
Modifications du poly(butylène succinate) par voie mélange

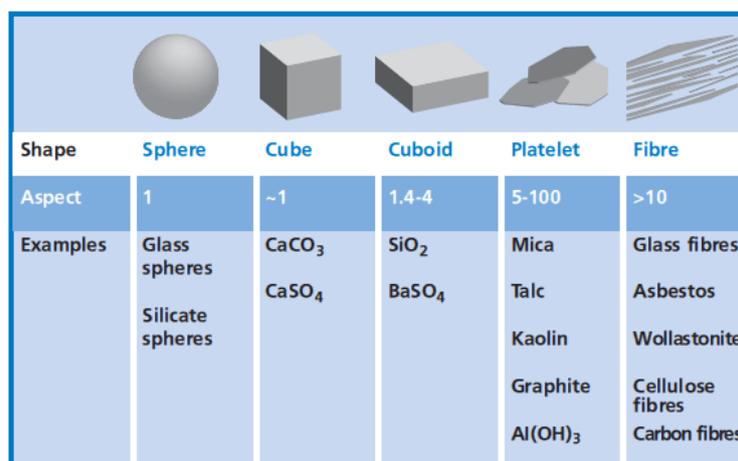
Sommaire

I.	Introduction.....	160
II.	Mélanges par incorporation de charges	161
1.	Matériaux étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	161
2.	Impact sur les propriétés thermiques	162
a.	Analyse thermogravimétrique.....	162
b.	Analyse calorimétrique différentielle à balayage.....	164
3.	Morphologie des mélanges avec charges	168
4.	Propriétés mécaniques en traction	171
5.	Propriétés thermomécaniques.....	172
6.	Dégradation hydrolytique	174
7.	Conclusion sur les mélanges PBS/CaCO ₃ et PBS/talc	176
III.	Mélanges de polyesters.....	177
1.	Matériaux utilisés	177
2.	Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire	177
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	177
b.	Influence du temps de mélange	178
c.	Analyse morphologique.....	181
d.	Propriétés thermomécaniques.....	185
e.	Propriétés mécaniques en traction	189
3.	Transfert à l'échelle pilote.....	192
a.	Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés	192
b.	Morphologie des mélanges après injection	193
c.	Propriétés mécaniques des mélanges.....	197
4.	Etude de la dégradation hydrolytique.....	200
a.	Tests de reprise en eau.....	200
b.	Evolution de la viscosité réduite	202
c.	Evolution des propriétés mécaniques en traction	203
5.	Conclusion	205
IV.	Conclusion du chapitre 4.....	206
	Références bibliographiques	207

I. Introduction

Les propriétés mécaniques du poly(butylène succinate) s'apparentent à celles des polyoléfines mais présentent néanmoins quelques lacunes. Le principal défaut de ce polyester est son module d'Young assez faible, de l'ordre de 600 MPa, qui confère un manque de rigidité aux matériaux. L'objectif de ce chapitre consiste alors à améliorer les propriétés mécaniques du PBS. Pour augmenter sa rigidité, deux stratégies ont été employées : l'incorporation de charges et le mélange de polymères.

L'incorporation de charges peut être une solution efficace, comme l'ont montré de nombreux auteurs [1-8]. Les charges couramment employées diffèrent suivant leur forme et donc leur facteur de forme (Figure 1). Le renforcement des propriétés mécaniques dépend considérablement de ces aspects. Le talc, qui se présente sous forme de plaquettes, est connu pour son caractère nucléant et rigidifiant. Cependant, d'une manière générale, il est difficile d'augmenter significativement le module d'un polymère tout en conservant un bon allongement à la rupture car l'interface polymère/charge est souvent faible. C'est pourquoi l'incorporation d'une charge ayant un effet moins renforçant, telle que le carbonate de calcium, peut parfois s'avérer intéressante pour augmenter modérément le module tout en conservant un bon allongement à la rupture. L'incorporation de charges dans le PBS peut également avoir un impact sur la dégradation hydrolytique du PBS, qui sera abordée dans ce chapitre.



Shape	Sphere	Cube	Cuboid	Platelet	Fibre
Aspect	1	~1	1.4-4	5-100	>10
Examples	Glass spheres Silicate spheres	CaCO ₃ CaSO ₄	SiO ₂ BaSO ₄	Mica Talc Kaolin Graphite Al(OH) ₃	Glass fibres Asbestos Wollastonite Cellulose fibres Carbon fibres

Figure 1 Forme et facteur de forme des charges employées couramment [6]

Les mélanges de polymères sont également très utilisés dans l'industrie et largement décrits dans la littérature dans le cadre de l'amélioration des propriétés mécaniques, dans la mesure où ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires à chaque constituant du mélange. Nous nous

sommes intéressés aux mélanges de polyesters, en particulier les mélanges avec le poly(acide lactique) (PLA) et le poly(butylène téréphtalate) (PBT), plus rigides que le PBS, car ils peuvent conduire à des réactions d'échanges qui vont modifier l'interface entre les deux polymères du mélange. Kotliar a récapitulé les réactions d'échanges qui peuvent avoir lieu au sein des polyesters et a mis en évidence trois mécanismes différents qui sont les réactions intermoléculaires d'alcoolyse et d'acidolyse, et la transestérification [7]. Les transréactions dans les mélanges polyester-polyester dépendent de la miscibilité des constituants mais aussi des conditions de mélange, en particulier la température, le temps de mélange, le rapport de viscosités et la présence de catalyseurs ou d'inhibiteurs [8-11]. Différentes études seront réalisées pour détecter la présence de ces réactions d'échanges et quantifier la modification des propriétés mécaniques et thermomécaniques avec l'ajout d'un polyester dans le PBS. Enfin, l'étude de la dégradation hydrolytique des mélanges permettra de mettre en évidence l'impact de l'ajout d'un second matériau.

II. Mélanges par incorporation de charges

1. Matériaux étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Cette partie s'est portée sur l'incorporation de deux charges différentes qui sont le carbonate de calcium et le talc dans le PBS. Une étude préliminaire, présentée en Annexe 3, a permis de réaliser des tests sur deux carbonates de calcium ainsi que trois talcs différents. Les carbonates de calcium, le Millicarb® et l'Hydrocarb®75T ont été fournis par la société OMYA, et les talcs, le Luzenac A3, le Steamic® OOS F et le Luzenac HAR T84 ont été fournis par la société IMERYS.

A l'issue de cette étude, le carbonate de calcium Hydrocarb 75T a été sélectionné. Il s'agit d'un carbonate de calcium naturel très fin, de grande pureté chimique et de grande blancheur. Il présente un caractère hydrophobe. Son action renforçante est modérée par rapport à celle du talc mais elle permet de conserver un bon allongement à la rupture, même à hauteur de 30% massiques.

La deuxième charge sélectionnée est le talc Luzenac HAR T84. Il permet d'accroître de façon importante le module des polymères mais entraîne une diminution de l'allongement à la rupture. Il présente un caractère hydrophobe ainsi qu'une forme très lamellaire, deux critères qui le rendent intéressant pour la suite de l'étude, visant à limiter la dégradation hydrolytique du PBS. Le caractère

lamellaire du talc peut également permettre de limiter la perméabilité du PBS en augmentant la tortuosité.

Les caractéristiques des deux charges sélectionnées sont présentées dans le Tableau 1. Le diamètre médian des particules est similaire pour les deux charges. Cependant la surface spécifique est 4 fois plus importante pour le talc que pour le carbonate de calcium.

Tableau 1 Caractéristiques des charges utilisées

Nom commercial	Carbonate de calcium	Talc
	Hydrocarb® 75T - OG	Luzenac HAR® T84
Blancheur CIE L*, a*, b*	97,5/0,3/2,2	91,0/-0,2/0,0
Diamètre médian des particules D50 (µm) (Sedigraph)	1,6	2,0
Surface spécifique B.E.T. (m ² /g)	5,5	19,5

Les composites ont été réalisés par incorporation des charges décrites précédemment dans un PBS synthétisé sur le réacteur de polymérisation dans les conditions décrites en Annexe 1, en utilisant 400 ppm de titane comme catalyseur. Les mélanges ont été mis en œuvre, après séchage du PBS et des charges à 80°C sous vide pendant 12h, sur une mini-extrudeuse bi-vis à 160°C pendant 10 minutes sous azote avec une vitesse de rotation de vis de 100 rpm et injectés sur une mini-presse X-Plore. Les taux de charge testés sont 1, 5, 10, 15 et 30% en masse.

2. Impact sur les propriétés thermiques

a. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air jusqu'à 580°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Ces analyses permettent de révéler le profil de dégradation des matériaux mais aussi de déterminer le taux de charge réel présent dans le composite, qui correspond à la masse finale restante, non dégradée.

Le profil des courbes obtenues (Figure 2) montre que la présence et le taux de charge ne modifient pas le profil de dégradation du PBS, quelle que soit la charge.

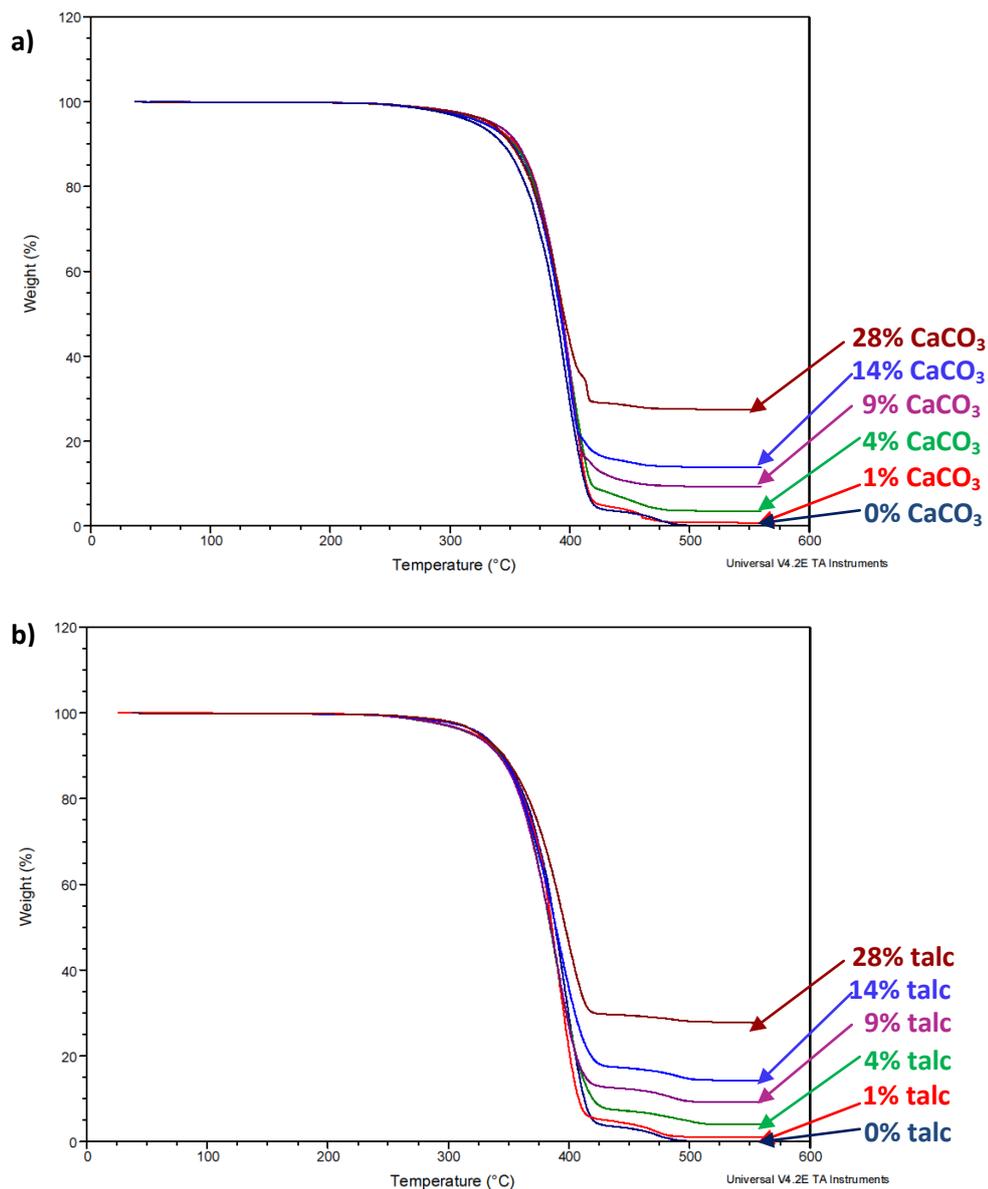


Figure 2 Profil des courbes obtenues en ATG sous air d'un PBS chargé avec a) CaCO_3 et b) talc (Les pourcentages indiqués sont les pourcentages massiques de charge)

Le Tableau 2 récapitule les taux de charge mesurés par ATG et montre que les deux types de formulations présentent des taux comparables qui permettront une comparaison des propriétés thermiques et mécaniques par la suite.

Tableau 2 Détermination des taux massiques de charges réels des mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc par ATG

% de charge théorique introduit	% de CaCO₃ réel	% de Talc réel
1	0,75	1,1
5	3,5	4,0
10	9,3	9,2
15	13,8	14,3
30	27,5	27,7

b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

Les propriétés thermiques obtenues en DSC du PBS chargé avec différents taux massiques de carbonate de calcium sont présentées sur la Figure 3 et récapitulées dans le Tableau 3. Les essais ont été réalisés entre -80 et 150°C à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min. La deuxième montée en température et la descente ont été considérées pour évaluer l'impact de la charge sur les propriétés thermiques en effaçant l'historique thermique des échantillons. D'après les résultats obtenus, l'ajout de carbonate de calcium dans le PBS ne modifie pas ses propriétés thermiques et ne joue pas le rôle d'agent nucléant. En effet, le taux de cristallinité ainsi que la température de cristallisation ne sont pas augmentés significativement. Ces observations sont en accord avec celles de Kowalewski et Galeski [12] qui ont démontré sur une étude de polypropylène PP chargé avec du carbonate que cette charge était un faible agent de nucléation, n'ayant pas d'effet significatif sur la cinétique de croissance des sphérolites.

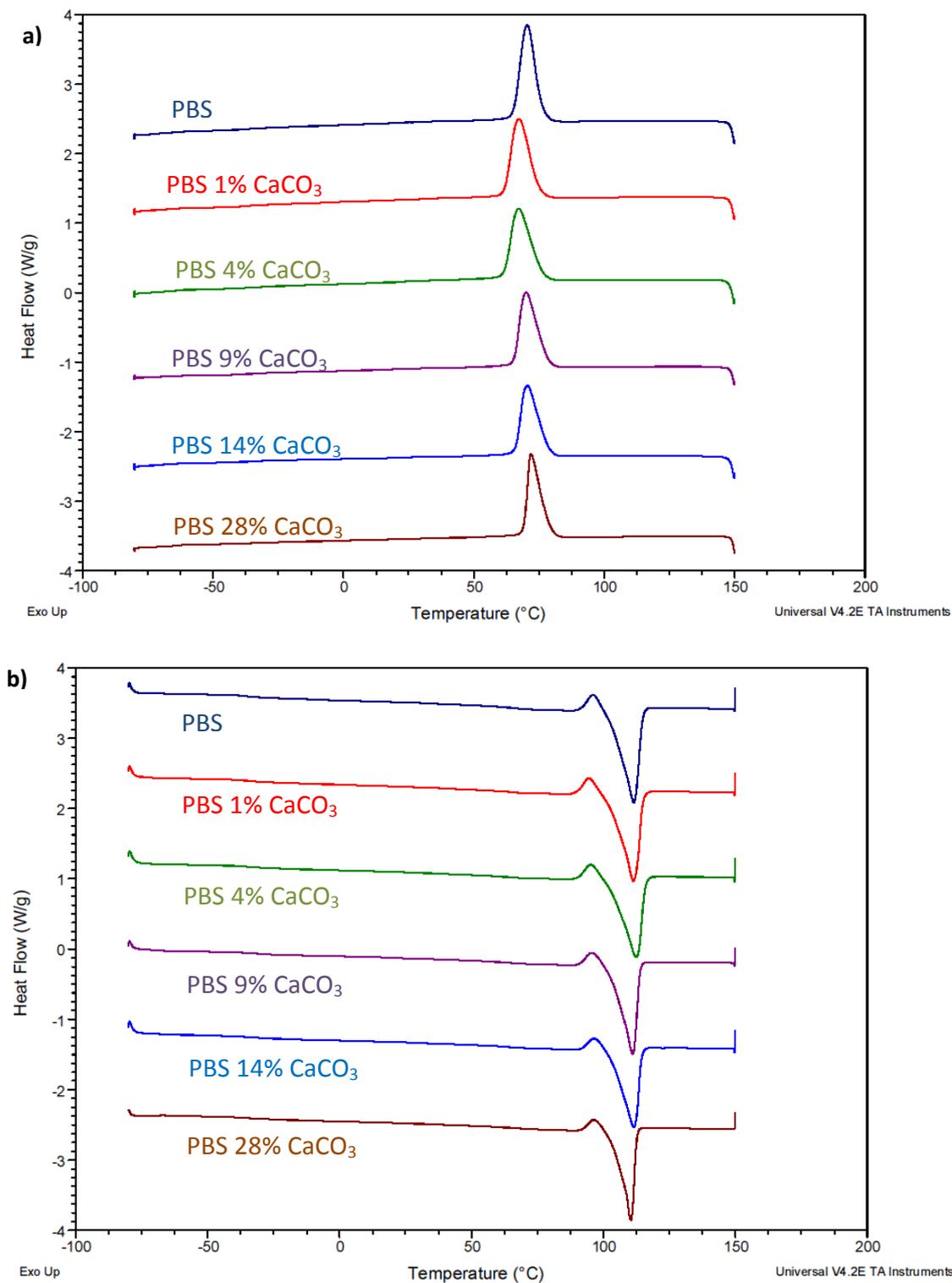


Figure 3 Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/CaCO₃ au cours de a) la descente en température et b) la seconde montée en température

Les taux de cristallinité sont calculés à partir des enthalpies de fusion et de cristallisation, en prenant en compte le taux de charge réel présent dans les matériaux, à l'aide de la formule suivante :

$$X_c = \left(\frac{1}{1 - \omega} \right) \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_0}}$$

Avec ω la fraction massique réelle en charge dans le matériau, $\Delta H_{f_0} = 210$ J/g [13], et ΔH_f est l'enthalpie de fusion en J par g de matériau (polymère + charge).

Tableau 3 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/CaCO₃

	Fraction massique réelle en CaCO ₃ (%)	Descente			2 ^{ème} montée			
		Tc (°C)	ΔH_c^a (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f^a (J/g)	Xc (%)
PBS	0	70	61	29	-35	112	60	28
PBS 1%CaCO ₃	0,75	67	58	28	-34	111	57	28
PBS 5%CaCO ₃	3,5	67	57	28	-34	112	56	27
PBS 10%CaCO ₃	9,3	70	52	27	-36	111	54	28
PBS 15%CaCO ₃	13,8	70	49	27	-34	112	47	26
PBS 30%CaCO ₃	27,5	72	45	30	-36	110	45	30

^a ΔH_f et ΔH_c sont exprimés en J par g de matériau (polymère + charge)

Concernant les résultats obtenus pour les PBS chargés avec du talc (Figure 4 et Tableau 4), des différences notables apparaissent. En effet, les taux de cristallinité calculés lors de la deuxième montée en température et de la descente sont plus importants que celui d'un PBS non chargé, passant de 28 à 32% et de 29 à 34% respectivement pour un PBS non chargé et un PBS avec 30% de talc. L'allure du pic de fusion change notablement lorsque la quantité de talc augmente. Ce serait un point intéressant à élucider. Aussi, les températures et vitesses de cristallisation sont augmentées avec l'ajout de talc, avec une température de cristallisation passant de 70 à 83°C entre une PBS non chargé et un PBS avec 30% de talc, confirmant l'effet nucléant de cette charge. De nombreuses études de la littérature mettent en évidence le caractère nucléant du talc mais principalement dans le PP [1, 2]. L'introduction de talc dans les thermoplastiques permet à la fois d'augmenter le taux de cristallinité et la température de cristallisation.

