée sur la mini-extrudeuse.

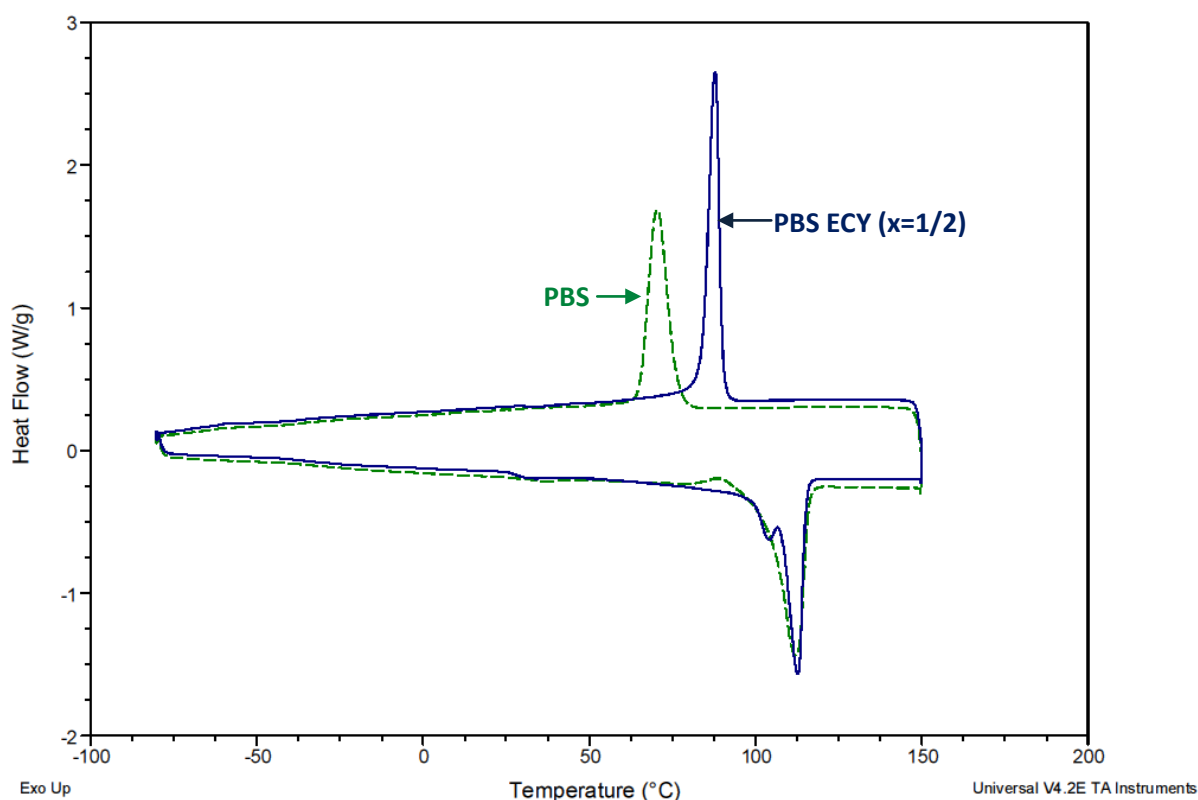
#### ❖ Analyses DSC

Les polymères ayant réagi avec les polyépoxy ont été analysés par DSC. Le PBS de référence utilisé a subi un cycle d'extrusion à 130°C de 10 minutes sous azote pour être comparable aux autres polymères. Le Tableau 16 récapitule les valeurs obtenues. Les taux de cristallinité mesurés lors des montées en température font apparaître une cristallinité plus importante dans le cas des polymères modifiés que pour un PBS classique. Une différence très importante est enregistrée pour la température de cristallisation lors de la descente en température qui est augmentée de 18 ou 19°C par rapport au PBS classique. Le profil des pics de fusion fait apparaître la présence de 2 pics dans

tous les cas et la disparition de l'exotherme à 89°C, montrant la présence de cristaux moins parfaits du PBS, probablement lié à la présence des diépoxy dans la chaîne qui agissent comme des irrégularités.

**Tableau 16** Récapitulatif des données obtenues en DSC pour les PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA et le Joncryl

	1 <sup>ère</sup> montée				2 <sup>ème</sup> montée				Descente		
	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc (%)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Xc (%)
PBS	-33	112	62	30	-35	112	59	28	70	60	29
PBS ECY (x=1/2)	-35	113	71	34	-34	112	68	32	88	61	29
PBS ECY (x=1)	-34	111	69	33	-34	111	69	33	89	54	26
PBS DGEBA (x=1/2)	-35	112	64	30	-34	111	69	33	88	64	30
PBS 1% Joncryl	-35	113	63	30	-34	112	65	31	89	57	27



**Figure 37** Profil des courbes obtenues en DSC pour le PBS et le PBS modifié avec l'ECY (x = ½) 1<sup>ère</sup> montée et descente en température



❖ Viscosité réduite, dosage des fonctions acides et masses molaires

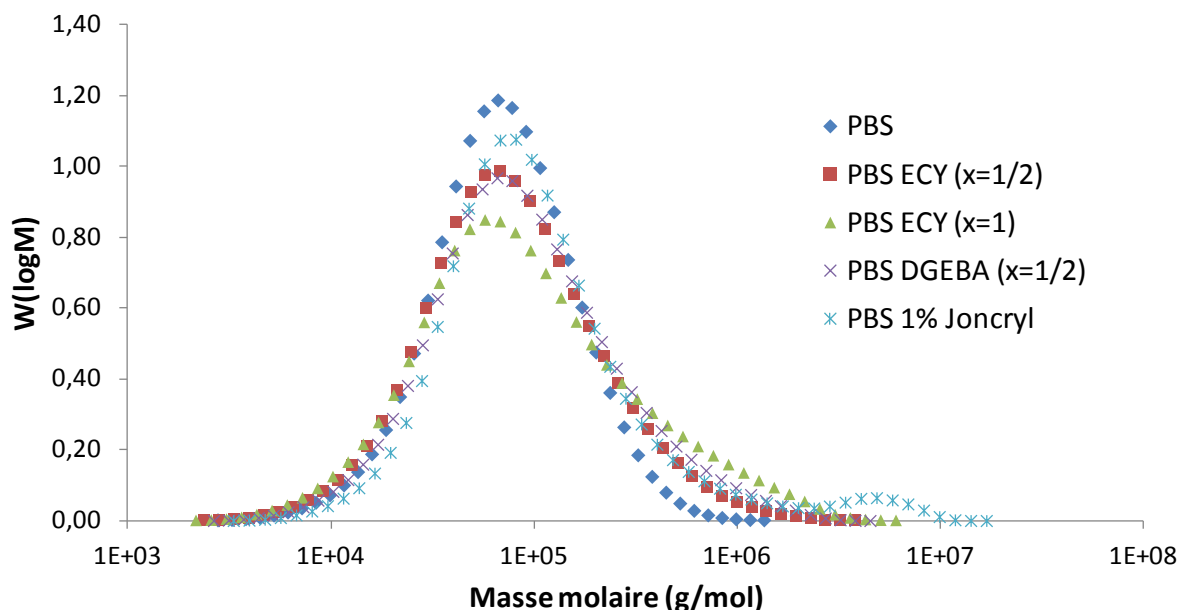
La mesure de viscosité en solution ainsi que le dosage des fins de chaînes acide des polymères formés ont mis en évidence les allongements de chaîne du PBS. Le blocage des fins de chaînes acide se traduit par une diminution des fonctions acide. Comme le montre le Tableau 17, dans le cas du polymère ayant réagi avec l'ECY dans la proportion  $x = \frac{1}{2}$ , la viscosité réduite est comparable à celle d'un PBS classique et l'acidité diminue. Pour les trois autres polymères modifiés, une augmentation importante de la viscosité réduite ainsi qu'une diminution des fonctions acide sont observées, permettant également de mettre en évidence la réaction chimique entre les fonctions époxy et les fins de chaînes acide du PBS. Ce phénomène est particulièrement important dans le cas du PBS ayant réagi avec l'ECY dans la proportion  $x = 1$ , qui semble très réactif à 230°C.

**Tableau 17** Caractérisation de la viscosité réduite, de l'acidité et des masses molaires des PBS allongés avec l'ECY, la DGEBA ou le Joncryl

Echantillon	Viscosité réduite (mL/g)	Acidité ( $\mu\text{eq/g}$ )	Mn <sup>a</sup> (g/mol)	Mw <sup>a</sup> (g/mol)	Ip
PBS	192	109	50150	95300	1,90
PBS ECY ( $x=1/2$ )	188	70	48700	131700	2,70
PBS ECY ( $x=1$ )	247	25	48300	202100	4,16
PBS DGEBA ( $x=1/2$ )	228	59	54100	159600	2,95
PBS 1% Joncryl	220	74	62900	312550	4,97

<sup>a</sup> PMMA standards

Les masses molaires des matériaux formés avec les polyépoxy ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans l'HFIP avec des résultats exprimés en équivalents PMMA. La Figure 38 présente l'allure des courbes obtenues pour les différents matériaux. Les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 17.