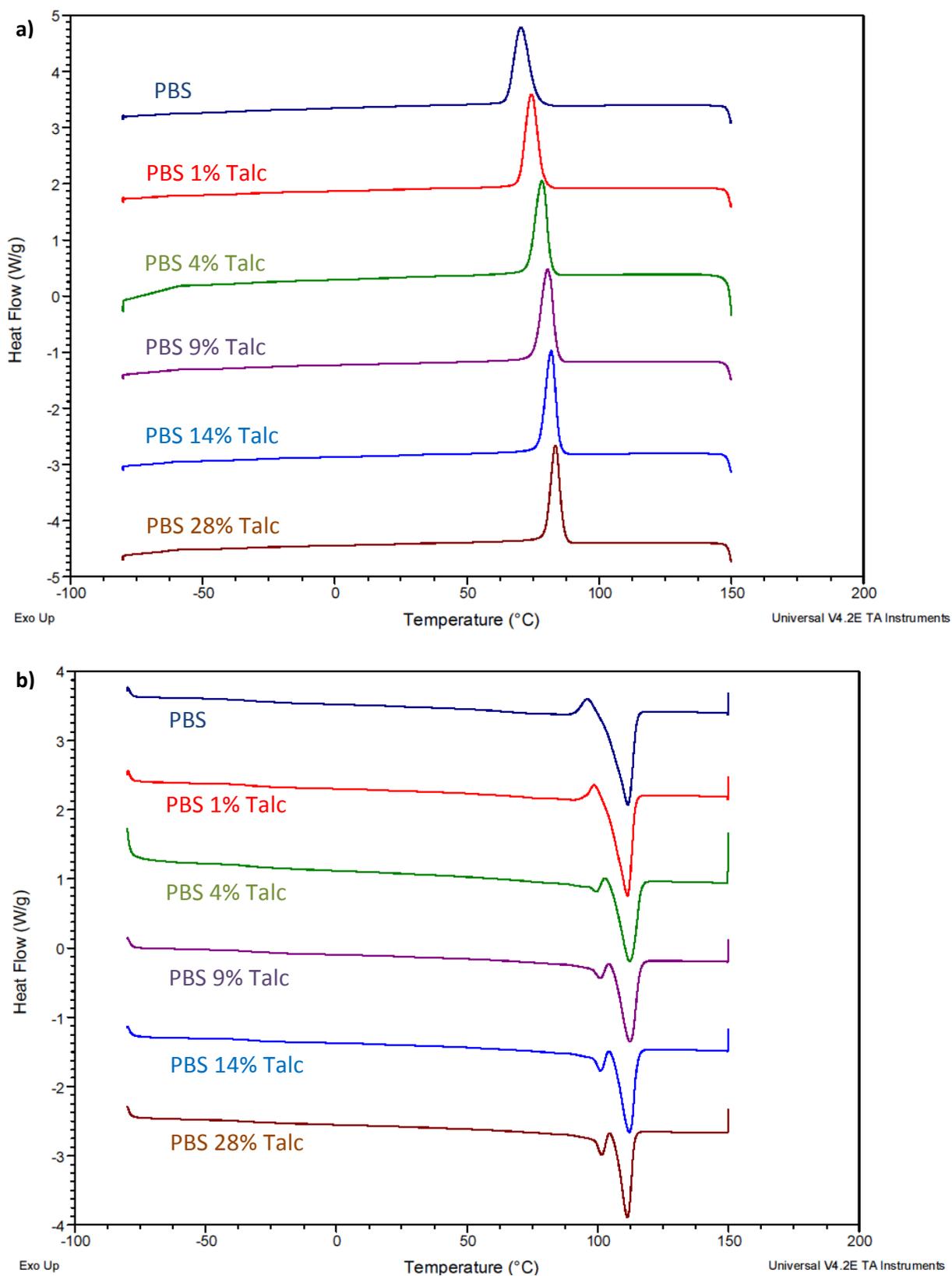


Figure 4 Thermogrammes obtenus en DSC pour les mélanges PBS/Talc au cours de a) la seconde montée en température et b) la descente en température

Tableau 4 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/Talc

	Fraction massique réelle en talc (%)	Descente			2 ^{ème} montée			
		Tc (°C)	ΔH_c^a (J/g)	Xc (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f^a (J/g)	Xc (%)
PBS	0	70	61	29	-35	112	60	28
PBS 1%Talc	1,1	74	60	29	-35	111	60	29
PBS 5%Talc	4,0	78	59	29	-34	112	56	28
PBS 10%Talc	9,2	81	60	31	-35	112	61	32
PBS 15%Talc	14,3	82	57	32	-35	112	57	32
PBS 30%Talc	27,7	83	51	34	-35	111	49	32

^a ΔH_f et ΔH_c sont exprimés en J par g de matériau (polymère + charge)

Les analyses thermiques ont permis de mettre en évidence les différences induites par l'incorporation de carbonate de calcium ou de talc dans le PBS. Le carbonate de calcium présente une influence négligeable sur la cristallisation du PBS, contrairement au talc qui est un bon agent de nucléation. Ces résultats sont en accord avec ceux de McGenity *et al.* [1], qui avaient également comparé les effets du carbonate et du talc dans une matrice PP en parvenant aux mêmes conclusions.

3. Morphologie des mélanges avec charges

La morphologie des mélanges a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin de caractériser la dispersion des charges dans le PBS. La Figure 5 montre la morphologie obtenue avec le carbonate de calcium. On observe une bonne répartition des charges jusqu'à 10%, il n'y a pas de formation de vides entre les particules et la matrice, ni de formation d'agglomérats. A partir de 15%, quelques agglomérats apparaissent comme l'ont également observé Fuad *et al.* [14] sur du PP, probablement lié à la diminution de la distance entre les particules à de fortes concentrations en charges. On distingue également une assez bonne cohésion entre la charge et la matrice PBS, celui-ci enrobe bien les particules de carbonate de calcium et il n'y a pas d'arrachement de particules visibles avec la fracture à froid nécessaire à la préparation des échantillons, sauf sur le cliché présentant le composite à 30% de carbonate de calcium, où des creux apparaissent suite à l'arrachement de particules de carbonate.

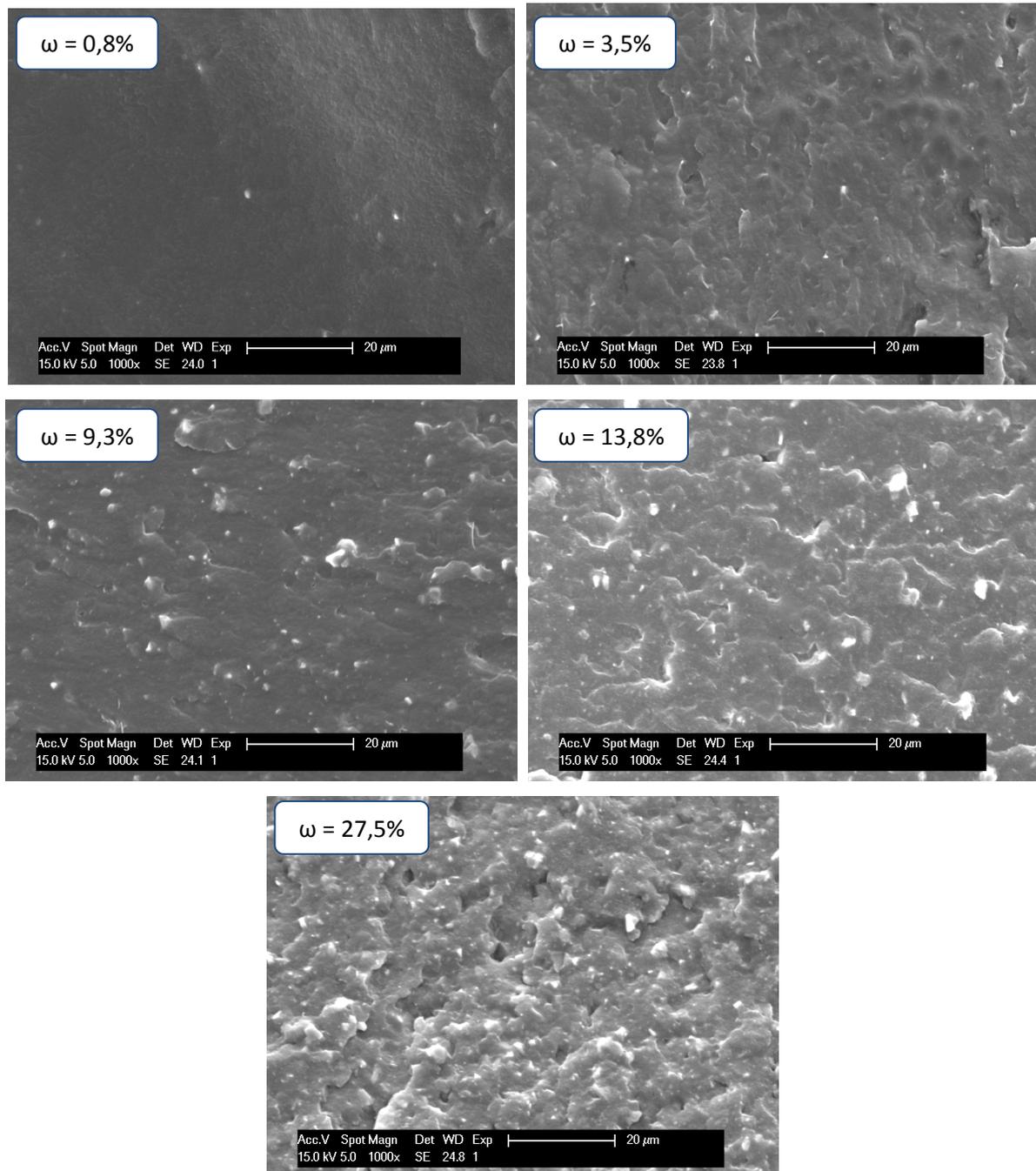


Figure 5 Observations MEB des mélanges PBS/CaCO₃ – ω représente le taux massique de CaCO₃

La Figure 6 présente les morphologies obtenues en présence de talc dans le PBS. On constate également une bonne répartition des charges jusqu'à 10% puis le talc a tendance à s'agglomérer dans le PBS, de manière plus importante que dans le cas du carbonate de calcium. En plus d'une diminution de la distance entre les particules à haute concentration en talc, les interactions talc-talc sont probablement plus fortes que les interactions talc-matrice, conduisant à des agglomérats importants [3]. La cohésion entre les charges et la matrice semble moins bonne qu'avec le carbonate

de calcium. Même si la présence de vides n'est pas observée entre les particules de talc et la matrice PBS, la surface des particules apparaît nette, sans résidu de matrice, traduisant une adhésion moyenne entre le talc et le PBS [4]. Les images permettent également de mettre en évidence la forme lamellaire des particules de talc et leur orientation dans le sens de l'injection.

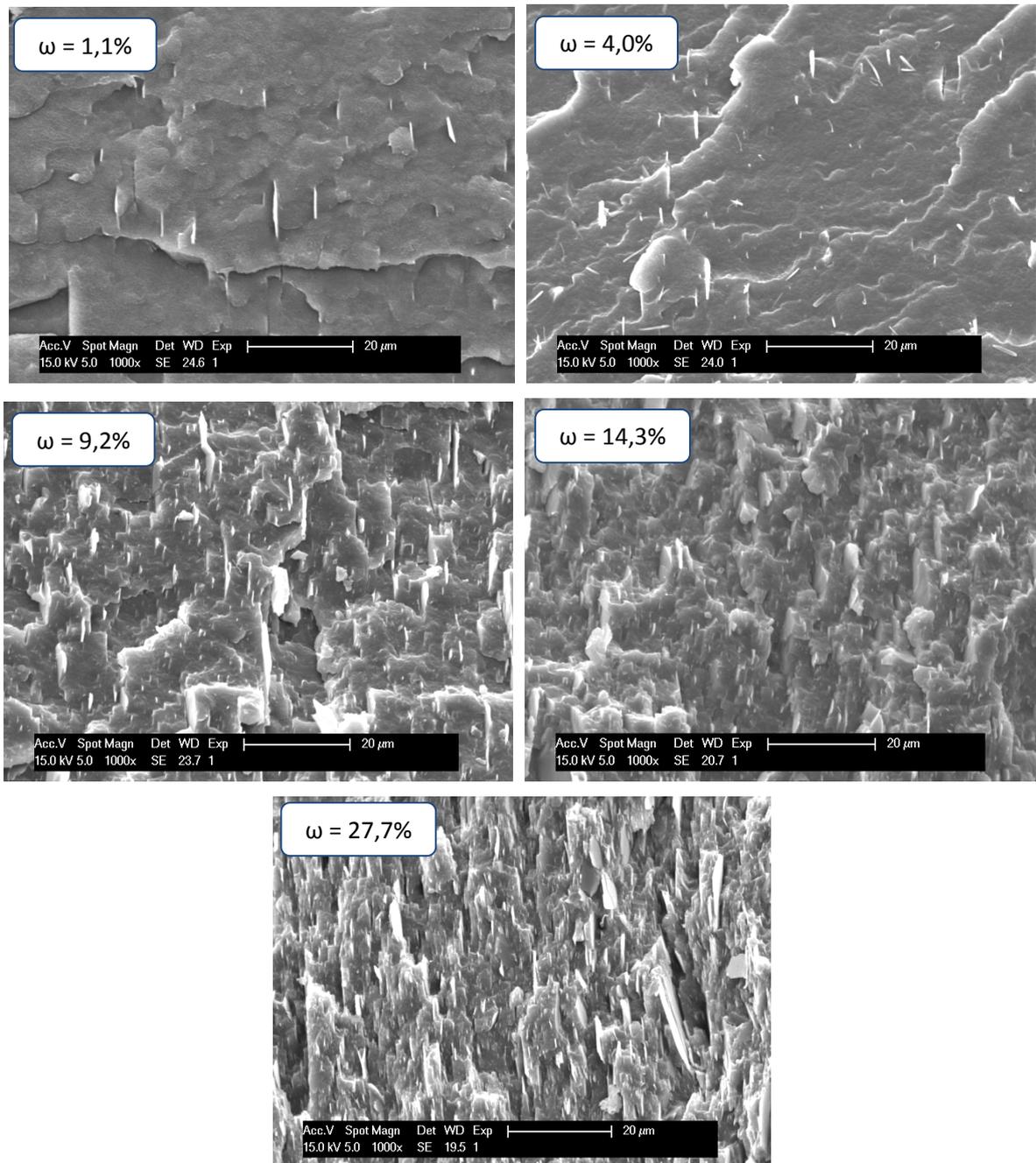


Figure 6 Observations MEB des mélanges PBS/Talc – ω représente le taux massique de talc

4. Propriétés mécaniques en traction

L'impact de l'introduction de charges a été étudié aux grandes déformations à l'aide des propriétés mécaniques en traction. Un récapitulatif des valeurs obtenues a été tracé sur la Figure 7 pour pouvoir comparer les effets des deux charges.

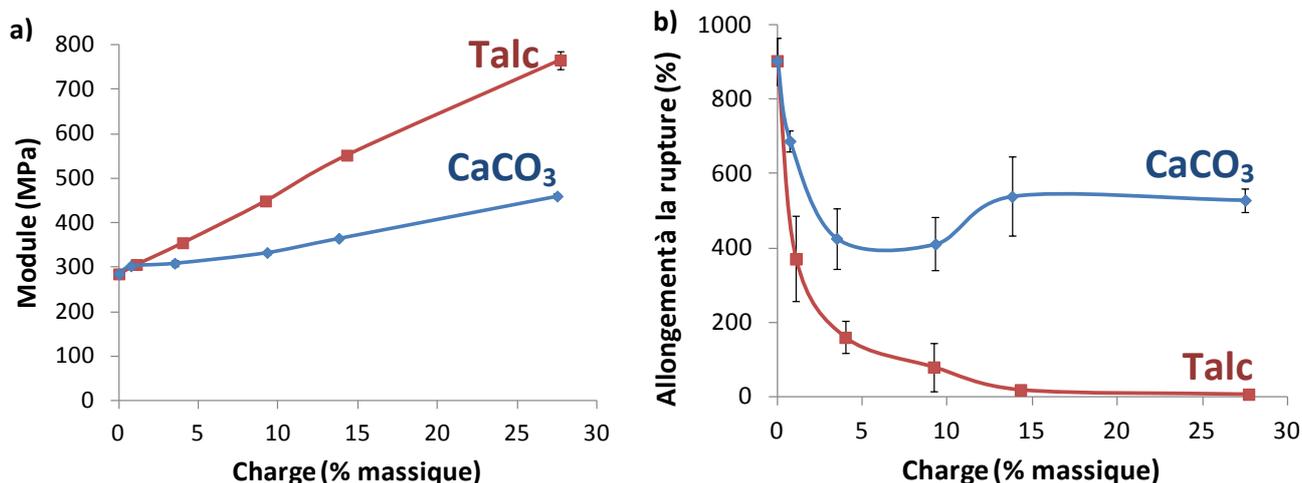


Figure 7 Evolution des propriétés mécaniques des mélanges PBS/charges en fonction du taux de charge introduit (a) Module d'Young et (b) Allongement à la rupture à température ambiante

Tableau 5 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	285	30	50	900
PBS 1% CaCO ₃	300	28	41	690
PBS 4% CaCO ₃	310	29	32	430
PBS 9% CaCO ₃	330	28	31	410
PBS 14% CaCO ₃	370	28	35	540
PBS 28% CaCO ₃	460	24	31	530
PBS 1% Talc	310	32	32	370
PBS 4% Talc	360	33	26	160
PBS 9% Talc	450	35	26	80
PBS 14% Talc	550	36	35	20
PBS 28% Talc	770	33	32	7

Les résultats montrent des effets très différents par l'utilisation de carbonate de calcium ou de talc. Quelle que soit la charge utilisée, le module d'Young mesuré en traction augmente linéairement avec la proportion de charge introduite dans le matériau. Dans le cas du carbonate, l'impact sur le module d'Young est modéré, il est néanmoins augmenté de 50% lorsque 30% de charge sont ajoutés, passant

de 300 à 450 MPa. Cependant, même si le module est faiblement influencé par le carbonate, un avantage important est la conservation d'un bon allongement à la rupture entre 400 et 600% quelque soit le taux de charge utilisé jusqu'à 30%. Dans le cas du talc, l'impact sur le module d'Young est très important. En effet, celui-ci est augmenté de 50% puis 90% et 165% lors de l'utilisation de 10%, 15% et 30% de talc respectivement, permettant d'atteindre un module d'Young de 780 MPa à 30% de talc. L'action renforçante du talc est en majorité attribuée au grand facteur de forme des particules. L'augmentation de module observée avec l'ajout de 10% de talc équivaut à celle observée avec 30% de carbonate de calcium. Cependant, l'allongement à la rupture est significativement diminué avec l'ajout de talc. Dès l'ajout de 10%, l'allongement à la rupture, qui reste convenable en moyenne (80%), possède un écart-type très important indiquant que les essais ne sont pas répétables, c'est-à-dire que certaines éprouvettes présentent un seuil de ductilité traduisant l'écoulement plastique après striction du matériau alors que d'autres cassent très rapidement avant d'atteindre ce seuil ; l'allongement à la rupture s'étale entre 30 et 150%. Il est important de noter la diminution significative de la contrainte au seuil par l'ajout du carbonate de calcium, alors que le talc a un effet positif.

L'action très renforçante du talc a été observée par de nombreux auteurs dans les thermoplastiques [2-5, 15] alors que d'autres ont montré que le carbonate avait peu d'influence sur les propriétés mécaniques [1, 14]. Une comparaison entre les effets du talc et du carbonate de calcium menée par McGenity *et al.* a conduit aux mêmes conclusions que notre étude [1]. Ces conclusions montrent que le facteur de forme est un paramètre influençant significativement les propriétés mécaniques puisque plus il va être élevé, et plus la rigidité augmente. La dispersion des particules dans la matrice polymère joue également un rôle important, une mauvaise dispersion diminuant l'allongement à la rupture du matériau.