**Figure 38** Courbes CES des PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA et le Joncryl dans l'HFIP (eq PMMA, détecteur RI)

Les résultats montrent que le PBS possède un indice de polydispersité ( $I_p$ ) proche de 2, qui correspond à une valeur classique pour un polymère issu de polycondensation. Pour tous les autres matériaux, on constate une augmentation importante de la masse molaire  $M_w$ , et par conséquent de l' $I_p$ , traduisant des allongements de chaînes et/ou des branchements. Dans le cas du PBS Ecy ( $x=1/2$ ) et du PBS DGEBA ( $x=1/2$ ), la distribution de masse molaire reste monomodale mais présente une traînée du pic aux masses molaires plus élevées, pouvant traduire la présence d'allongements de chaînes ou de branchements. En ce qui concerne le PBS Ecy ( $x=1$ ), la distribution de masses molaires est multimodale, avec un pic bien défini correspondant au PBS et une augmentation importante du pic aux masses molaires élevées, montrant de nombreux allongements de chaînes et/ou de branchements. Dans le cas du PBS 1% Joncryl, on observe le même phénomène avec un pic vers des masses molaires encore plus élevées.

#### ❖ Rhéologie plan/plan

Pour tenter de préciser la structure des polymères, une étude rhéologique sur les polymères fondus a été menée. Les essais ont été réalisés sous air entre 100 et 0,02 rad/s, à 130°C, à une déformation permettant de rester dans le domaine linéaire (entre 1 et 10%), avec des plateaux de 25 mm de diamètre et une géométrie plan/plan.

L'analyse du module élastique  $G'$  présenté sur la Figure 39 a) montre une augmentation de  $G'$  aux basses fréquences pour tous les polymères modifiés par rapport au PBS classique. Cette observation

traduit la présence d'enchevêtrements plus importants dans les polymères modifiés que dans le PBS classique. La décroissance des modules  $G'$  est plus progressive pour les PBS modifiés, correspondant à une transition plus large, signe d'un élargissement du spectre des temps de relaxation et de l'élargissement de la distribution des masses molaires [39], comme cela avait été observé précédemment sur les analyses CES. L'ordre d'augmentation du module élastique à basse fréquence suit celui observé précédemment avec la mesure de viscosité réduite en solution.

La viscosité complexe, présentée sur la Figure 39 b), montre la présence d'un plateau newtonien aux basses fréquences dans le cas du PBS classique et du PBS ayant réagi avec l'ECY en proportions  $x = 1/2$ . Une augmentation de la viscosité complexe est observée pour tous les matériaux ayant réagi avec les allongeurs de chaîne par rapport au PBS classique, traduisant le caractère rhéofluidifiant plus important que pour le PBS. Concernant les PBS modifiés avec l'ECY ( $x=1$ ), la DGEBA et le Joncryl, il n'y a pas de plateau observé aux fréquences de travail, il faudrait se déplacer aux plus basses fréquences pour les observer. Ce déplacement du plateau vers les basses fréquences traduit la présence de chaînes allongées et/ou branchées dans les polymères. Comme dans le cas du module élastique, l'ordre d'augmentation de la viscosité réduite aux basses fréquences suit celui observé avec la mesure de viscosité réduite en solution. La viscosité  $\eta_0$  est reliée à la masse molaire moyenne en masse  $M_w$  par la relation donnée par l'équation (8). Mis à part le PBS 1% Joncryl, l'évolution de  $\eta_0$  suit l'évolution de  $M_w$ . Le PBS 1% Joncryl possède une structure qui ne suit pas l'équation (8), qui peut être expliqué par la présence de branchements multiples, structure hyperbranchée, voire de nanoobjets tels que des gels, qui ne seraient pas visibles à l'œil nu après dissolution dans un solvant.