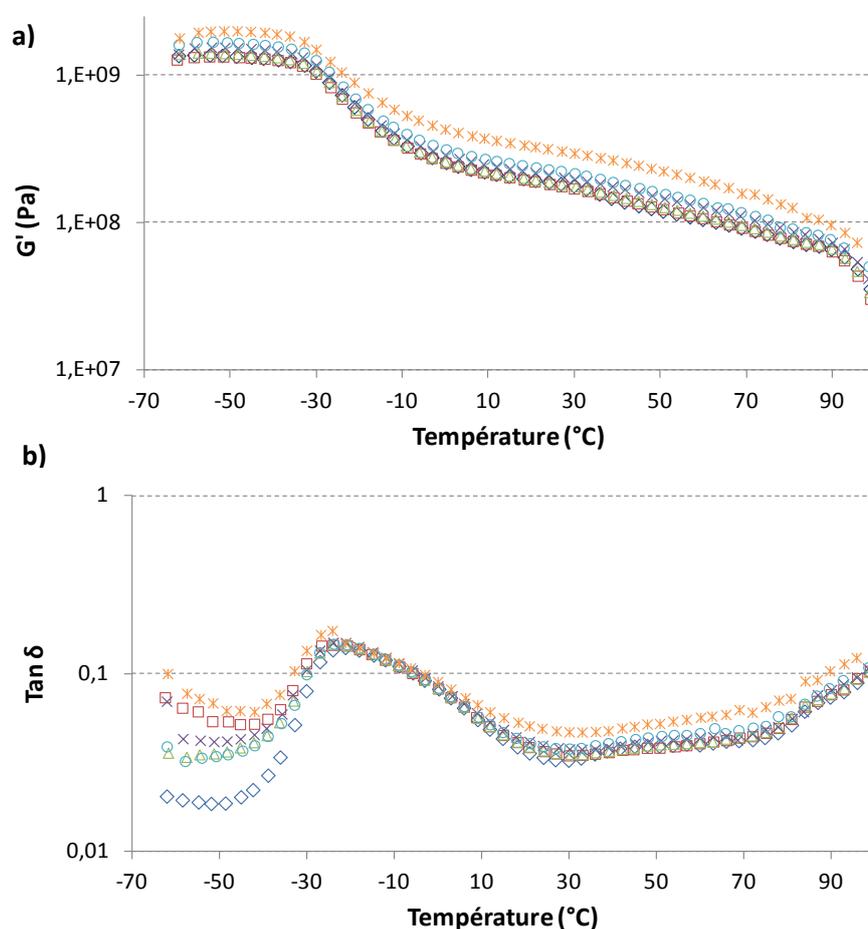
5. Propriétés thermomécaniques

Les analyses mécaniques dynamiques DMA des mélanges avec le carbonate de calcium et le talc sont présentées sur la Figure 8 et la Figure 9 respectivement.

Dans le cas du carbonate, seul le composite contenant 30% de charge voit son module G' augmenter significativement sur la plage de température étudiée, de -80 à 100°C. Concernant les composites à base de talc, une augmentation significative du module est observée dès 10% de charge sur toute cette plage de température.

L'augmentation de module apportée par le talc est plus importante au dessus de la T_g , quelque soit le taux employé. Ce phénomène a également été observé par Sinha Ray *et al.* dans le cas de nanocomposites à base de PLA et de silicate [16-18]. Les auteurs ont expliqué que ce comportement était régi par le renforcement mécanique des particules et la meilleure dispersion à haute température. Au-dessus de la T_g , le matériau devient plus souple et l'effet renforçant des charges devient dominant, conduisant à une amélioration importante du module.

Il n'y a pas de changements observés sur l'allure des courbes de tangente δ , les températures de relaxation mécanique sont identiques quels que soient la charge et le taux introduits dans le PBS. Les interactions aux interfaces charges – milieu polymère n'ont donc pas d'influence sur la relaxation $T\alpha$ du PBS.



◇ PBS □ PBS 1% CaCO₃ △ PBS 5% CaCO₃ × PBS 10% CaCO₃ ○ PBS 15% CaCO₃ ✖ PBS 30% CaCO₃

Figure 8 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/CaCO₃ a) module élastique G' b) tangente delta

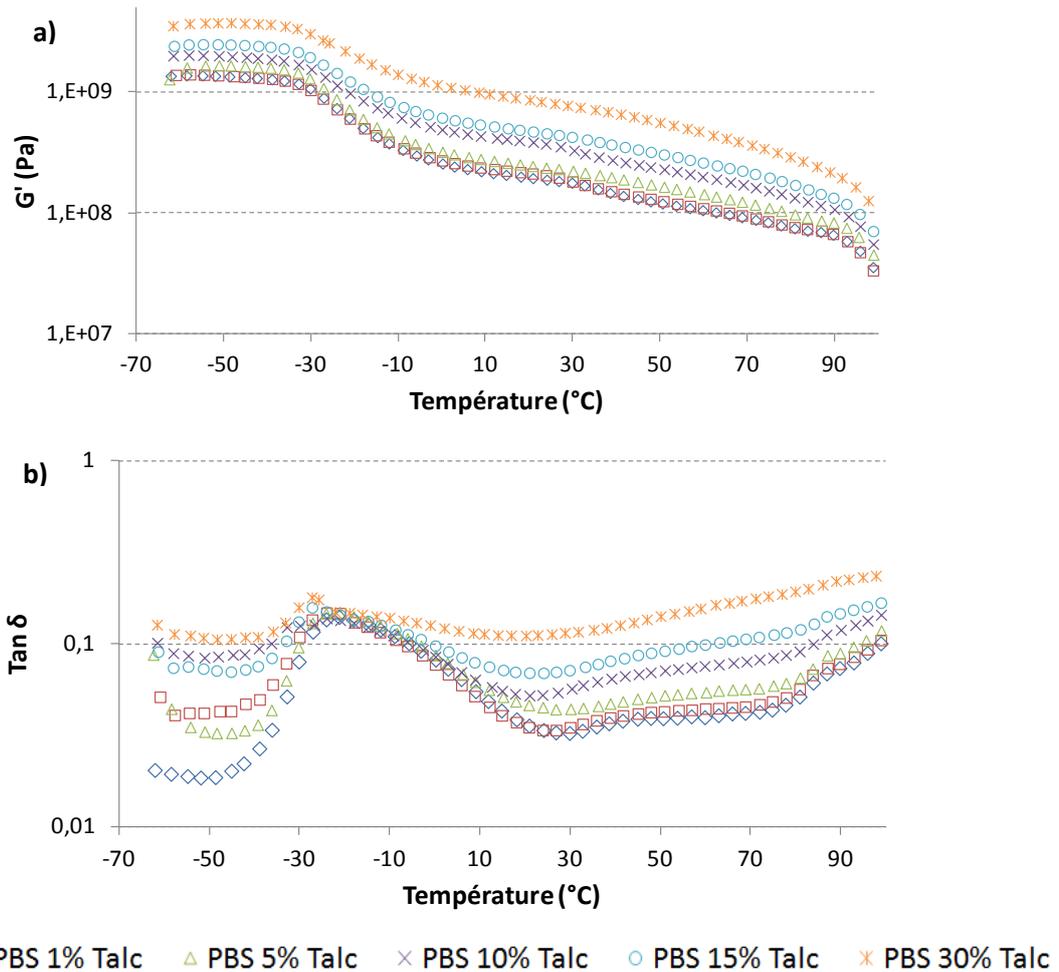


Figure 9 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/Talc a) module élastique G' b) tangente delta

6. Dégradation hydrolytique

L'étude de la dégradation hydrolytique des PBS chargés a été réalisée sur des granulés stockés à 40°C/100% HR. Elle a été évaluée par le suivi de l'évolution de la viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement. Sur le graphe, la variation de viscosité réduite est également présentée : $\Delta\eta_{red} = \eta_{red,t} - \eta_{red,t_0}$. Les résultats obtenus montrent que l'hydrolyse du PBS est significativement ralentie dans le cas du carbonate de calcium (Figure 10), quel que soit le taux introduit. En effet, les ions carbonates interagissent avec les fonctions carboxyle initiales du PBS ainsi que celles formées au cours de la dégradation hydrolytique [19, 20], limitant ainsi l'action auto-catalytique des fins de chaînes acide sur la dégradation. La diminution de la masse molaire du PBS en présence de carbonate de calcium observée après 90 jours de vieillissement équivaut à celle observée pour le PBS au bout

de 30 jours, la dégradation hydrolytique est alors 3 fois moins rapide en présence de carbonate de calcium, et cela dès 1% de charge.

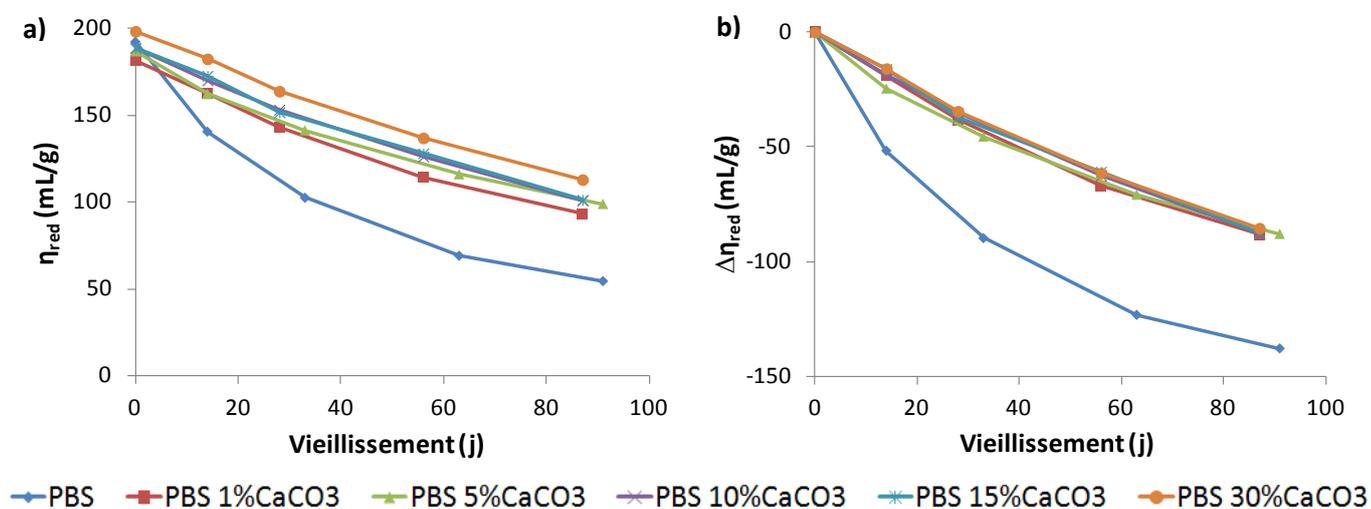


Figure 10 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/CaCO₃ à 40°C, 100% HR

Dans le cas des composites à base de talc, une amélioration significative de la stabilité face à l'hydrolyse est également observée. La diminution de la masse molaire du PBS en présence de 30% de talc observée après 90 jours de vieillissement équivaut à celle observée pour le PBS au bout de 30 jours, la dégradation hydrolytique est donc aussi 3 fois moins rapide en présence de 30% de talc. Contrairement au carbonate, la vitesse de dégradation dépend de la proportion de charge, même si 1% apporte déjà une amélioration conséquente. Plus le taux de talc est important dans le composite, et plus l'hydrolyse est limitée. Cette observation peut être liée au taux de cristallinité plus élevé (celui-ci passe de 28 à 32% avec l'ajout de 30% de talc) qui limiterait l'hydrolyse, qui a principalement lieu dans les zones amorphes du PBS, mais cet effet est sans doute limité car la cristallinité évolue de quelques pourcents seulement. On peut plutôt imaginer un effet barrière important du talc, principalement dû à sa forme lamellaire. En effet, les particules de talc imperméables à l'eau qui sont dispersées dans la matrice polymère augmentent la longueur du chemin de diffusion de l'eau en forçant celle-ci à emprunter un chemin tortueux [17, 21, 22]. Les propriétés barrières des composites dépendent de la taille des particules et seront d'autant meilleures que le facteur de forme de la particule est grand [22].

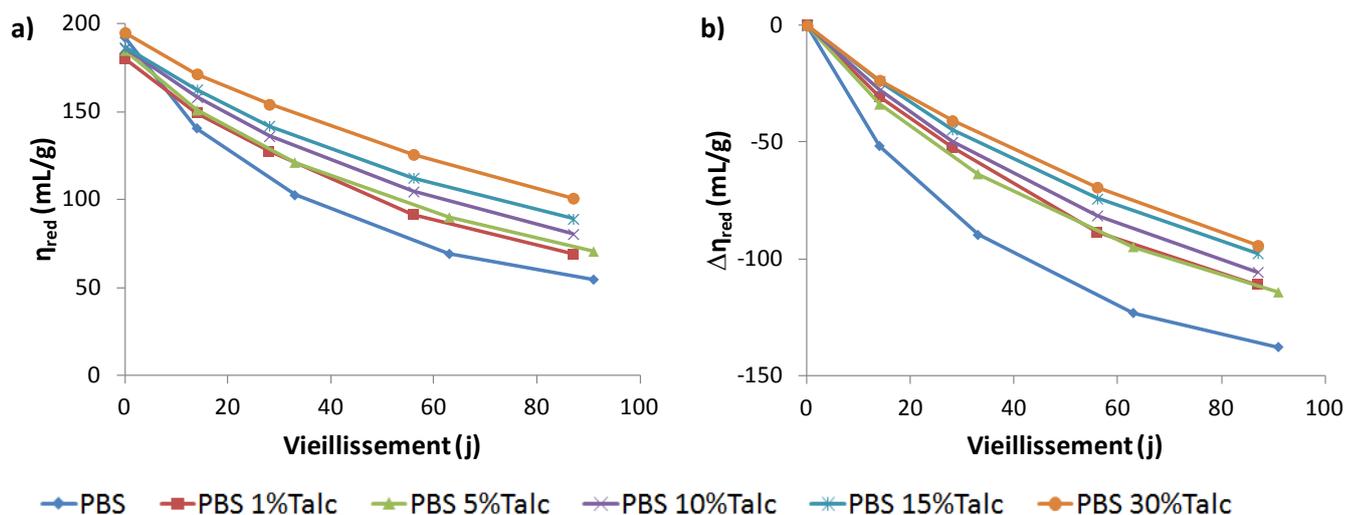


Figure 11 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/Talc à 40°C, 100% HR

7. Conclusion sur les mélanges PBS/CaCO₃ et PBS/talc

Cette étude sur les composites PBS/carbonate de calcium et PBS/talc a permis de mettre en évidence l'influence de la nature de la charge utilisée sur les différentes propriétés des composites. Le grand facteur de forme des particules de talc lui permet de jouer le rôle d'agent nucléant mais également d'augmenter le module du composite de manière très importante. Cependant, cette augmentation de rigidité est accompagnée d'une perte importante de la ductilité du matériau. Pour pouvoir conserver un bon allongement à la rupture tout en augmentant le module plus modérément, le carbonate de calcium peut être utilisé à hauteur de 30%. Celui-ci a également un impact très intéressant sur la dégradation hydrolytique puisqu'il permet de la limiter significativement, par interactions avec les fonctions acide carboxylique du PBS à partir d'un pourcentage aussi faible que 1% massique de CaCO₃.

III. Mélanges de polyesters

1. Matériaux utilisés

Les polyesters sélectionnés pour cette étude ont été choisis pour leurs propriétés de rigidité mais aussi pour leur caractère 100% biosourcé, comme c'est le cas du poly(acide lactique) ou PLA, ou potentiellement partiellement biosourcé, dans le cas du poly(butylène téréphtalate) ou PBT. La Figure 12 présente la structure chimique de ces deux polyesters.

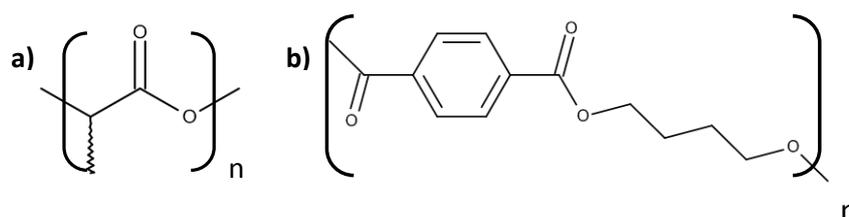


Figure 12 Structure chimique a) du PLA et b) du PBT

Le PLA est un polyester largement étudié et utilisé pour sa rigidité. En effet, il présente un module d'Young très important mais son caractère cassant peut parfois être un frein à son utilisation. Le PBT possède un module d'Young important et possède également l'avantage d'être ductile à température ambiante avec un allongement à la rupture proche de celui du PBS.

Tableau 6 Polyesters utilisés et propriétés physiques et mécaniques données dans les fiches techniques

Polyester	Fournisseur	Référence	Grade	Tg (°C)	Tf (°C)	MFI ^b (g/10 min)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	Mitsubishi	AZ91T	Injection	-32	110	/	550	450
PBS	Ire Chemical	Enpol 4560J	Injection	-36	115	25	600	>200
PLA	Natureworks	Ingeo 3251D ^a	Injection	55-60	155-170	35	3720	3,5
PBT	RTP	1000 Natural	Injection	60	225	/	2760	>10

^a Ratio L/D = 98,4/1,6

^b 2,160g, 190°C

2. Mise en œuvre à l'échelle du laboratoire

a. Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Les essais à l'échelle du laboratoire ont été réalisés sur une mini-extrudeuse puis injectés à l'aide d'une mini-presse DSM X-Plore (Annexe 1). Les mélanges étudiés et les paramètres expérimentaux

utilisés pour les mettre en œuvre sont répertoriés dans le Tableau 7. Le PBS utilisé pour cette étude est le PBS Mitsubishi AZ91T.

Tableau 7 Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Proportions et dénomination du mélange ¹	Température d'extrusion (°C)	Vitesse de vis (rpm)
PBS/PLA 75/25	180	100
PBS/PLA 50/50	180	100
PBS/PBT 75/25	250	100
PBS/PBT 50/50	250	100
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl ²	250	100
PBS/PBT 50/50 1% Joncryl ²	250	100

¹ Les proportions des polymères sont indiquées en pourcentages massiques relatifs

² Le Joncryl utilisé est le Joncryl ADR 4368 (BASF)

Les températures de mise en œuvre ont été sélectionnées de façon à se situer au dessus des températures de fusion du PLA et du PBT et en se plaçant aux températures utilisées habituellement dans la littérature.

b. Influence du temps de mélange

Les mécanismes de réactions d'échange qui ont lieu dans les mélanges de polyesters au cours de la mise en œuvre impliquent des réactions d'acidolyse, d'alcoolyse et de transestérification directe. Ces réactions, dans un mélange de polyesters semi-cristallins, peuvent grandement modifier la cristallisation et la fusion de ses constituants. Celles-ci vont en effet diminuer la capacité des composants à cristalliser en réduisant la longueur de leurs séquences dans le copolymère formé [23-28]. L'analyse DSC est un outil largement utilisé dans la caractérisation de ces réactions d'échanges dans un mélange de polymères [23-31]. Andresen *et al.* [28] ont étudié la transestérification et la cristallisation de mélanges de poly(éthylène téréphtalate) (PET) et de poly(éthylène 2,6-naphtalénate) (PEN). Le processus de transestérification entre les deux polymères se traduit par des changements au niveau des températures caractéristiques et une diminution des enthalpies de cristallisation et de fusion avec l'augmentation du temps de recuit, conduisant à un copolymère statistique. Ces réactions d'échanges dépendent du degré de compatibilité des composants du mélange [32] mais aussi de paramètres extérieurs tels que la température de mélange ou la présence de catalyseur dans le milieu [26].

Des analyses DSC ont été réalisées sur les mélanges PBS/PLA et PBS/PBT mis en œuvre à 180°C et 250°C respectivement, en étudiant deux temps de mélange différents, 5 et 105 minutes. La première montée en température a été étudiée afin de refléter l'état du mélange directement en sortie d'extrudeuse et pouvoir mettre en corrélation les résultats avec la morphologie de chaque mélange étudiée par la suite.

Les thermogrammes obtenus dans le cas des mélanges PBS/PLA dans les proportions de mélanges 75/25 et 50/50 sont présentés sur les Figure 13 a) et b) respectivement. Quelle que soit la proportion de PLA dans le mélange, les températures de fusion et les taux de cristallinité ne sont pas modifiés entre les temps de mélange à 5 et 105 minutes (cf. Tableau 8). Ces observations montrent qu'il n'y a pas eu ou très peu de réactions de transestérification entre le PBS et le PLA. La température de 180°C n'est probablement pas suffisante pour induire des réactions d'échange en quantité significative. Les taux de cristallinité du PBS et du PLA présentés dans le Tableau 8 sont sous-évalués et sur-évalués respectivement car la cristallisation froide du PLA qui a lieu en même temps que la cristallisation froide du PBS est prise en compte dans le calcul du PBS (on ne peut pas distinguer ces phénomènes sur une analyse DSC classique).

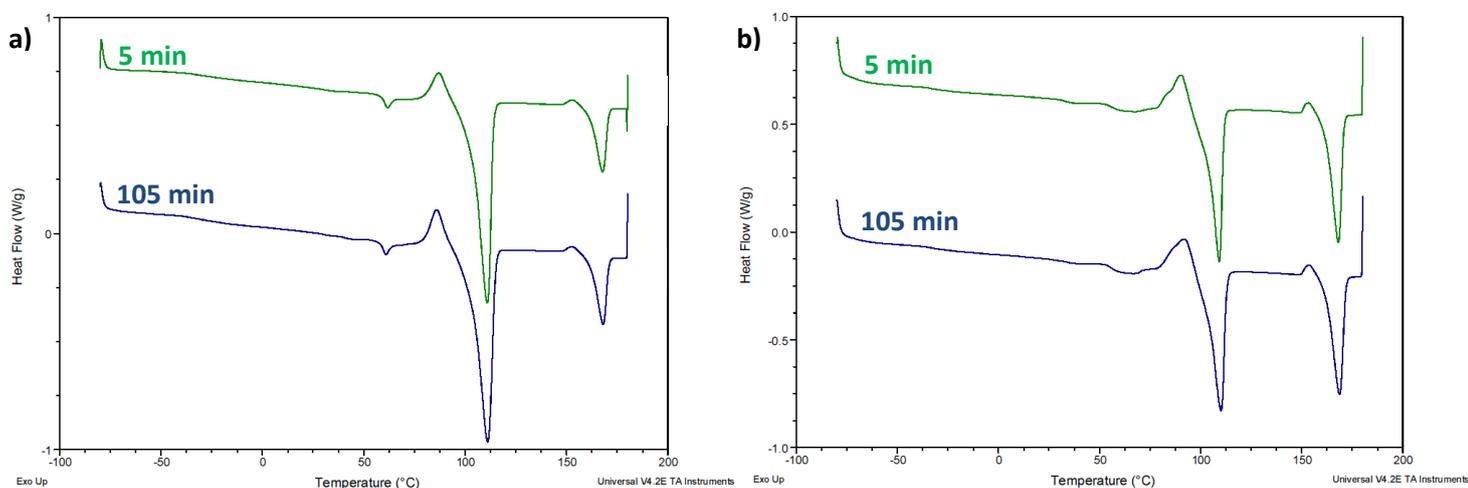


Figure 13 Analyses DSC des mélanges PBS/PLA en proportions a) 75/25 et b) 50/50 après extrusion à 180°C pendant 5 et 105 minutes (1^{ère} montée en température)

Tableau 8 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/PLA – 1^{ère} montée en température

Mélange	Temps de réaction (min)	T _g PBS (°C)	T _f PBS (°C)	ΔH _f PBS (J/g)	X _c PBS (%)	T _g PLA (°C)	T _f PLA (°C)	ΔH _f PLA (J/g)	X _c PLA (%)
PBS/PLA	5	-34	111	38	24	60	168	10	43
75/25	105	-30	111	39	25	60	168	10	43
PBS/PLA	5	-34	109	20	19	56	168	20	43
50/50	105	-33	110	19	18	56	169	20	43

Les taux de cristallinité sont faussés car la cristallisation froide des deux polymères intervient à la même température, rendant difficile le calcul de χ_c .

La Figure 14 montre l'évolution des comportements des mélanges PBS/PBT 75/25 (Figure 14 a)) et 50/50 (Figure 14 b)) aux deux temps de mélange de 5 minutes et 105 min. Dans les proportions 75/25, une diminution des températures de fusion des deux constituants du mélange est observée, passant de 111 à 107°C pour le PBS et de 223 à 218°C pour le PBT, ainsi qu'une diminution du taux de cristallinité, de 29 à 24% pour le PBS et de 37 à 26% pour le PBT. Des réactions de transestérifications ont donc eu lieu conduisant à des chaînes à blocs sans aller jusqu'à l'obtention d'un copolymère statistique. Le pic de fusion du PBT présente deux températures de fusion sur le thermogramme après 105 min de mélange, traduisant le fait que le PBS a pénétré dans les régions de PBT et conduit à des cristaux moins parfaits [33]. La perte de cristallinité dans ce mélange est plus importante pour le PBT que pour le PBS. Les modifications observées dans le cas des mélanges PBS/PBT en proportions 50/50 sont quant à elles plus importantes. En effet, les températures de fusion des deux constituants du mélange sont significativement abaissées, passant de 109 à 91°C pour le PBS et de 223 à 211°C pour le PBT. Le taux de cristallinité du PBS est diminué de 35 à 11%. Cependant, le taux de cristallinité du PBT n'est pas modifié significativement, restant à environ 30%. De telles observations ont également été constatées par Park *et al.* [33] au cours de l'étude de copolymères à blocs PBS/PBT. Ces auteurs ont montré par analyse DSC et diffraction des rayons X que, dans le cas d'un copolymère à blocs riche en PBS, l'intensité du pic correspondant au PBS ne diminue que légèrement avec l'augmentation du temps de mélange, alors que dans le cas d'un copolymère à blocs riche en PBT, seul le pic de PBT persiste et celui du PBS disparaît.

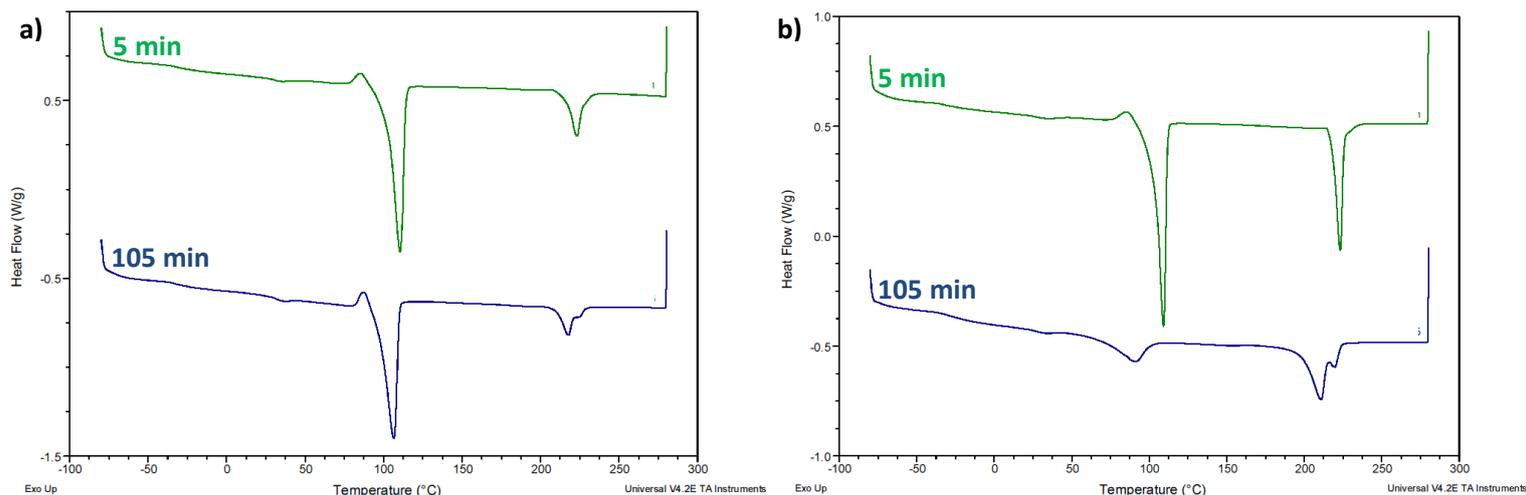


Figure 14 Analyses DSC des mélanges PBS/PBT en proportions a) 75/25 et b) 50/50 50 après extrusion à 250°C pendant 5 et 105 minutes (1^{ère} montée en température)

Tableau 9 Caractéristiques thermiques obtenues en DSC des mélanges PBS/PBT – 1^{ère} montée en température

Mélange	Temps de réaction (min)	T _g PBS (°C)	T _f PBS (°C)	ΔH _f PBS (J/g)	X _c PBS (%)	T _g PBT (°C)	T _f PBT (°C)	ΔH _f PBT (J/g)	X _c PBT (%)
PBS/PBT 75/25	5	-32	111	46	29	/	223	13	37
PBS/PBT 75/25	105	-34	107	38	24	/	218	9	26
PBS/PBT 50/50	5	-32	109	37	35	/	223	20	29
PBS/PBT 50/50	105	-30	91	12	11	/	211	22	32

c. Analyse morphologique

Des observations microscopiques ont été réalisées afin de confirmer les conclusions des analyses thermiques. En effet, la morphologie peut révéler l'existence de réactions d'échange qui se traduit par un affinement de la structure. Les photos obtenues dans le cas des mélanges PBS/PLA sont présentées sur la Figure 15. Quels que soient les mélanges observés, le temps de mélange entre 5 et 105 minutes à 180°C ne modifie pas la morphologie, indiquant le peu de réactions de transestérification. En effet, dans le cas des mélanges 75/25 pour lesquels le PLA a pu être extrait au THF, aucune diminution de taille des nodules de PLA n'est constatée, allant de 300 nm à 3 μm environ. On observe même plutôt une légère augmentation de taille sur les photos présentées. Il n'a pas été possible d'extraire le PLA au THF dans les mélanges 50/50 à cause d'un délitement des échantillons, qui indique soit que le PLA est en matrice dans le mélange, soit la présence d'une morphologie co-continue. La morphologie est donc plus difficile à distinguer sur la Figure 15 2a). Elle semble assez complexe, avec l'aspect d'une morphologie proche de la co-continuité avec également

la présence de nodules de PLA, de taille allant de 800 nm à 2,5 μm environ. L'observation de ces morphologies grossières et qui changent peu dans le temps confirme que le PBS et le PLA transr agissent peu à 180 C.

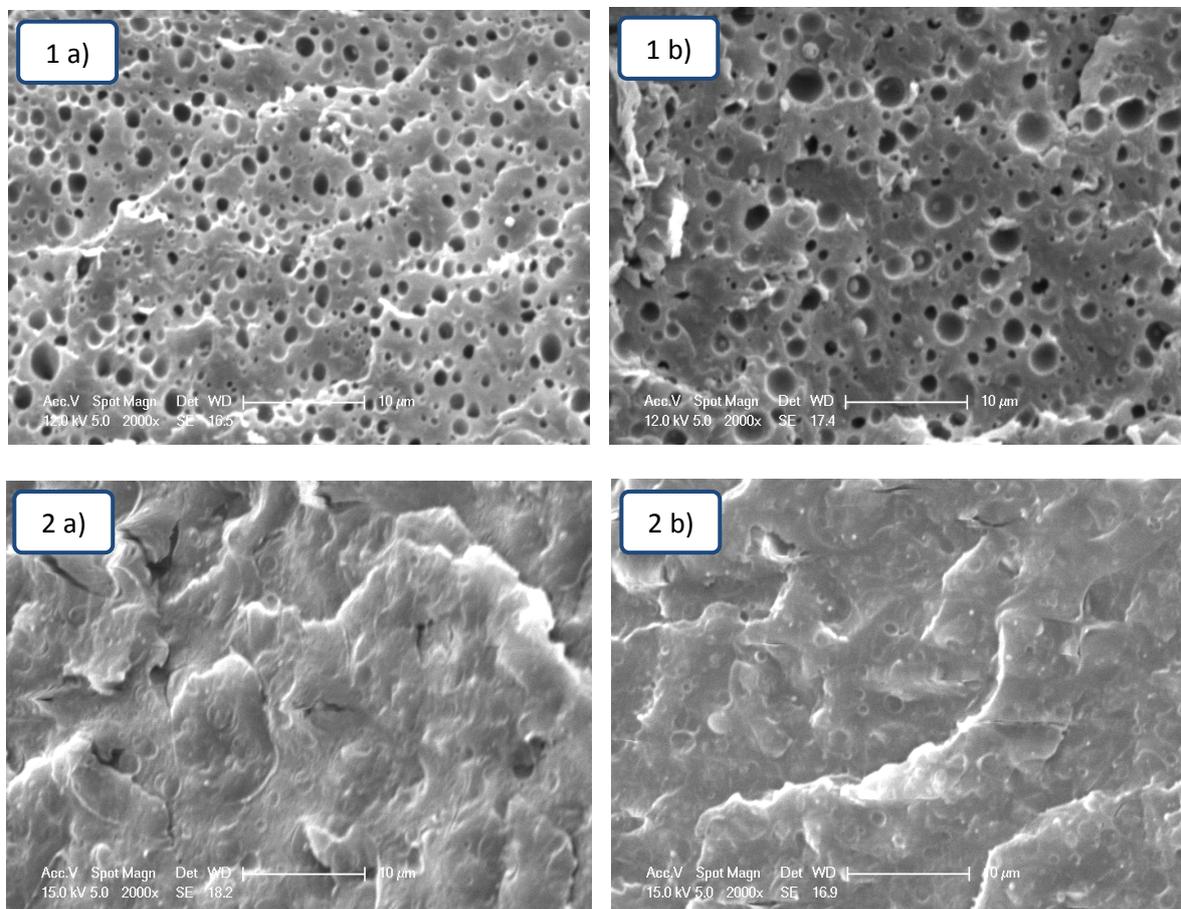


Figure 15 Observations MEB des mélanges PBS/PLA dans les proportions 75/25 après 1 a) 5 min de réaction et 1 b) 1h45 de réaction ; et des mélanges PBS/PLA dans les proportions 50/50 après 2 a) 5 min de réaction et 2 b) 105 min de réaction à 180 C

La Figure 16 montre les clichés obtenus dans le cas des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 et 50/50. Dans le cas des mélanges 75/25, des nodules de PBT sont observés en dispersion dans le PBS. La photo représentant un temps de mélange de 5 minutes (cf. 1a)) montre des nodules compris entre 600 nm et 2,5 μm , alors que ceux observés au bout de 105 minutes de mélange ont une taille beaucoup plus fine et plus uniforme comprise entre 500 nm et 1 μm . Ces résultats sont en accord avec les analyses DSC, traduisant des réactions de transest rifications entre le PBS et le PBT qui ont conduit à une compatibilisation du mélange. En effet, les réactions de transestérification réduisent la tension interfaciale à l'état fondu et conduisent à une plus fine dispersion du PBT dans le PBS [34]. Des essais de dissolution dans le chloroforme ont été envisagés pour les mélanges 50/50 afin d'extraire le PBS si celui-ci représentait la phase dispersée. Ces essais ont conduit à un délitement

des échantillons dans le chloroforme, traduisant la présence du PBS en matrice. En effet, des nodules de PBT sont observés dans le cas des mélanges 50/50 au bout de 5 minutes de réaction, d'une taille comprise entre 1 et 2,5 μm . L'observation du mélange après 105 minutes de réaction ne révèle pas la présence de nodules, ce qui indique un mélange bien compatibilisé suite à de nombreuses réactions de transestérification, comme le montrait l'analyse DSC.

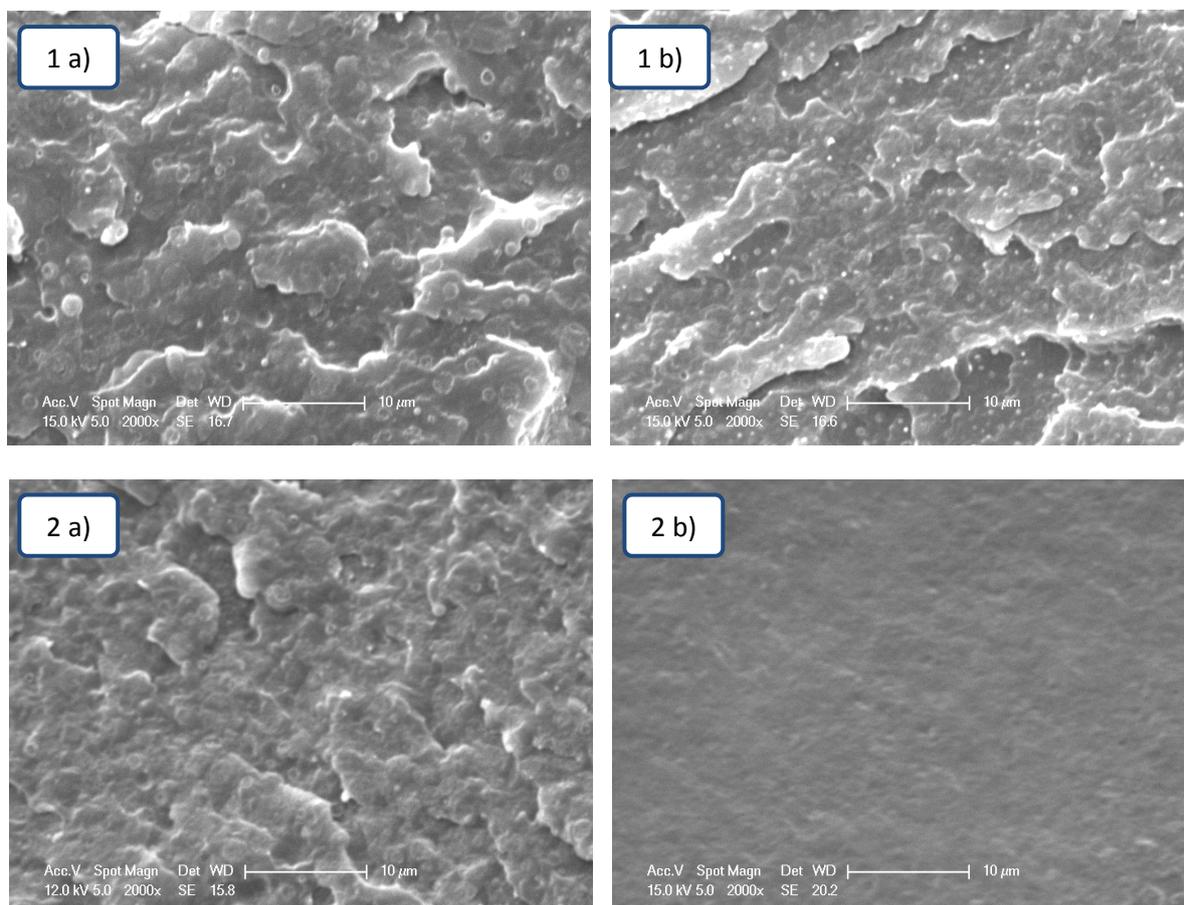


Figure 16 Observations MEB des mélanges PBS/PBT dans les proportions 75/25 après 1 a) 5 min de réaction et 1 b) 105 min de réaction ; et des mélanges PBS/PBT dans les proportions 50/50 après 2 a) 5 min de réaction et 2 b) 105 min de réaction

Comme la morphologie PBS/PBT à 105 minutes de réaction était difficile à observer, des analyses de microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées sur les mélanges 75/25 et 50/50. Les échantillons ont été marqués au ruthénium, les domaines de PBT apparaissent en noir.

L'analyse du mélange PBS/PBT 75/25 après 105 minutes de réaction a conduit à l'observation nette de nodules de PBT dispersés dans la matrice PBS, avec des tailles comprises entre 200 nm et 1 μm , comme cela avait été observé au MEB (Figure 17). On n'observe pas de nanostructure en dehors de ces nodules.

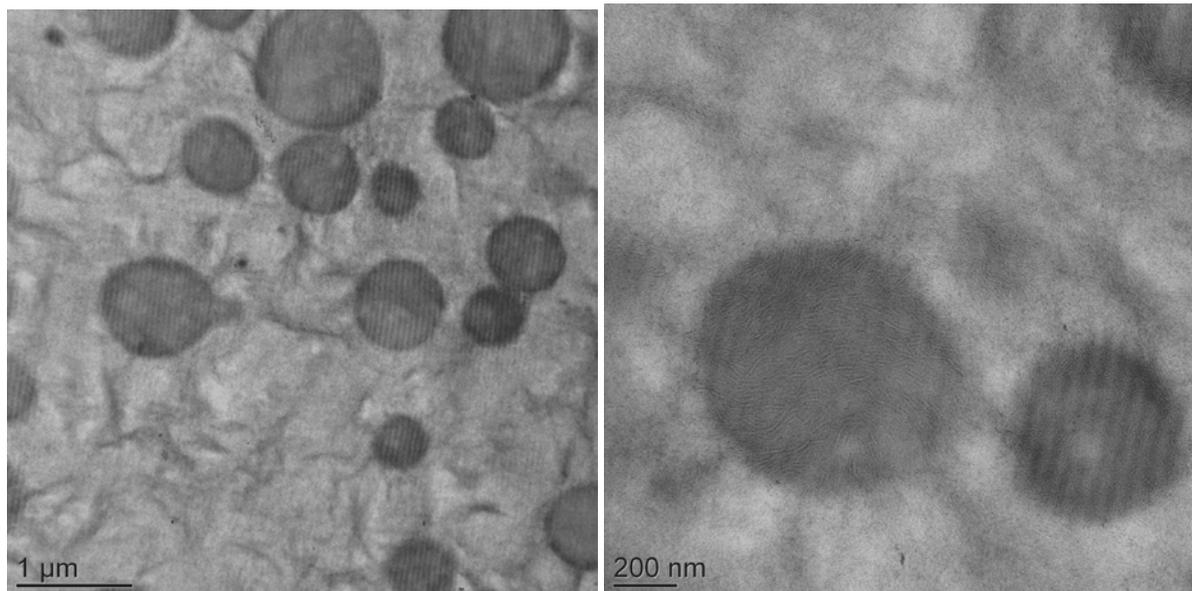


Figure 17 Observations TEM du mélange PBS/PBT dans les proportions 75/25 après 105 min de réaction

Les résultats obtenus pour le mélange PBS/PBT 50/50 après 105 minutes de réaction sont présentés sur la Figure 18. L'observation MEB n'avait pas permis de voir la présence de nodules de PBT dispersés dans le PBS, ce qui est confirmé par l'analyse TEM. Cependant, on peut observer un matériau nanostructuré, avec la présence de domaines plus riches en PBT qu'en PBS. Ces domaines présentent un diamètre compris entre 100 et 200 nm. Les lamelles cristallines apparaissent nettement dans ces domaines, confirmant les analyses DSC qui montraient une diminution du taux de cristallinité du PBS et une conservation de celui du PBT.