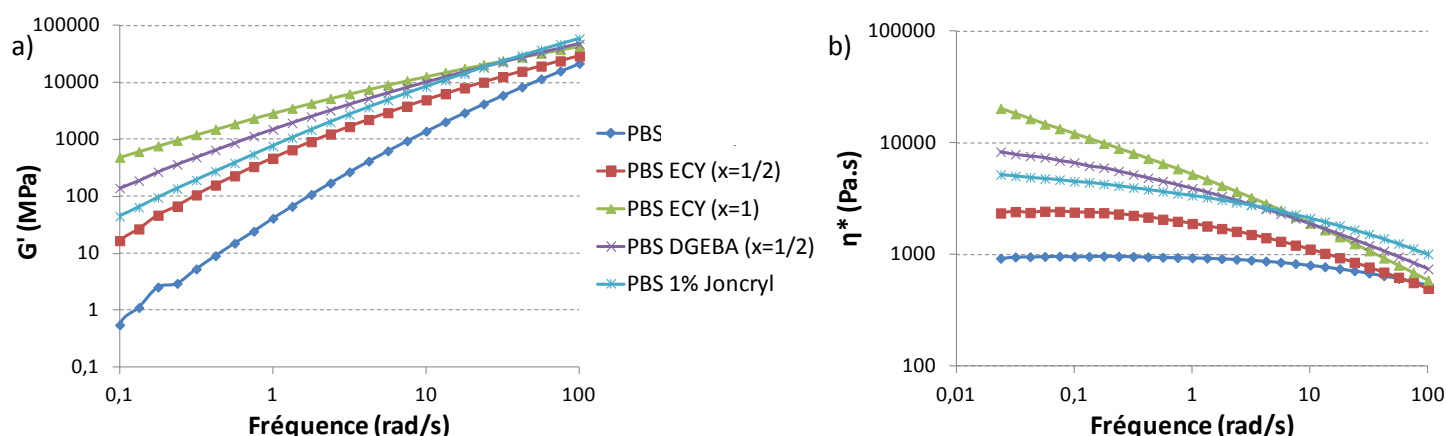


Figure 39 a) Module élastique  $G'$  et b) viscosité complexe  $\eta^*$  du PBS et des PBS modifiés avec l'ECY, la DGEBA ou le Joncryl

$$\eta_0 = K \times M^{3,4} \tag{8}$$

Les spectres de relaxation en masse ont été tracés afin de mettre en évidence l’effet des agents allongeurs de chaînes sur le comportement viscoélastique des matériaux. L’équation (8) permet de tracer la courbe  $H(\lambda)$  en fonction  $\lambda$ , par l’intermédiaire des modules  $G'$  et  $G''$  [30].

$$G^*(w, \lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)iw\lambda}{\lambda(1+ iw\lambda)} d\lambda \tag{9}$$

Où  $w$  est la fréquence en rad/s et  $\lambda$  le temps de relaxation en s.

L’analyse des temps de relaxation (Figure 40) a confirmé les différentes conclusions établies précédemment. Dans le cas du PBS, un seul pic est observé sur le spectre de relaxation pour ce polymère linéaire. Le PBS ayant réagi avec l’ECY en proportions  $x = \frac{1}{2}$  présente également un seul pic de relaxation mais à un temps plus élevé que celui d’un PBS classique, traduisant la présence de chaînes qui ont été allongées. Pour les trois autres polymères, le spectre des temps de relaxation s’élargit et plusieurs maxima sont observés, comme l’avait observé Wood-Adams dans le cas d’un PE branché [40]. Pour le PBS modifié avec la DGEBA, la distribution est bimodale. C’est également le cas avec le Joncryl et l’ECY en proportion  $x = 1$ . Ces observations sont le signe de la présence d’allongements de chaîne mais aussi de forte probabilité d’être en présence de branchements. Les valeurs élevées de temps de relaxation correspondent à la relaxation de chaînes longues et/ou branchées, alors que les temps courts reflètent la relaxation des chaînes courtes.

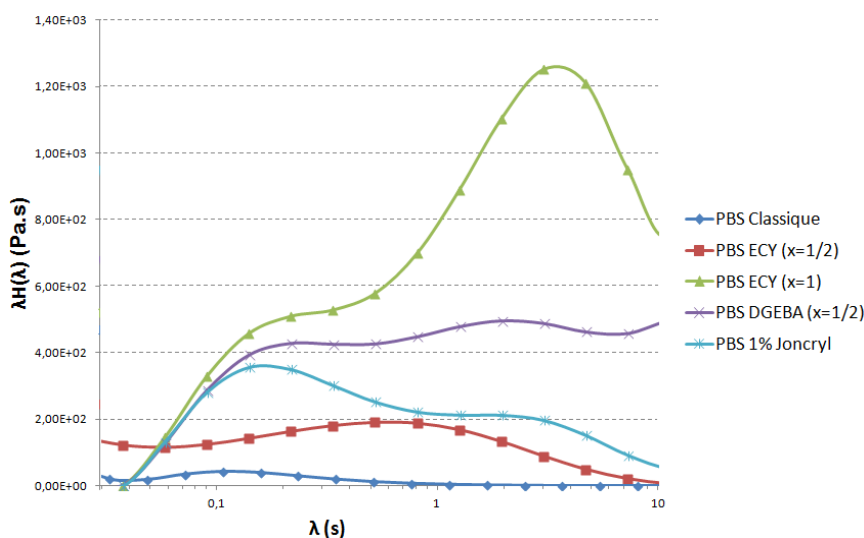
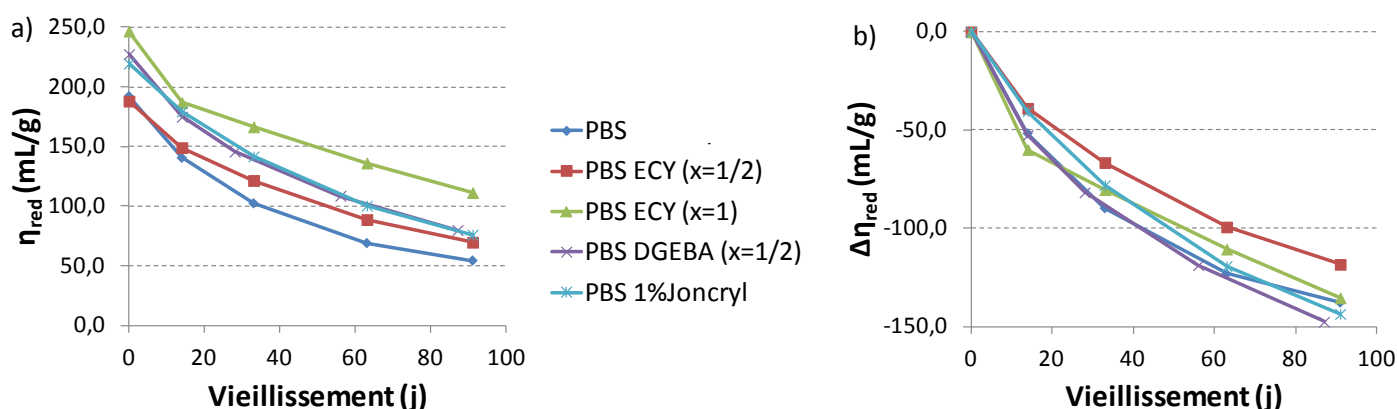