Il est difficile de comprendre pourquoi le mélange 50/50 est nanostructuré au bout de 105 minutes de réaction alors que le mélange contenant 25% de PBT apparaît seulement compatibilisé. Une hypothèse est que la morphologie co-continue du 50/50 aurait permis de renouveler plus rapidement l'interface, activant ainsi les transréactions. Cette supposition serait à démontrer par des essais plus poussés mais nous n'avons pas poursuivi cette voie.

En effet, la formation d'une fraction de copolymère par transréaction serait souhaitable pour compatibiliser les mélanges PBS/PLA et PBS/PBT. Cependant, nous venons de voir qu'à 180°C avec le PLA, il se passe peu de choses et à 250°C avec le PBT, 5 minutes est un temps trop court pour former du copolymère. Par ailleurs, un temps de réaction de 1h30, qui permet une bonne compatibilisation des mélanges PBS/PBT, est très long et non représentatif de ce qui pourrait être réalisé industriellement.

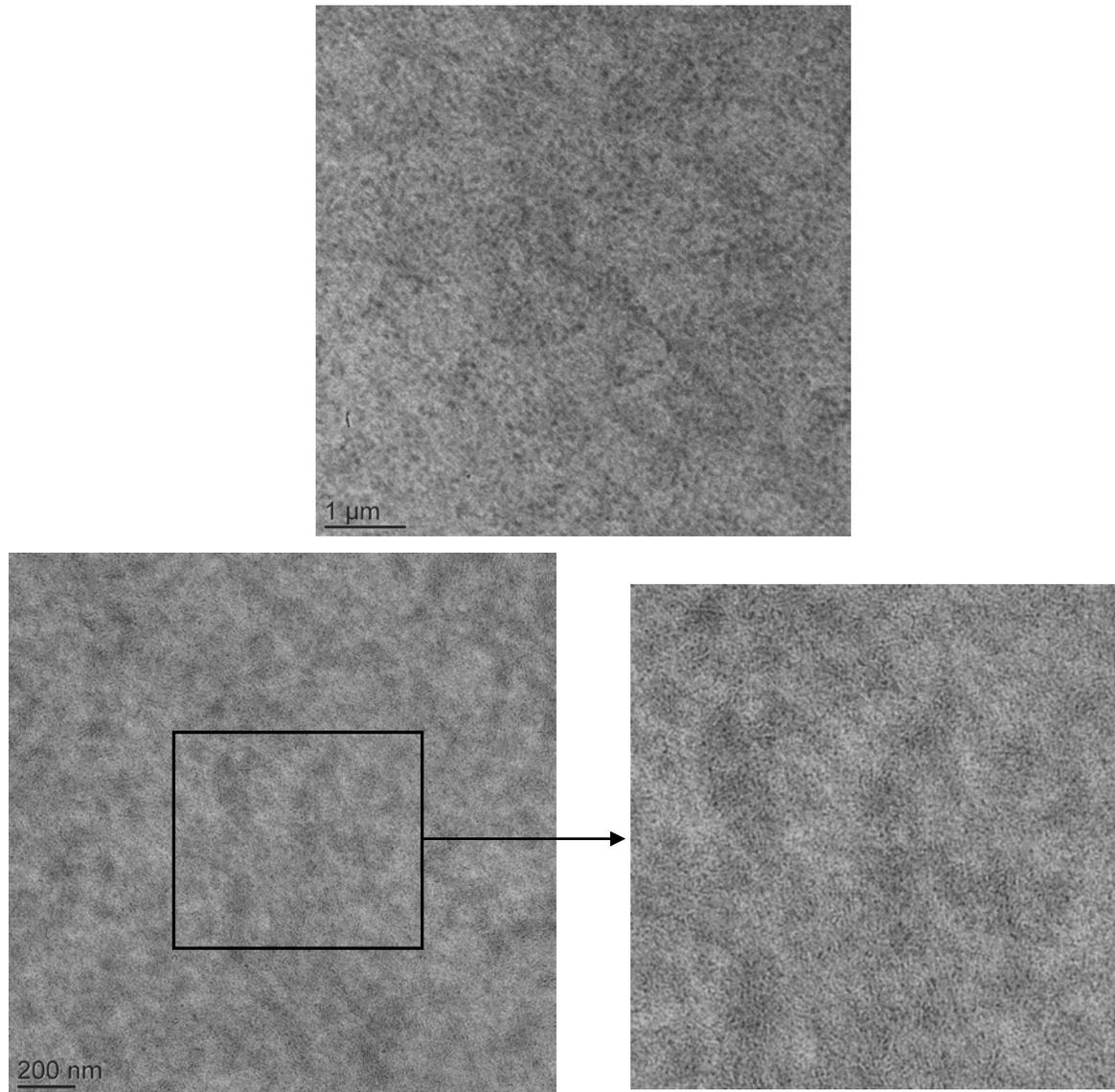


Figure 18 Observations TEM du mélange PBS/PBT dans les proportions 50/50 après 105 min de réaction à différents grossissements. Les parties plus claires sont riches en PBS, les sombres riches en PBT.

d. Propriétés thermomécaniques

Nous venons de voir que nous avons décidé de ne pas utiliser de temps de mélange incompatible avec un procédé industriel. Ainsi, les études des propriétés thermomécaniques ont été réalisées sur des mélanges ayant subi un temps de mélange en extrudeuse de 10 minutes à la suite desquelles des éprouvettes ont été moulées à l'aide de la mini presse à injecter (cf. Annexe 1).

Des analyses DMA ont permis de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques aux faibles déformations des mélanges de polyesters avec la température. Les mesures ont été réalisées entre

-60 et 100°C afin de pouvoir observer les relaxations principales T_{α} associées aux températures de transition mécanique des polymères. Les mesures des modules élastiques G' et tangente δ du PBS seul ainsi que des mélanges à base de PLA et de PBT sont présentées sur la Figure 19 et la Figure 20.

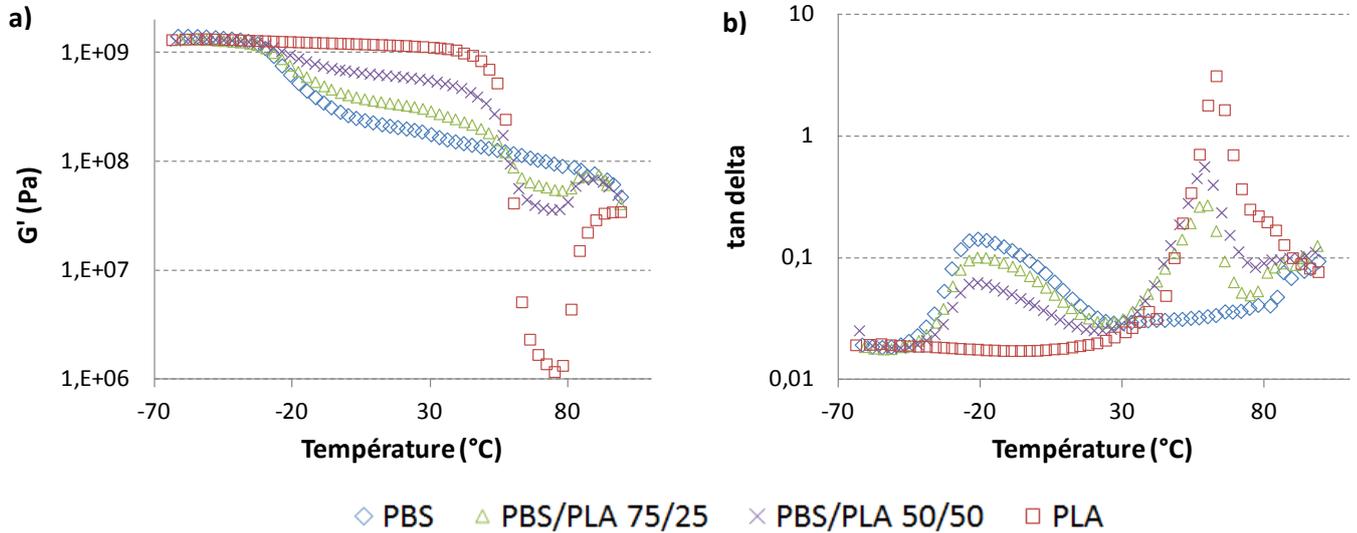


Figure 19 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/PLA extrudés à 180°C pendant 10 minutes
a) module élastique G' b) tangente delta

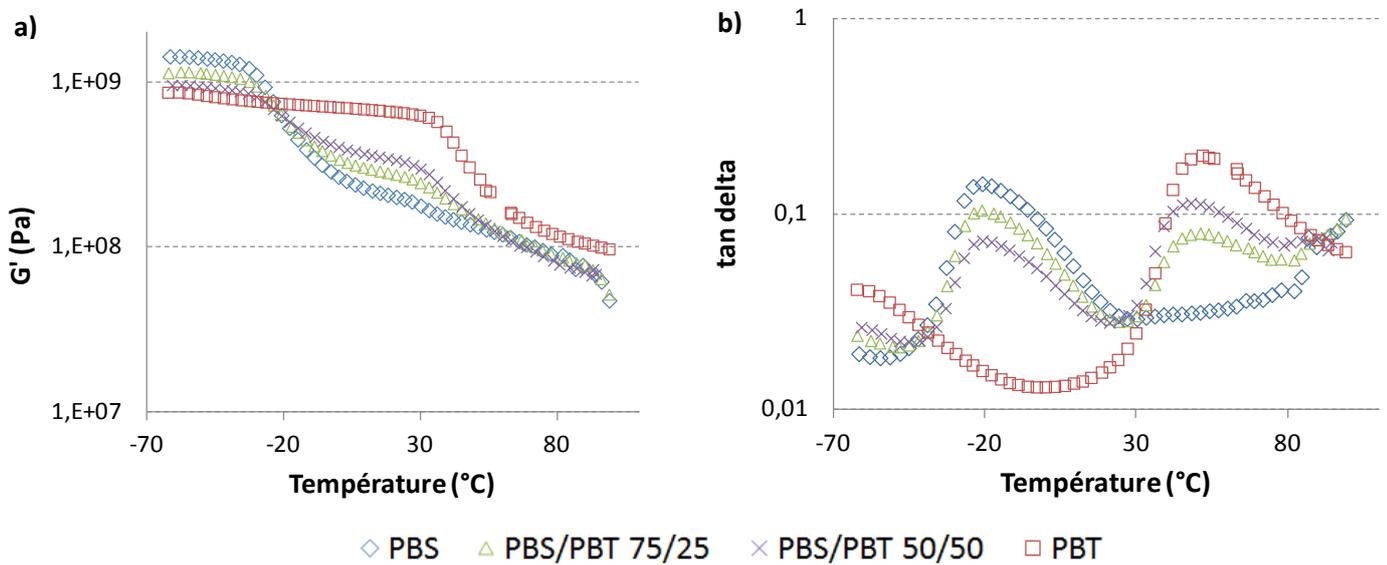


Figure 20 Analyse DMA à 1 Hz des mélanges PBS/PBT extrudés à 250°C pendant 10 minutes
a) module élastique G' b) tangente delta

Dans le cas des mélanges à base de PLA, l'augmentation du module élastique G' est très importante jusqu'à une température d'environ 50°C, conduisant à une forte rigidification des mélanges pour une utilisation dans des conditions standards de température. Une chute importante de module du PLA a

lieu à partir de 50°C, au passage de la température de transition vitreuse, puis G' augmente de nouveau à partir de 75°C, comme l'ont observé plusieurs auteurs [35, 36]. Cette augmentation de G' à partir de 75°C est attribuée à la cristallisation du PLA. Etant donné que le matériau ne peut pas cristalliser complètement dans les conditions de préparation utilisées pour réaliser les éprouvettes (avec un refroidissement dans un moule à 30°C) à cause de la faible cinétique de cristallisation du PLA, la cristallisation a lieu au-delà de la température de transition vitreuse lors de la chauffe. Ce phénomène est appelé cristallisation froide. Cette observation montre que le PLA a subi une trempe à la fin de la mise en œuvre. La présence de PBS dans les mélanges permet néanmoins d'apporter une bonne tenue mécanique des matériaux par rapport au PLA entre 50 et 90°C.

Concernant les mélanges avec le PBT, le module élastique est amélioré sur toute la plage de température, à partir de -30°C, qui conduira également à une rigidification des mélanges lors d'une utilisation dans des conditions standards de température.

Le pic de tangente δ observé vers -30°C correspond à la température de relaxation mécanique $T\alpha$ du PBS et celui observé à environ 50°C à la $T\alpha$ du PBT. A 65°C, on observe un pic qui correspond à la $T\alpha$ du PLA ainsi qu'à sa cristallisation vers 75°C. Pour tous les mélanges, avec le PLA ou le PBT, aucun changement significatif n'est observé au niveau des températures de relaxation mécanique $T\alpha$ puisque chaque $T\alpha$ correspond à la température d'un matériau pur, ce qui confirme la présence de deux phases distinctes. Ces observations montrent que les mélanges sont immiscibles en phase amorphe quelle que soit la proportion de PLA ou de PBT introduite [34, 36], et qu'il n'y a pas eu suffisamment de réactions de transestérification pour engendrer des changements de $T\alpha$ [29, 30, 37, 38].

Les profils de courbes de G' et tangente δ obtenus dans les cas des mélanges de PBS/PLA 75/25 et PBS/PBT 75/25 et 50/50 peuvent être comparés à ceux prédits par le modèle de Kerner appliqué en mode dynamique [39-43]. Ce modèle permet le calcul des modules élastique et visqueux de mélanges de polymères, connaissant ceux de chacun de ses constituants et la morphologie formée. Il fait l'hypothèse d'une interface parfaite entre les différentes phases d'un mélange. Ce modèle n'a pas pu être appliqué dans le cas des mélanges PBS/PLA en proportions 50/50 car la morphologie n'est pas bien définie.

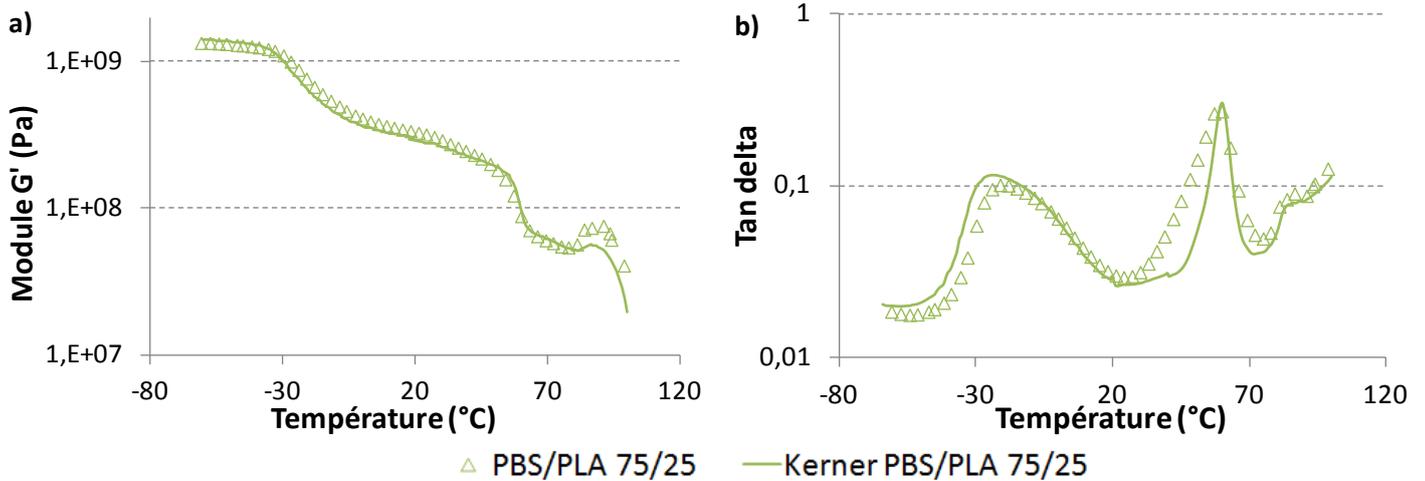


Figure 21 Analyse DMA à 1Hz du mélange PBS/PLA en proportions 75/25 comparé à la simulation issue du modèle de Kerner a) Module élastique G' b) tangente delta

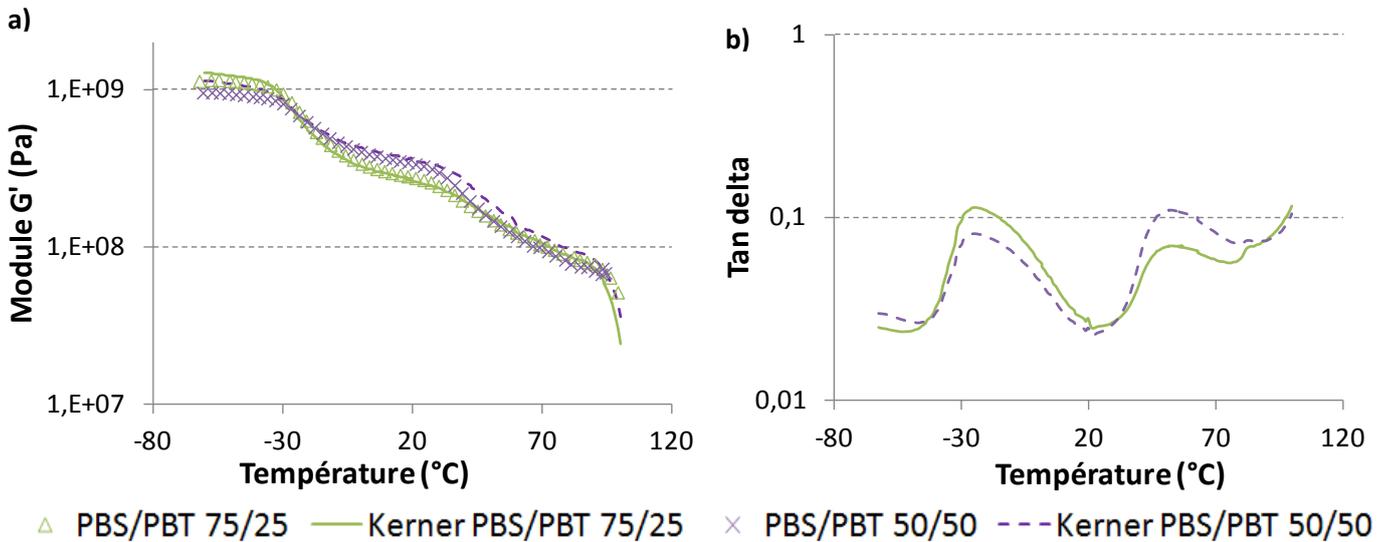


Figure 22 Analyse DMA à 1Hz des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 et 50/50 comparés à la simulation issue du modèle de Kerner a) Module élastique G' b) tangente delta

Les prédictions du modèle de Kerner et les résultats expérimentaux obtenus pour le module G' et $\tan \delta$ montrent une très bonne corrélation pour les trois mélanges (cf. Figure 21 et Figure 22). Cette concordance traduit la stabilité du comportement mécanique des différents constituants des mélanges mais aussi une interface cohésive entre le PBS et le PLA ou le PBT, qui était une hypothèse du modèle de Kerner.

e. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sur les éprouvettes produites en mini presse à injecter ont permis de mettre en évidence le comportement des mélanges de polyesters aux grandes déformations. La Figure 23 et le Tableau 10 montrent les résultats obtenus pour la mesure du module d'Young et de l'allongement à la rupture des polymères purs et en mélanges.