Figure 40 Spectres de relaxation du PBS classique et des PBS modifiés

### c. Etude de la dégradation hydrolytique

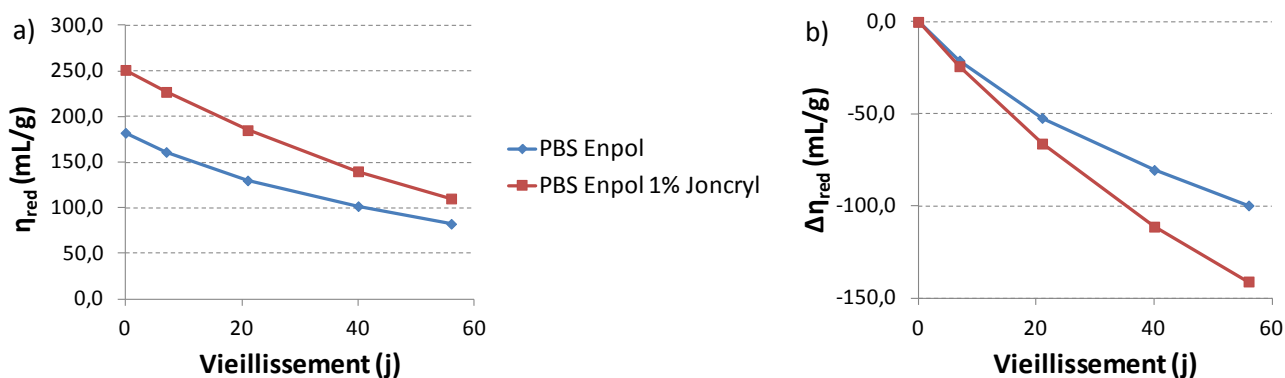
L'étude de la dégradation hydrolytique a été réalisée en suivant l'évolution de la viscosité réduite en fonction du temps sur des granulés, à 40°C et 100% HR. Les résultats, présentés sur la Figure 41, montrent peu d'amélioration de la stabilité du PBS après réaction avec les polyépoxy. Certes ces réactions permettent de diminuer le taux de fonctions acide terminales, mais l'effet attendu de diminution de la dégradation n'est pas observé. L'introduction des époxy dans la chaîne de PBS entraîne la création de fonctions alcool, pouvant contribuer à accentuer l'hydrophilie du polymère. Aussi, il se peut que des fonctions époxy n'aient pas réagi et restent libre dans le polymère, créant ainsi des sites hydrophiles. On remarque que pour un même diépoxy employé à deux taux différents comme c'est le cas pour le diépoxy ECY, la cinétique de dégradation est diminuée pour la proportion  $x = 1/2$  puis réaugmentée pour  $x = 1$ . L'introduction de polyépoxy dans le PBS pourrait créer des zones plus hydrophiles et plus sensibles à l'hydrolyse mais cela resterait à démontrer car la proportion d'époxy ajoutée est tout de même très faible.



**Figure 41** Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement des PBS allongés à 40°C, 100% HR

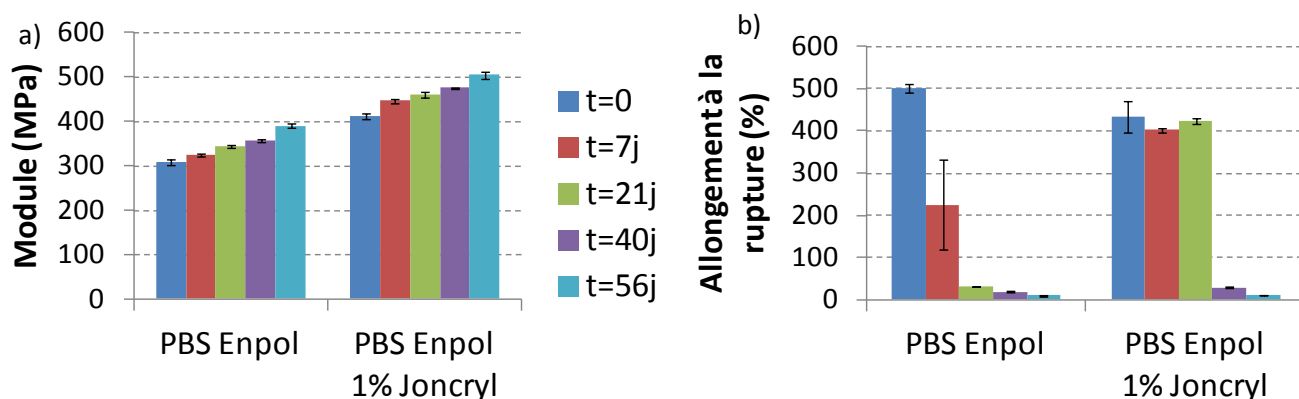
Afin d'étudier l'influence des allongeurs de chaînes sur l'évolution des propriétés mécaniques du PBS avec la dégradation hydrolytique, des essais de mise en œuvre sur extrudeuse à l'échelle pilote ont été réalisés. Etant donné les quantités de polymères nécessaires à l'extrusion sur Clextal, un PBS commercial a été utilisé : le PBS Enpol G4560J de Ire Chemical dont nous disposons en plus grande quantité. Le Joncryn a été choisi en tant qu'allongeur de chaîne pour mener cette étude en raison de sa forme solide qui le rend très facile d'utilisation. La dégradation hydrolytique à 40°C, 100% HR a été suivie en étudiant l'évolution de la viscosité réduite en solution (Figure 42) et des propriétés mécaniques en traction (Figure 43), en comparant le PBS commercial pur n'ayant subi que le procédé d'injection au PBS commercial extrudé avec le Joncryn puis injecté.

Concernant le suivi de la viscosité réduite en solution, on constate une diminution plus importante de la masse molaire dans le cas du PBS ayant réagi avec le Joncryl que le PBS seul, comme cela avait été observé pour l'échantillon mis en œuvre dans les mêmes proportions en micro-extrudeuse présenté précédemment.

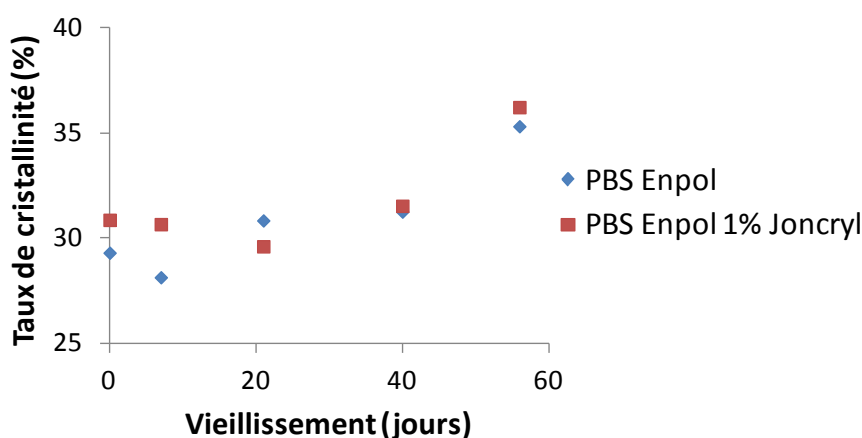


**Figure 42** Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR du PBS 1% Joncryl mis en œuvre sur la Clextal

Concernant les propriétés mécaniques initiales, le module d'Young du PBS ayant réagi avec le Joncryl est significativement augmenté, tout en conservant un bon allongement à la rupture. L'introduction de motifs méthacrylates présents dans le Joncryl et la création de branchements peuvent contribuer à une augmentation de la rigidité du PBS. Cependant, l'effet est important pour seulement 1% de Joncryl ajouté. Lors du suivi de l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement, on constate une légère augmentation du module d'Young, liée à une augmentation de la cristallinité (Figure 44). Le suivi de l'allongement à la rupture montre une conservation des propriétés plus longtemps que pour le PBS. Même si la dégradation hydrolytique est plus rapide, l'ajout de Joncryl augmente significativement la masse molaire initiale et s'éloigne donc de la masse molaire critique à partir de laquelle le PBS devient cassant (cf. Figure 19 chapitre 2).