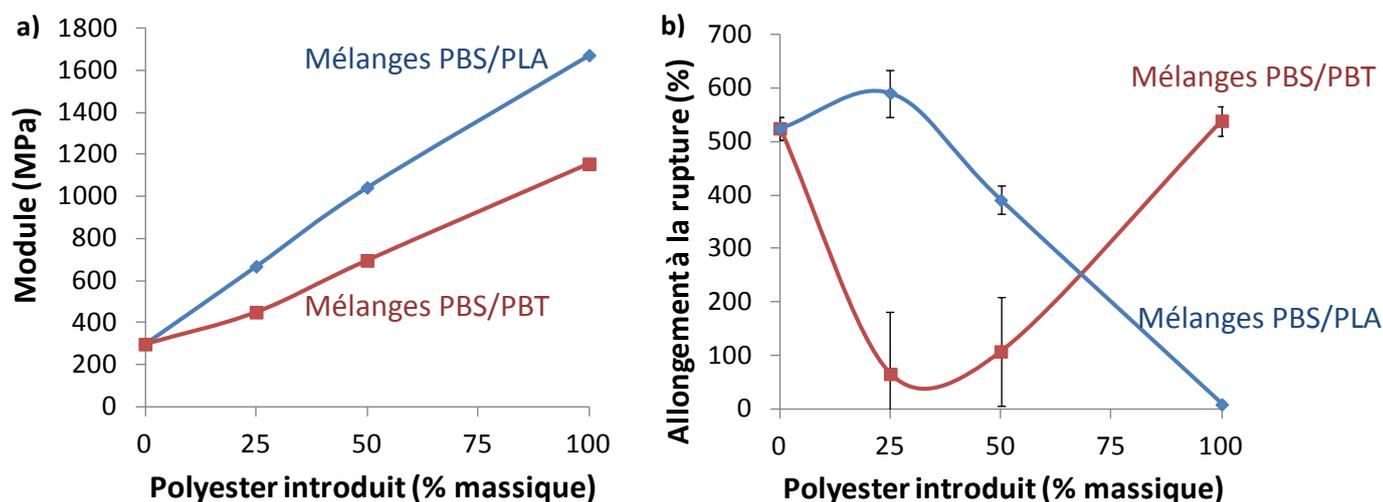


Figure 23 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 10 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT mis en œuvre pendant 10 min sur micro-extrudeuse à 180 et 250°C respectivement

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	300	35	39	530
PBS/PLA 75/25	670	34	43	590
PBS/PLA 50/50	1040	47	40	390
PLA	1670	75	65	9
PBS/PBT 75/25	450	36	33	70
PBS/PBT 50/50	700	40	34	110
PBT	1160	51	51	540

L'évolution du module par incorporation de PLA ou de PBT suit une loi de mélange quelle que soit la proportion de polyester introduite dans le mélange. Le mélange de ces polyesters avec le PBS permet d'augmenter significativement le module et d'apporter la rigidité souhaitée du matériau. La contrainte au seuil augmente également. L'évolution de l'allongement à la rupture est très différente selon l'utilisation du PLA ou du PBT. Même si le PLA est un polymère très cassant, présentant un allongement à la rupture moyen de 9%, l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PLA reste très

important, traduisant d'une part le fait que le PBS n'a pas été dégradé lors de la mise en œuvre des mélanges à 180°C et d'autre part que le PBS et le PLA présentent une bonne compatibilité, comme l'avait démontré la morphologie présentée précédemment. Au contraire, dans le cas des mélanges avec le PBT qui est un polymère aussi ductile que le PBS, l'allongement à la rupture est significativement diminué et non-répétable pour tous les essais. Ces observations peuvent être expliquées soit par une mauvaise compatibilité entre le PBS et le PBT, soit par une dégradation du PBS à la température de mise en œuvre de 250°C. Comme l'avait montré la morphologie des mélanges présentée précédemment, les nodules de PBT dispersés dans le PBS ont une taille importante, comprise entre 600 nm et 2,5 µm pour les mélanges 75/25 et 50/50, traduisant la mauvaise compatibilité des deux polyesters et pouvant conduire à de mauvaises propriétés mécaniques en traction. Un essai de mise en œuvre du PBS seul à 250°C a été réalisé pour évaluer sa dégradation à cette température. Le profil des courbes obtenues est présenté sur la Figure 24. Une série de trois éprouvettes a été réalisée et conduit à des résultats non répétables, l'allongement à la rupture allant de 10 à 350%. Ces résultats traduisent une dégradation importante du PBS à 250°C. Pour pouvoir injecter des éprouvettes sur cette mini-extrudeuse, le polymère est récupéré dans un magasin à la sortie de l'extrudeuse puis injecté. Plus le PBS reste dans le magasin, qui n'est pas sous azote, et plus il est dégradé, conduisant à une diminution de l'allongement à la rupture de plus en plus importante.

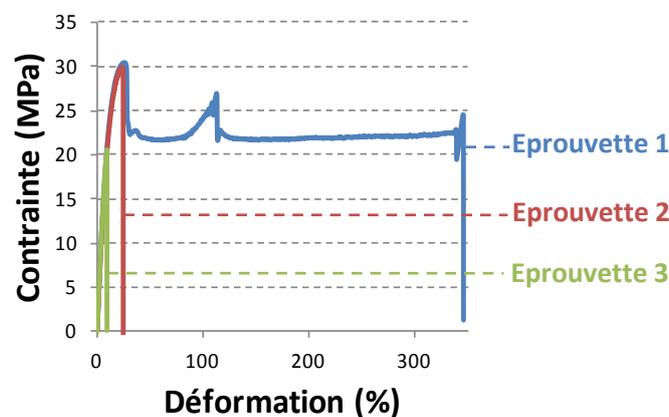


Figure 24 Evolution de l'allongement à la rupture de 3 éprouvettes de PBS ayant passé un temps croissant à 250°C dans le magasin avant injection. L'éprouvette 1 a passé environ 30 secondes et l'éprouvette 3 a passé environ 2 minutes dans le magasin à 250°C.

Pour pallier ce problème de dégradation du PBS et d'incompatibilité des mélanges PBS/PBT, l'introduction d'un agent allongeur de chaîne et compatibilisant a été envisagée. Le choix s'est porté sur un composé possédant des fonctions époxy et facile d'utilisation, le Joncryl ADR 4368, présenté dans le chapitre 3. En effet, sa forme solide facilite la mise en œuvre et sa grande fonctionnalité

augmente la réactivité avec les fonctions acide des polymères. Les fonctions époxy du Joncryl devraient permettre à la fois d'allonger les chaînes du PBS, qui conduiraient à une compétition dégradation / allongement de chaînes, mais aussi d'agir en temps que compatibilisant en couplant les chaînes de PBS et de PBT. Le Joncryl est introduit dans la mini-extrudeuse dès le début avec le PBS et le PBT. Le suivi de la force mesurée sur la mini-extrudeuse en présence de 1% massique de Joncryl est présenté sur la Figure 25. Une augmentation de cette force est observée, traduisant des réactions d'allongement de chaînes du PBS et/ou du PBT ainsi que des réactions de couplage. Le Joncryl réagit très rapidement à cette température de 250°C, quasi instantanément à partir de son introduction dans l'extrudeuse.

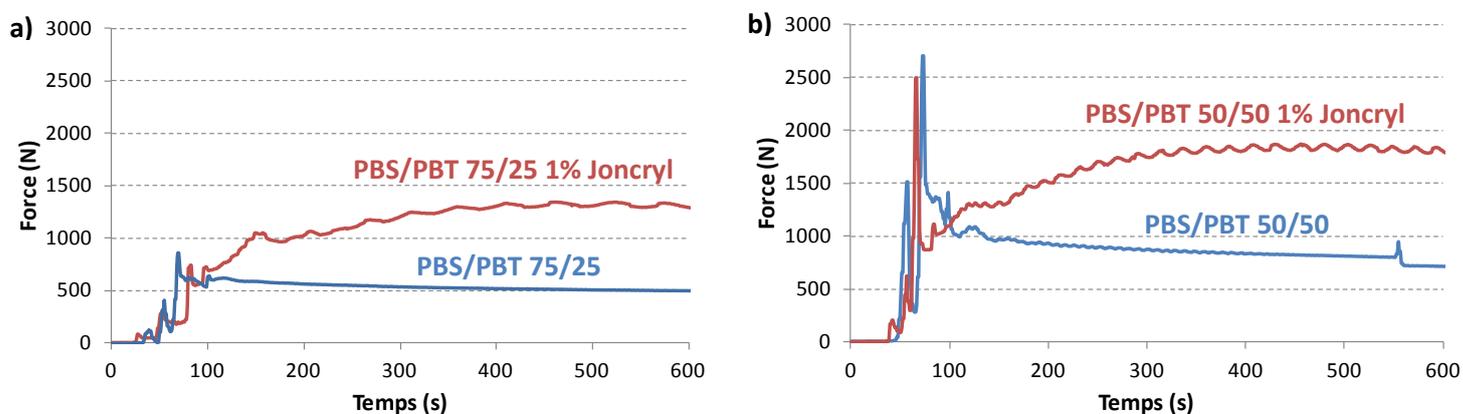


Figure 25 Evolution de la force mesurée en micro-extrudeuse sans et avec Joncryl dans les mélanges PBS/PBT en proportions a) 75/25 et b) 50/50 à 250°C

Les résultats obtenus en traction en présence de Joncryl sont présentés sur la Figure 26, en comparaison avec ceux obtenus sans Joncryl mais aussi avec le PBS seul (injecté à 160°C pour ne pas être dégradé) et le PBT seul (injecté à 250°C). Le module des mélanges PBS/PBT n'est pas modifié par l'incorporation de 1% de Joncryl. L'allongement à la rupture est nettement amélioré en présence de Joncryl, conduisant à des allongements à la rupture moyens de 350 et 310% pour les mélanges PBS/PBT 75/25 et 50/50 respectivement. De plus, la répétabilité des essais est nettement améliorée.

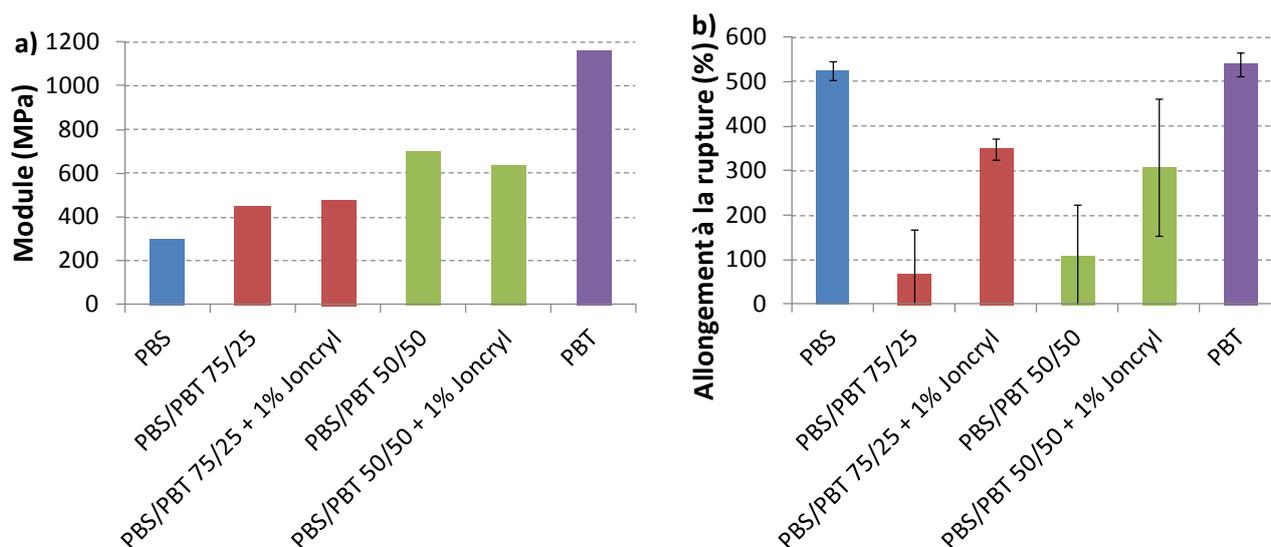


Figure 26 Propriétés mécaniques des mélanges PBS/PBT en micro extrudeuse sans et avec Joncryl
 a) Module d'Young b) Allongement à la rupture

3. Transfert à l'échelle pilote

a. Mélanges étudiés et paramètres expérimentaux utilisés

Afin d'étudier la mise en œuvre des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT à plus grande échelle, des essais ont été menés en réalisant une étape d'extrusion sur une extrudeuse Clextral puis une étape d'injection sur une presse Battenfeld (cf. Annexe 1). Le PBS utilisé est le PBS Enpol 4560J dont nous disposons en plus grande quantité. Les mélanges étudiés à l'échelle pilote et les paramètres expérimentaux utilisés pour les mettre en œuvre sont répertoriés dans le Tableau 11.

Tableau 11 Mélanges étudiés et paramètres utilisés à l'échelle pilote

Proportions et dénomination du mélange ^a	Extrusion			Injection
	Température (°C)	Vitesse de vis (rpm)	Débit d'alimentation (kg/h)	Température (°C)
PBS/PLA 75/25	180	200	6	180
PBS/PLA 75/25 1% Joncryl	180	200	3	180
PBS/PLA 50/50	180	200	6	180
PBS/PLA 50/50 1% Joncryl	180	200	3	180
PBS/PBT 75/25	250	200	6	250
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl	250	200	3	250
PBS/PBT 50/50	/	/	/	/
PBS/PBT 50/50 1% Joncryl	250	200	3	250

^a La proportion des polymères est indiquée en pourcentage massique

Les paramètres expérimentaux d'extrusion standards sélectionnés sont une vitesse de vis de 200 rpm et un débit d'alimentation de 3 kg/h. Cependant, dans le cas des mélanges non-compatibilisés, ces paramètres ont conduit à des défauts d'extrudats, illustrés par la Figure 27. Le débit d'alimentation a alors été modifié pour éliminer au maximum ce défaut qui empêche la granulation. Le mélange PBS/PBT 50/50 n'a cependant pas pu être mis en œuvre car l'irrégularité du jonc était trop importante, même en modifiant les paramètres. La présence de Joncryl dans les mélanges permet d'éliminer ces problèmes en obtenant un jonc régulier en sortie d'extrudeuse.



Figure 27 Aspect du jonc en sortie d'extrudeuse dans le cas des mélanges non-compatibilisés – Exemple du mélange PBS/PBT 75/25

b. Morphologie des mélanges après injection

La morphologie des mélanges est un paramètre influençant considérablement les propriétés finales du matériau. En effet, une mauvaise dispersion ou la présence de nodules de grande taille peut conduire à de mauvaises propriétés mécaniques. Afin de la caractériser, des observations ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les mélanges PBS/PLA ont été observés après extraction du PLA au THF afin de mieux distinguer les différents domaines.

La morphologie des mélanges PBS/PLA en proportions 75/25 sans et avec Joncryl est présentée sur la Figure 28. Dans les deux cas, le PLA est dispersé dans le PBS qui est la matrice. Même sans Joncryl, la morphologie des mélanges PBS/PLA est très fine, avec des nodules allant de 180 à 700 nm, traduisant une bonne compatibilité du PBS et du PLA. L'ajout de Joncryl permet de diminuer encore la morphologie des mélanges, avec des tailles de nodules d'environ 300 nm, il joue ainsi le rôle de compatibilisant. Sur les clichés 1 b) et 2 b), on constate une orientation du PLA dans le sens longitudinal de l'éprouvette après injection.

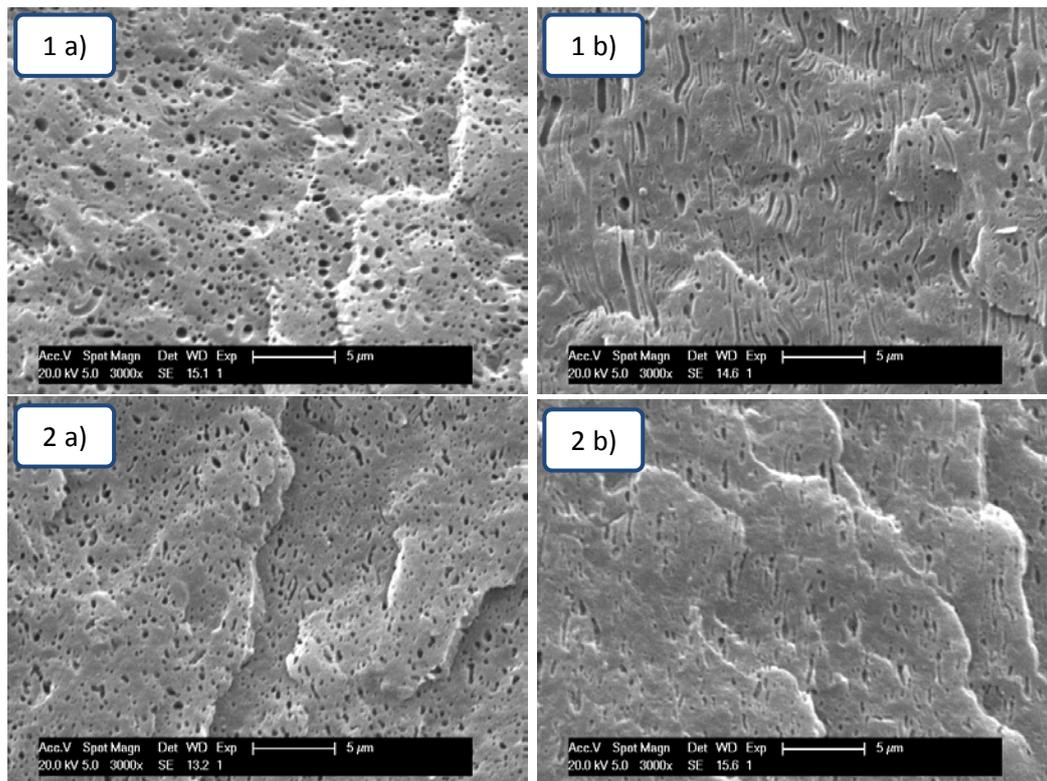


Figure 28 Observations MEB des mélanges PBS/PLA en proportions 75/25 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 180°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

Pour les mélanges PBS/PLA 50/50 présentés sur la Figure 29, La morphologie est totalement différente puisqu'on n'observe plus de nodules de PLA, mais plutôt la présence d'une morphologie co-continue quelque soit le cas. Cependant, pour les mélanges sans Joncryl, le PLA semble constituer la matrice, conduisant à des matériaux « éclatés » après extraction au THF. Au contraire, avec l'ajout de Joncryl, le PBS semble plutôt être en matrice. Comme cela était le cas pour les mélanges 75/25, le Joncryl permet également de diminuer significativement la taille des phases et conduit à une morphologie plus fine. Les clichés 1 b) et 2 b) permettent de mettre en évidence l'orientation des phases dans le sens longitudinal, le sens de l'injection.

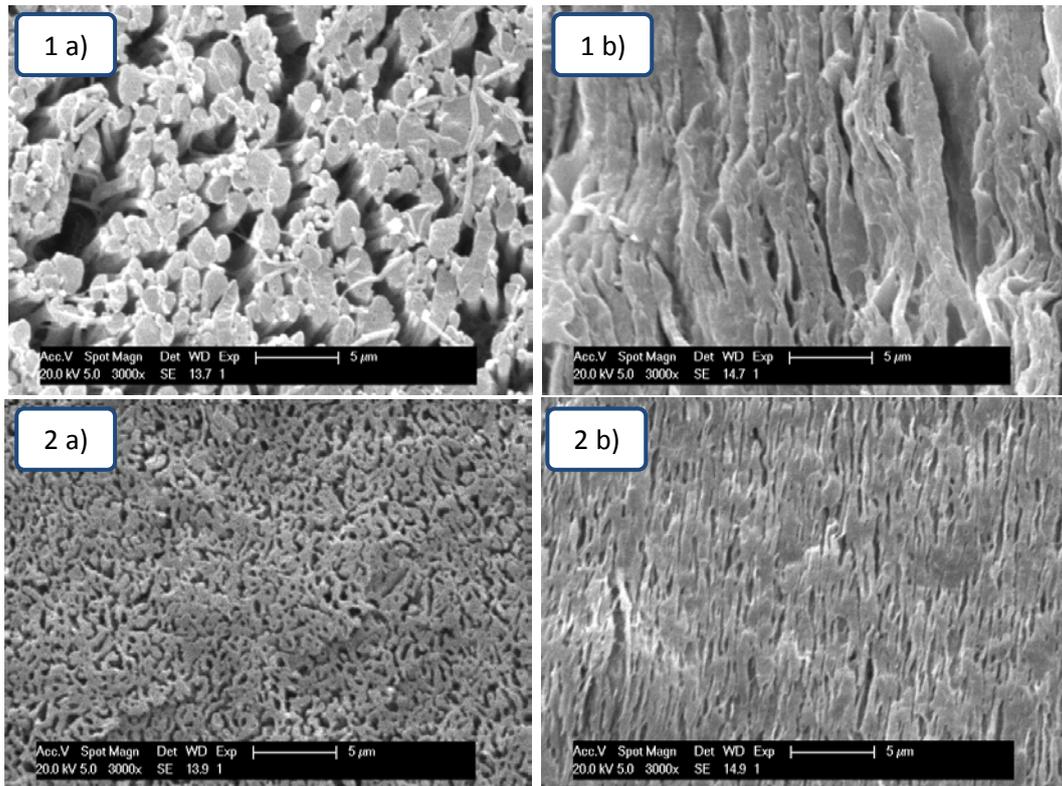


Figure 29 Observations MEB des mélanges PBS/PLA en proportions 50/50 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 180°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

La morphologie des mélanges PBS/PBT 75/25 sans Joncryl, présentée sur la Figure 30, montre la présence de nodules de PBT dispersés dans la matrice PBS. La taille de ces nodules est importante, pouvant atteindre 10 µm, traduisant la mauvaise compatibilité du PBT et du PBS. Cependant, l'ajout de Joncryl a un effet très important puisqu'il conduit à une morphologie très fine, avec la présence de nodules de PBT de petites tailles, allant jusqu'à environ 300 nm, dispersés dans la matrice PBS. La présence de Joncryl dans le mélange permet ainsi d'améliorer significativement la compatibilité des mélanges PBS/PBT 75/25.