**Figure 43** Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100% HR pour le PBS Joncryl mis en œuvre sur la Clextral a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture



**Figure 44** Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement à 40°C, 100 HR pour le PBS Enpol 4560J sans et avec 1% Joncryl

### 3. Conclusion

Le blocage des fins de chaînes acide par un monoépoxy a montré une amélioration de la stabilité face à l'hydrolyse chimique du PBS lorsqu'on a une diminution significative du nombre de fins de chaînes acide. Cependant, le blocage par un monoépoxy n'a pas permis de conserver de bonnes propriétés mécaniques suite à une dégradation du PBS lors de la réaction. Afin de compenser cette perte de propriétés mécaniques, un blocage des fins de chaînes acide a été envisagé par des époxy multifonctionnels, qui agiraient également en tant qu'allongeurs de chaînes. Les polymères synthétisés ont vu leur masse molaire augmenter et leur nombre de fins de chaînes acide diminuer. La dégradation hydrolytique n'a cependant pas été ralentie par cette méthode. Néanmoins, la masse molaire de départ des matériaux étant plus importante que celle du PBS, les propriétés mécaniques sont conservées plus longtemps.

#### IV. Conclusion du chapitre 3

Les modifications chimiques apportées au PBS dans le cadre de ce chapitre ont permis de mettre en évidence des solutions efficaces pour limiter la dégradation hydrolytique du PBS. Un tableau récapitulatif permet d'avoir une vue globale des différentes modifications apportées.

	$T_c$	Angle de contact	Module d'Young	Allongement à la rupture	Vitesse de dégradation	Conservation des propriétés mécaniques
PBS Néopentylglycol	↘	↗	↘	=	↗	=
PBS Octanediol	↘	↗	↘	=	=	=
PBS Pripol 1009	↘	↗	↘	=	↘	↗
PBS acide téréphtalique	↘	=	↘	=	↘	↗
PBS PBT	↘	=	↘	=	=	=
PBS PDMS	↘	↗	↘	=	↗	↘
PBS Monoépoxy	ND	ND	=	↘	↘	↘
PBS ECY ( $x=1/2$ )	↗	ND	ND	ND	↘	ND
PBS ECY ( $x=1$ )	↗	ND	ND	ND	=	ND
PBS DGEBA ( $x=1/2$ )	↗	ND	ND	ND	=	ND
PBS 1% Joncryl	↗	ND	↗	=	↗	↗

ND = Non déterminé



## Références bibliographiques

1. Ahn, B.D.; Kim, S.H.; Kim, Y.H.; Yang, J.S., *Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol*. J. Appl. Polym. Sci., 2001. **82**(11): p. 2808-2826.
2. Xu, J.; Guo, B.-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*  
*Plastics from Bacteria*, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388.
3. Nikolic, M.S.; Djonlagic, J., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s*. Polym. Degrad. Stab., 2001. **74**(2): p. 263-270.
4. Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Vachliotis, D.; Panayiotou, C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(2): p. 367-376.
5. Montaudo, G.; Rizzarelli, P., *Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters*. Polym. Degrad. Stab., 2000. **70**(2): p. 305-314.
6. Luo, S.; Li, F.; Yu, J., *The thermal, mechanical and viscoelastic properties of poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) copolyesters with high content of BT units*. J. Polym. Res., 2011. **18**(3): p. 393-400.
7. Kozłowska, A.; Gromadzki, D.; El Fray, M.; Stepanek, P., *Morphology evaluation of biodegradable copolyesters based on dimerized fatty acid studied by DSC, SAXS and WAXS*. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2008. **16**(6): p. 85-88.
8. Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.S.; Bikiaris, D.N., *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
9. Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*. 2002: Marcel Dekker.
10. Bastioli, C.; Guanella, I.; Romano, G., *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. Polym. Compos., 1990. **11**(1): p. 1-9.
11. Launay, A.; ThomINETTE, F.; Verdu, J., *Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study*. Polym. Degrad. Stab., 1999. **63**(3): p. 385-389.
12. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
13. Hosseini, S.S.; Taheri, S.; Zadhoush, A.; Mehrabani-Zeinabad, A., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 2007. **103**(4): p. 2304-2309.
14. Sammon, C.; Yarwood, J.; Everall, N., *A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols*. Polymer, 2000. **41**(7): p. 2521-2534.
15. Verdu, J.; Richaud, E., *Vieillessement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
16. Sheikhzadeh, M.; Ghaeli, I.; Pirzadeh, E.; Bateni, F., *The effect of hydrolytic and thermal degradation on mechanical properties of industrial polyester yarns*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **116**(4): p. 1929-1932.
17. Datye, K.V.; Palan, B.H., *Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters*. J. Appl. Polym. Sci., 1989. **38**(8): p. 1447-1468.
18. Brown, D.W.; Lowry, R.E.; Smith, L.E.; Science, C.f.M.S.P.; Division, S.; Archives, N., *Prediction of the long term stability of polyester-based recording media*. 1982: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Center for Materials Science, Polymer Science and Standards Division.

19. Tsuji, H.; Mizuno, A.; Ikada, Y., *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. **77**(7): p. 1452-1464.
20. Fayolle, B.; Verdu, J., *Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères.* Matériaux et techniques, 2000. **88**(11-12): p. 3-10.
21. Dann, J.R., *Forces involved in the adhesive process: I. Critical surface tensions of polymeric solids as determined with polar liquids.* J. Colloid Interface Sci., 1970. **32**(2): p. 302-320.
22. Bellenger, V.; Ganem, M.; Mortaigne, B.; Verdu, J., *Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters.* Polym. Degrad. Stab., 1995. **49**(1): p. 91-97.
23. Ravens, D.A.S.; Ward, I.M., *Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. Hydrolysis and esterification reactions in the solid phase.* Transactions of the Faraday Society, 1961. **57**: p. 150-159.
24. Bélan, F.; Bellenger, V.; Mortaigne, B., *Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends.* Polym. Degrad. Stab., 1997. **56**(1): p. 93-102.
25. Kylmä, J.; Tuominen, J.; Helminen, A.; Seppälä, J., *Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction.* Polymer, 2001. **42**(8): p. 3333-3343.
26. Tuominen, J.; Seppälä, J.V., *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Poly(ester-amide).* Macromolecules, 2000. **33**(10): p. 3530-3535.
27. Néry, L.; Lefebvre, H.; Fradet, A., *Chain Extension of Carboxy-Terminated Aliphatic Polyamides and Polyesters by Arylene and Pyridylene Bisoxazolines.* Macromol. Chem. Phys., 2004. **205**(4): p. 448-455.
28. Karayannidis, G.P.; Psalida, E.A., *Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline).* J. Appl. Polym. Sci., 2000. **77**(10): p. 2206-2211.
29. Huang, C.Q.; Luo, S.Y.; Xu, S.Y.; Zhao, J.B.; Jiang, S.L.; Yang, W.T., *Catalyzed chain extension of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate) with 2,2'-(1,4-phenylene)-bis(2-oxazoline).* J. Appl. Polym. Sci., 2010. **115**(3): p. 1555-1565.
30. Al-Itry, R.; Lamnawar, K.; Maazouz, A., *Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy.* Polym. Degrad. Stab., 2012. **97**(10): p. 1898-1914.
31. Haralabakopoulos, A.A.; Tsiourvas, D.; Paleos, C.M., *Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides.* J. Appl. Polym. Sci., 1999. **71**(13): p. 2121-2127.
32. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides. II.* J Polym. Sci. Pol. Chem, 1996. **34**(7): p. 1337-1342.
33. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P., *Chain extension of polyesters PET and PBT with N,N'-bis(glycidyl ester) pyromellitimides. I.* J Polym. Sci. Pol. Chem, 1995. **33**(10): p. 1705-1714.
34. Fenouillot, F.; Hedreul, C.; Forsythe, J.; Pascault, J.-P., *Reaction and miscibility of two diepoxides with poly(ethylene terephthalate).* J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(12): p. 1995-2003.
35. Orr, C.A.; Cernohous, J.J.; Guegan, P.; Hirao, A.; Jeon, H.K.; Macosko, C.W., *Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers.* Polymer, 2001. **42**(19): p. 8171-8178.
36. Po, R.; Abis, L.; Fiocca, L.; Mansani, R., *Synthesis and Characterization of Poly(ester-amide)s from Bis(2-oxazoline)s, Anhydrides, and Diols.* Macromolecules, 1995. **28**(17): p. 5699-5705.
37. Södergård, A.; Stolt, M., *Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid), in Poly(Lactic Acid).* 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 27-41.
38. Villalobos, M.; Awojulu, A.; Greeley, T.; Turco, G.; Deeter, G., *Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics.* Energy, 2006. **31**(15): p. 3227-3234.

39. Carrot, C.; Guillet, J., *Viscoélasticité linéaire des polymères fondus*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 1999. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3620).
40. Wood-Adams, P.; Costeux, S., *Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching*. *Macromolecules*, 2001. **34**(18): p. 6281-6290.