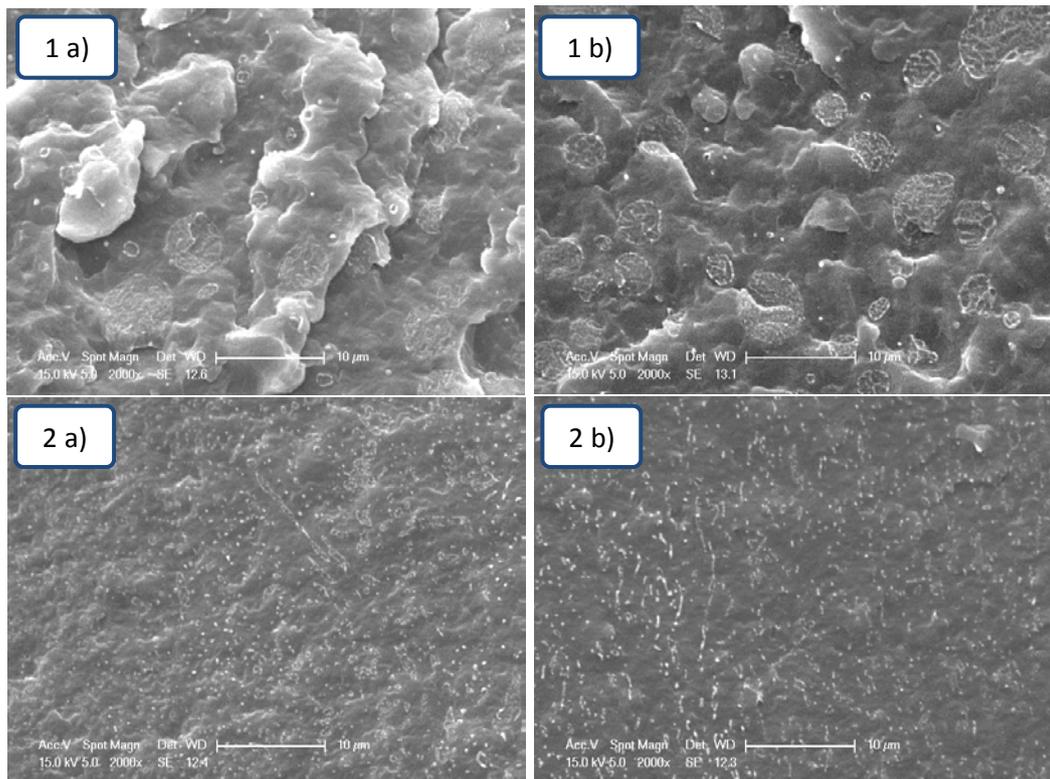


Figure 30 Observations MEB des mélanges PBS/PBT en proportions 75/25 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 250°C sans (1) et avec Joncryl (2)
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

La Figure 31 illustre la morphologie du mélange PBS/PBT 50/50 avec Joncryl, avant et après extraction du PBS au chloroforme. Ces photos révèlent une morphologie co-continue du mélange et l'extraction permet de mettre en évidence que le PBT serait plutôt en matrice. Les phases sont très orientées dans le sens longitudinal correspondant au sens de l'injection.

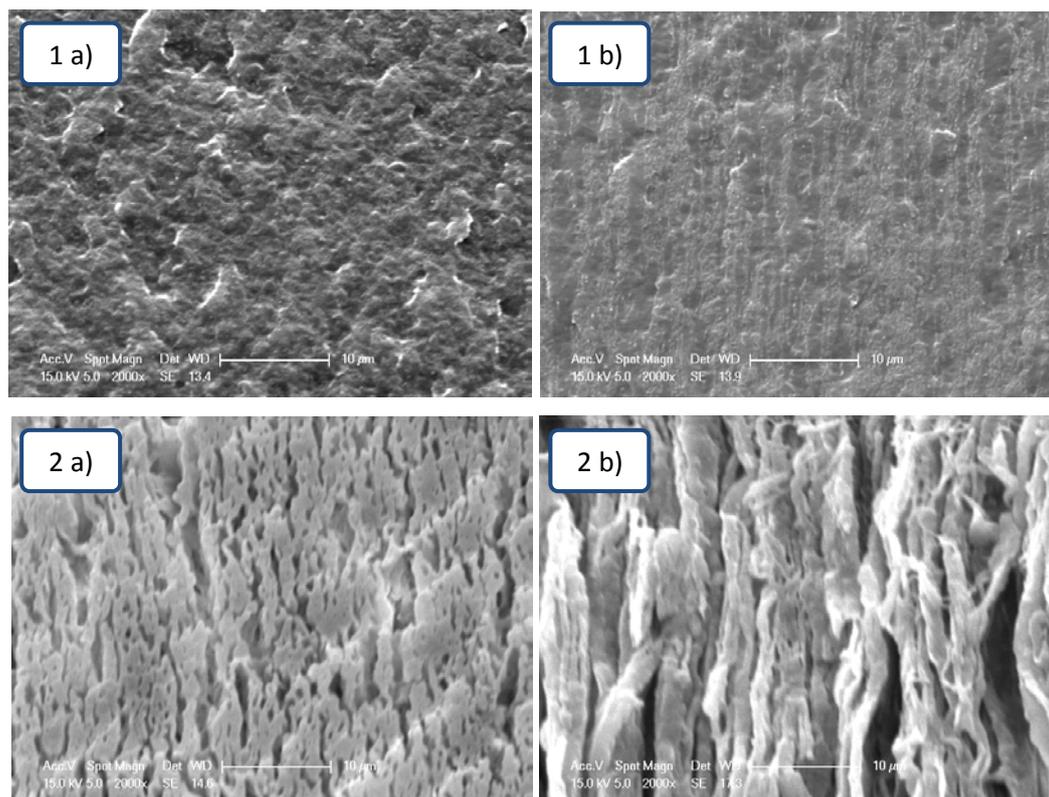


Figure 31 Observations MEB des mélanges PBS/PBT en proportions 50/50 préparés en extrudeuse pilote puis injectés à 250°C avec Joncryl, sans (1) et avec (2) extraction du PBS au Chloroforme
1 a) et 2 a) = coupe transversale ; 1 b) et 2 b) = coupe longitudinale

c. Propriétés mécaniques des mélanges

Les propriétés mécaniques des mélanges mis en œuvre ont été évaluées et comparées à celles mesurées à l'échelle de la mini-extrudeuse afin de mettre en évidence la reproductibilité, ou non, des résultats.

Les résultats des mélanges PBS/PLA sont présentés sur la Figure 32 et le Tableau 12. Les valeurs de module d'Young obtenues correspondent à celles qui avaient été obtenues lors des essais réalisés sur la mini-extrudeuse. En ce qui concerne les mesures d'allongement à la rupture, les résultats confirment ceux qui avaient été établis sur mini-extrudeuse, à savoir que les mélanges PBS/PLA conservent un très bon allongement à la rupture quelle que soit la proportion de PLA. La présence de Joncryl n'a pas non plus d'influence sur l'allongement à la rupture des mélanges. Les bonnes propriétés mécaniques en traction observées confirment la bonne compatibilité du PBS et du PLA, comme cela avait été observé par MEB. Le PBS n'a pas été dégradé au cours de la mise en œuvre par extrusion puis injection à 180°C en comparaison à sa mise en œuvre classique à 160°C, comme le montre la Figure 33. En effet, si une dégradation importante avait eu lieu, une diminution significative de l'allongement à la rupture aurait été observée.

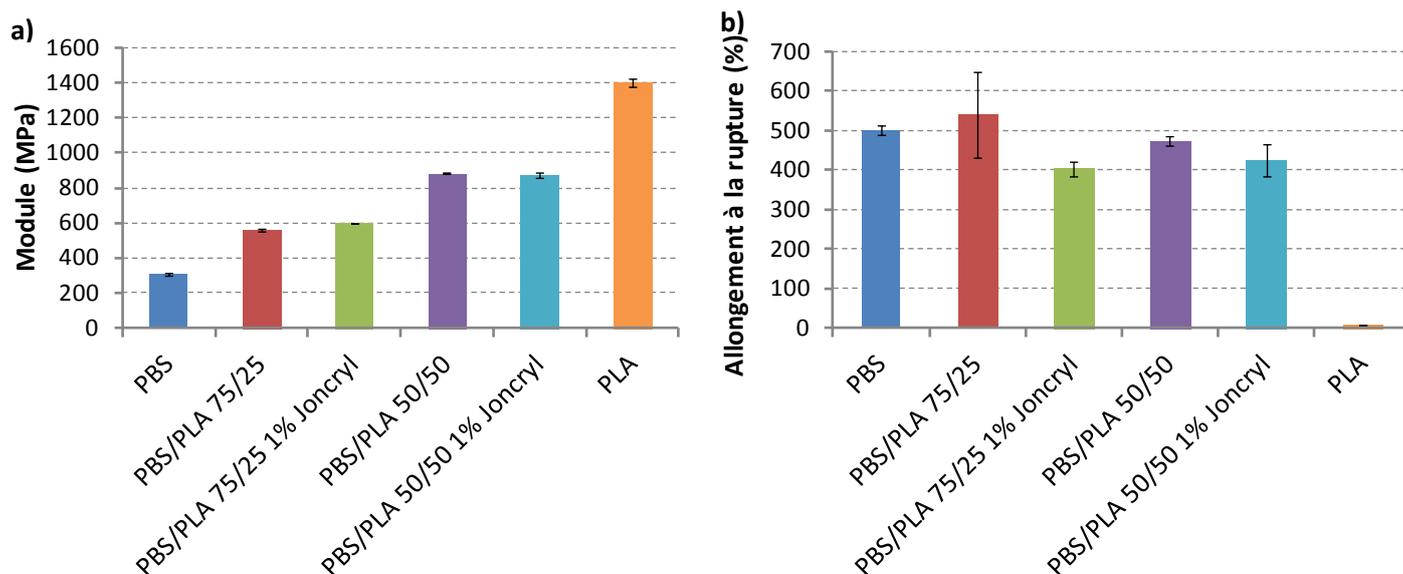


Figure 32 Propriétés des mélanges PBS/PLA préparés en extrudeuse pilote à 180°C
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 12 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PLA sans et avec Joncryl mis en œuvre à 180°C à l'échelle pilote

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	310	43	37	500
PBS/PLA 75/25	560	42	35	540
PBS/PLA 75/25 1% Joncryl	600	48	40	400
PBS/PLA 50/50	880	42	44	470
PBS/PLA 50/50 1%Joncryl	870	48	43	430
PLA	1400	69	69	7

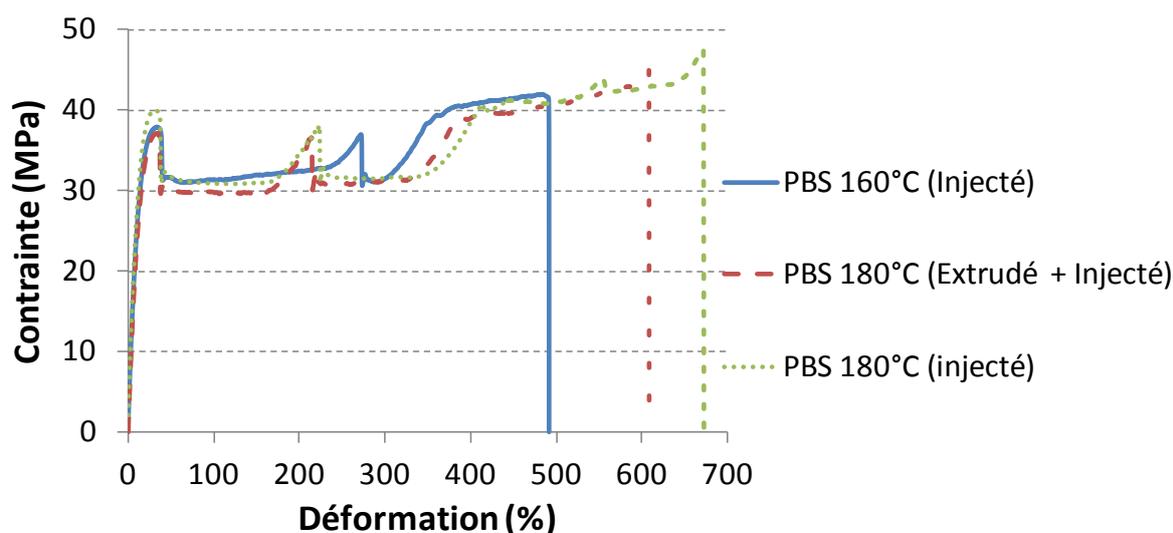


Figure 33 Comparaison de l'allongement à la rupture du PBS Enpol 4560J en fonction du process à 160°C et 180°C sur extrudeuse pilote et presse à injecter pilote

La mesure des propriétés mécaniques en traction a également été réalisée sur les mélanges PBS/PBT. Pour le module, les résultats concordent avec ceux obtenus au préalable lors des essais en mini-extrudeuse (Figure 34 et Tableau 13). En s'intéressant aux mesures d'allongement à la rupture, on constate des résultats différents de ceux établis précédemment. Comme cela était attendu, le mélange PBS/PBT en proportions 75/25 sans Joncryl présente un allongement à la rupture très faible, dû à une mauvaise compatibilité du PBS et du PBT confirmée par microscopie, mais également une dégradation importante du PBS, comme le montre la Figure 35. La mise en œuvre à 250°C dégrade le PBS de manière très importante, que ce soit lors du process complet d'extrusion puis injection ou même du process d'injection seul. Alors que l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PBT était significativement amélioré par l'ajout de Joncryl à l'échelle du laboratoire, les résultats obtenus à l'échelle pilote conduisent à des allongements à la rupture faibles et peu répétables. Même si la morphologie des mélanges avait montré une bonne dispersion du PBT dans le PBS avec le Joncryl, ces observations montrent que la dégradation du PBS est tellement importante qu'elle n'est pas compensée par l'ajout de Joncryl. Il aurait pu être envisagé de réaliser les mélanges PBS/PBT directement en réacteur en fin de synthèse du PBS pour éviter l'étape d'extrusion et limiter ainsi la dégradation du PBS. Cependant, l'étape d'injection étant indispensable, il aurait fallu ajouter le Joncryl directement dans la presse à injecter. La Figure 35 montre que cette méthode n'est pas non plus concluante car même si l'allongement à la rupture est amélioré, les éprouvettes ont un aspect extérieur non homogène. Des essais complémentaires ont également été réalisés en ajoutant 2% de Joncryl aux mélanges afin d'essayer de compenser de manière plus importante la dégradation du PBS avec les allongements de chaînes mais les résultats n'ont pas été concluants non plus.

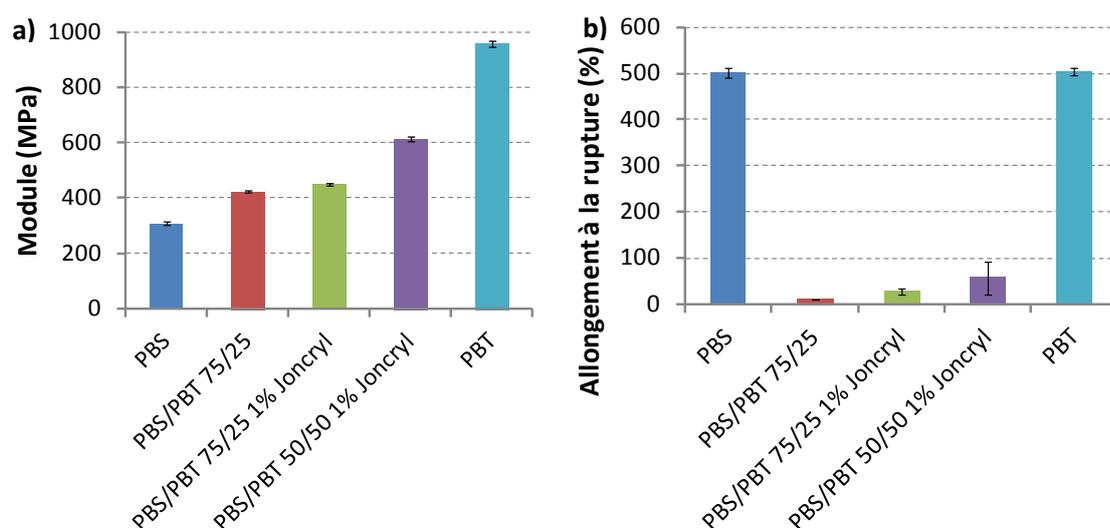
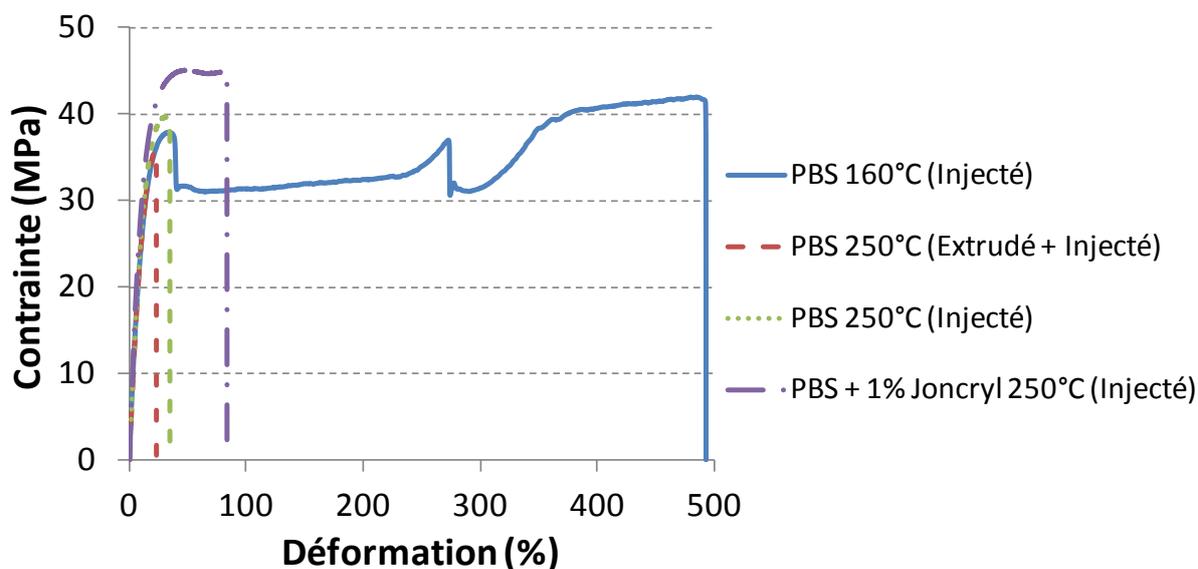


Figure 34 Propriétés des mélanges PBS/PBT préparés en extrudeuse pilote à 250°C
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

Tableau 13 Propriétés mécaniques en traction des mélanges PBS/PBT sans et avec Joncryl mis en œuvre à 250°C à l'échelle pilote

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PBS	310	43	37	500
PBS/PBT 75/25	420	31	31	10
PBS/PBT 75/25 1% Joncryl	450	40	41	30
PBS/PBT 50/50 1% Joncryl	610	40	32	60
PBT	960	47	41	500


Figure 35 Comparaison de l'allongement à la rupture du PBS Enpol 4560J en fonction du process à 160°C et 250°C sur extrudeuse pilote et presse à injecter pilote

4. Etude de la dégradation hydrolytique

a. Tests de reprise en eau

Les tests de reprise en eau ont été effectués par pesées régulières d'éprouvettes injectées placées à 40°C / 100% HR. Le taux de reprise en eau du PLA est inférieur à celui du PBS, 1,1 et 1,4% respectivement au bout de 1300h, et n'atteint pas de plateau stable, il continue à augmenter légèrement de façon régulière comme le PBS. La présence de PLA permet de diminuer faiblement l'absorption en eau des mélanges, la diffusion de l'eau dans ces matériaux est donc proche de celle dans le PBS. L'ajout de Joncryl dans les mélanges diminue légèrement le taux de reprise en eau, comme cela avait été observé dans le chapitre 3. Le phénomène de désorption qui a lieu dans le cas du PBS après 200h est également observé avec un comportement similaire dans le cas des mélanges,

mais est très faible dans le cas du PLA, qui est à l'état vitreux à 40°C et n'offre donc pas de mobilité aux chaînes.

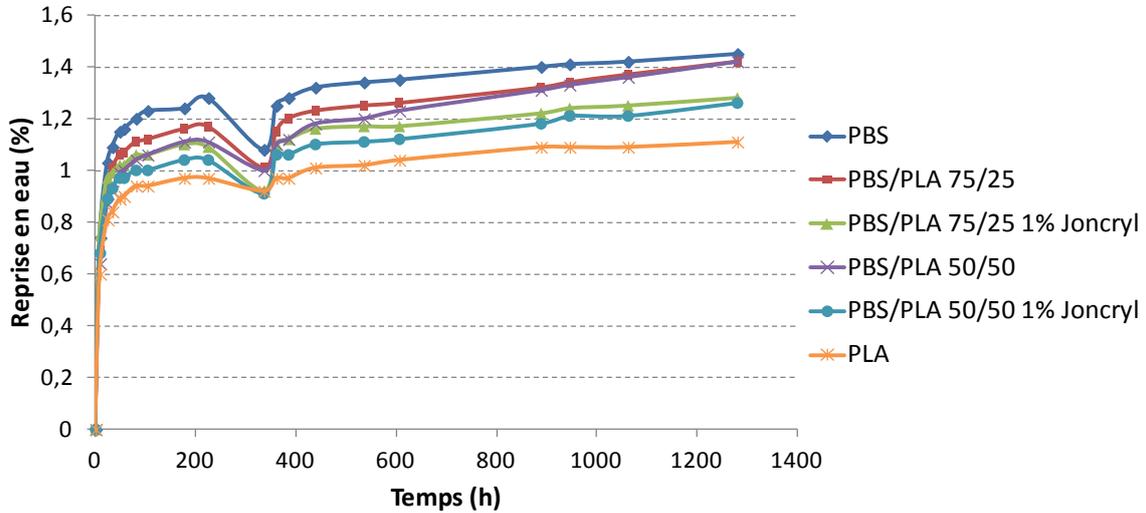


Figure 36 Tests de reprise en eau des mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR

Le PBT atteint un taux d'absorption stable au bout de 200h d'environ 0,5% comme ont pu le constater d'autres auteurs [44]. Les tests de reprise en eau des mélanges PBS/PBT montre une absorption d'eau significativement diminuée avec l'ajout de PBT, qui doit agir comme barrière physique à l'eau, la température étant inférieure à sa température de transition vitreuse. Le taux d'absorption des mélanges tend cependant à augmenter continuellement comme le PBS. Le phénomène de désorption qui a lieu dans le cas du PBS après 200h est également observé dans le cas des mélanges, mais est atténué avec l'introduction de PBT et n'apparaît pas dans le cas du PBT.

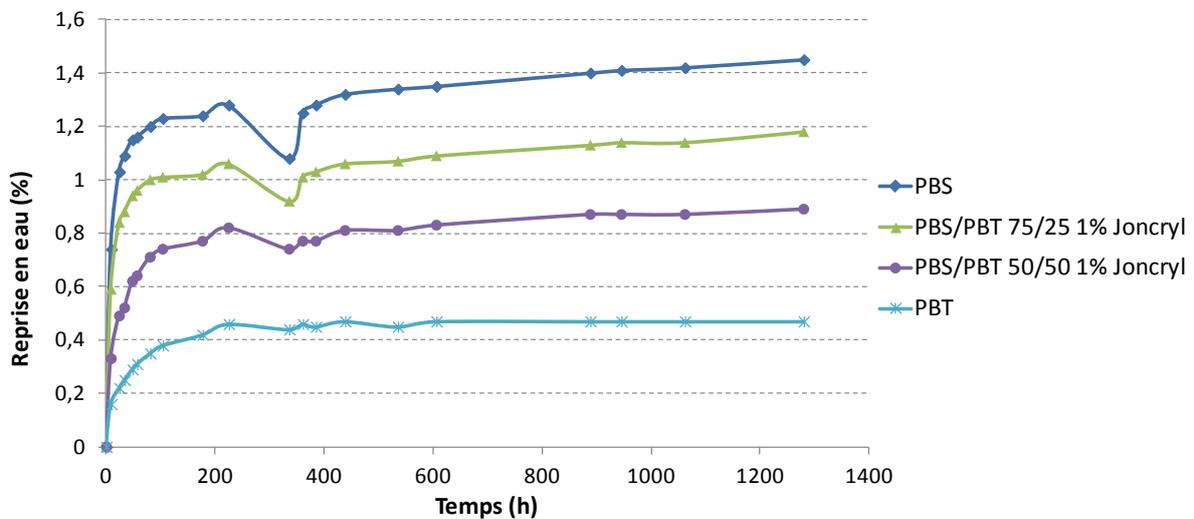


Figure 37 Tests de reprise en eau des mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR

b. Evolution de la viscosité réduite

Le suivi de la viscosité réduite sur les éprouvettes placées en vieillissement à 40°C, 100% HR a permis d'évaluer la dégradation hydrolytique des mélanges de polymères.

Le PLA se dégrade très peu dans les conditions de stockage appliquées dans le cadre de cette étude, car la température est en dessous de la T_g du PLA (Figure 38). La présence de PLA permet de limiter la dégradation hydrolytique mais la présence de Joncryl dans les mélanges accélère significativement la vitesse d'hydrolyse. Nous l'avons constaté dans le chapitre précédent sur les échantillons de PBS contenant 1% massique de Joncryl.

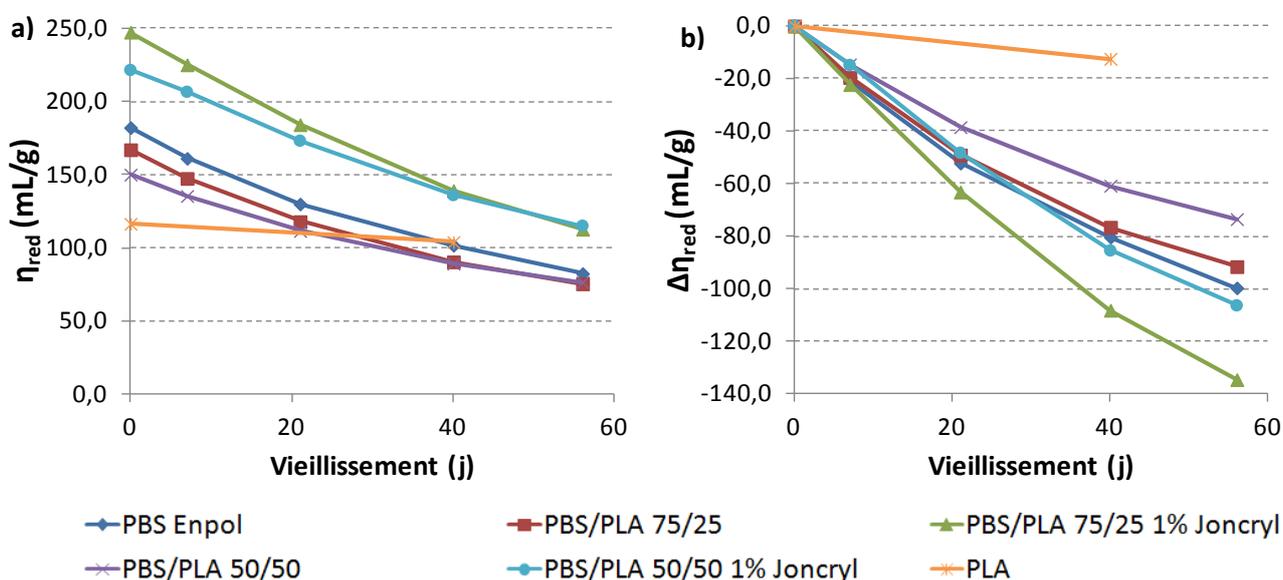


Figure 38 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR (Extrusion et injection pilote)

Les mesures de viscosité réduite du PBT seul montrent que celui-ci n'a pas subi de dégradation hydrolytique dans les conditions de stockage utilisées car il est stable face à l'hydrolyse en dessous de sa température de transition vitreuse [44] (Figure 39). Le PBT apporte une meilleure stabilité aux mélanges, même en présence de Joncryl. En effet, les mélanges comportant 25 et 50% de PBT améliorent la stabilité de 40 et 70% respectivement. Ce phénomène est certainement lié à la reprise en eau significativement diminuée avec l'ajout de PBT. Ainsi, la diffusion de l'eau dans le matériau est réduite et par conséquent la dégradation limitée.

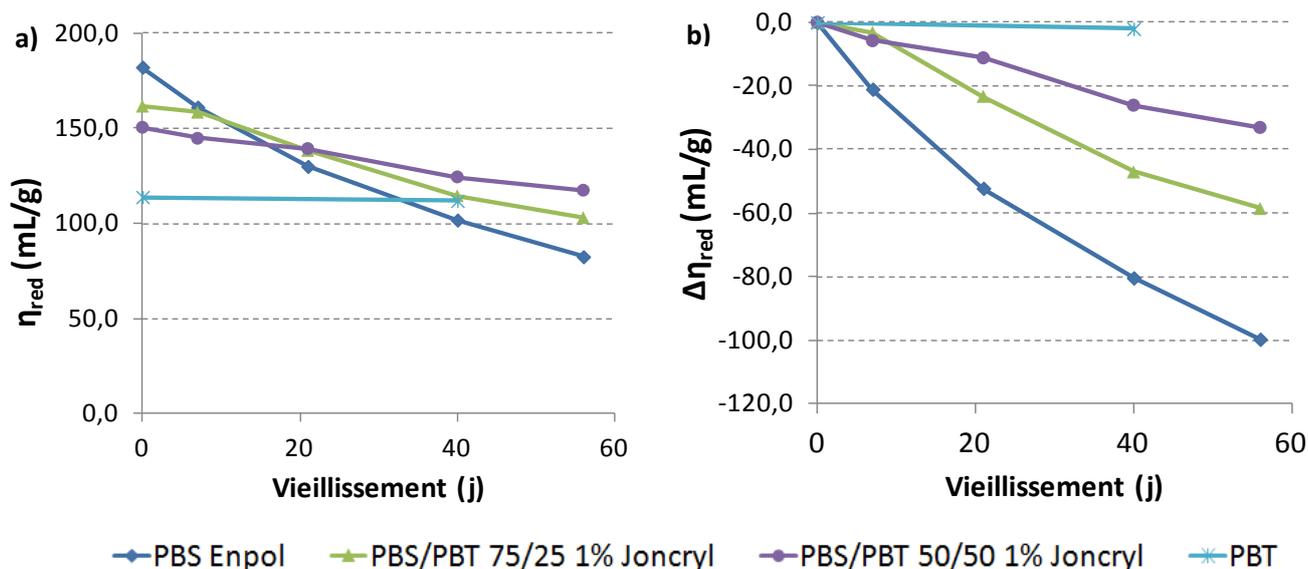


Figure 39 Evolution de a) la viscosité réduite et de b) la variation de viscosité réduite en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR (Extrusion et injection pilote)

c. Evolution des propriétés mécaniques en traction

Le suivi des propriétés mécaniques en traction sur les éprouvettes préparées en extrudeuse pilote et presse à injecter pilote est important pour évaluer la durée de vie des produits. Les mesures du module et de l'allongement à la rupture ont été réalisées sur 56 jours de vieillissement. La Figure 40 et la Figure 41 montrent l'évolution des propriétés dans le cas des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT respectivement. Le module tend à augmenter légèrement dans tous les cas, dû à une augmentation de la cristallinité au cours du vieillissement. Dans le cas des mélanges PBS/PLA, la présence de PLA ne permet pas de conserver les propriétés, l'allongement à la rupture n'est pas amélioré voire même détérioré dans le cas du PBS/PLA 50/50. Cependant, la présence de Joncryl dans le mélange permet de conserver un bon allongement à la rupture plus longtemps grâce aux allongements de chaîne qui permettent de s'éloigner de la masse molaire critique (cf. Chapitre 2). L'analyse des mélanges PBS/PBT avec Joncryl ne permet pas quant à elle de conclure car l'allongement à la rupture de départ des échantillons était déjà très faible. L'allongement à la rupture du PBT est conservé pendant les 56 jours de vieillissement, traduisant une faible dégradation hydrolytique du matériau comme l'avait montré l'évolution de la viscosité réduite en solution.

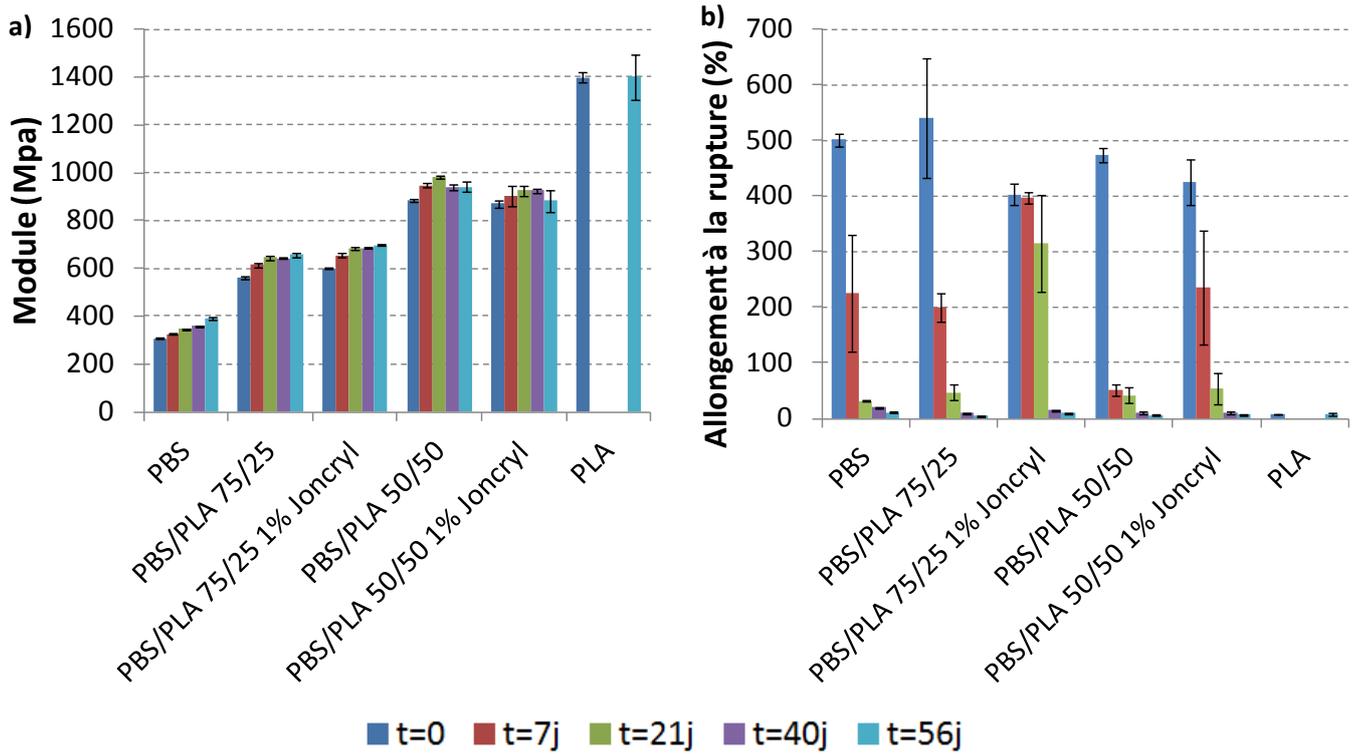


Figure 40 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PLA à 40°C, 100% HR
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

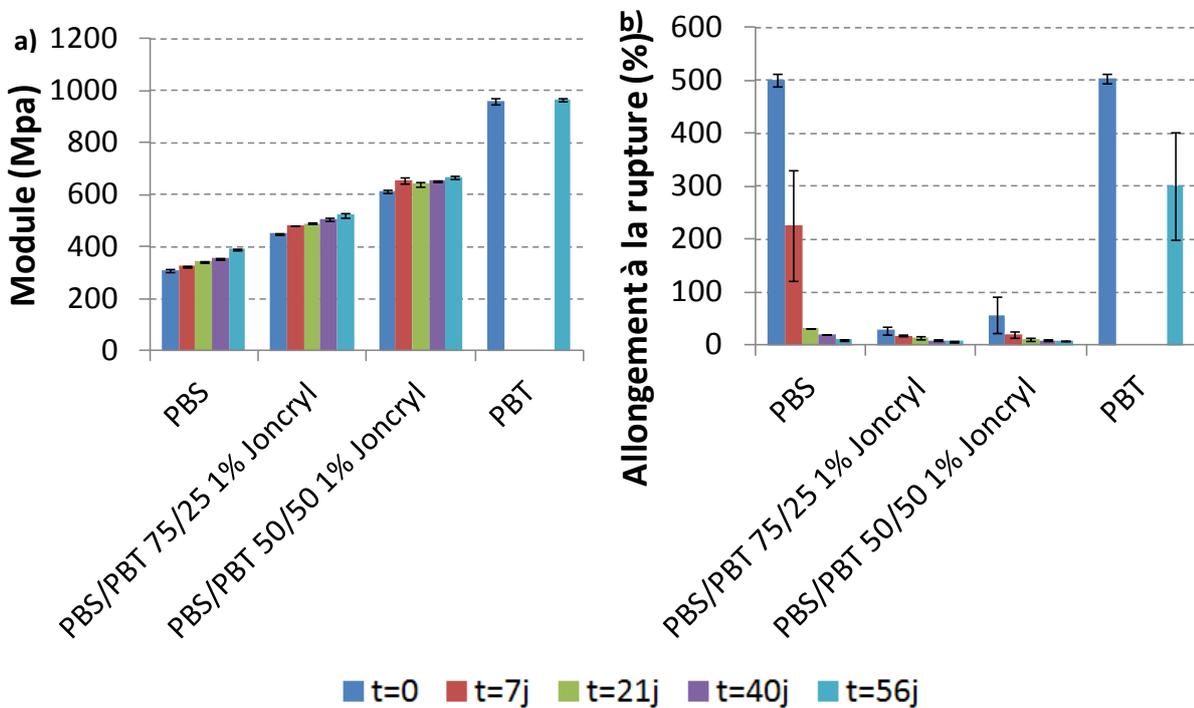


Figure 41 Evolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement pour les mélanges PBS/PBT à 40°C, 100% HR
a) Module d'Young et b) Allongement à la rupture

5. Conclusion

Les mélanges de polyesters du PBS avec le PLA et le PBT ont été analysés à différentes échelles. L'étude à l'échelle du laboratoire a permis de mettre en évidence la présence ou non de réactions d'échange entre les polyesters. Dans le cas des mélanges PBS/PLA, ces réactions n'ont pas été observées, quelle que soit la proportion de PLA dans le mélange, principalement dû à une température de mélange de 180°C trop basse. Au contraire, les mélanges PBS/PBT ont montré la présence de réaction d'échange, observées après 105 minutes de mélange à 250°C. Ces réactions se sont révélées plus nombreuses dans le cas des mélanges en proportions 50/50 conduisant à un mélange très compatibilisé. Cependant, la dégradation du PBS a pu être mise en évidence à cette température, se traduisant par un allongement à la rupture très faible des éprouvettes injectées, mais pouvant être limitée par l'ajout de Joncryl. Les propriétés mécaniques des mélanges se sont révélées très intéressantes pour améliorer la rigidité du PBS, tout en conservant un allongement à la rupture important dans le cas des mélanges PBS/PLA et PBS/PBT avec Joncryl.

Le transfert de ces mélanges à l'échelle pilote a mis en évidence des irrégularités du jonc en sortie d'extrudeuse difficiles à éliminer en jouant seulement sur les paramètres d'extrusion, puis éliminés avec l'ajout de 1% en masse de Joncryl dans chaque mélange. Les propriétés mécaniques obtenues dans le cas des mélanges PBS/PLA ont confirmé celles qui avaient été établies à plus petite échelle et la présence de Joncryl n'a pas eu d'impact sur ces propriétés. Cependant, le Joncryl qui avait permis d'améliorer l'allongement à la rupture des mélanges PBS/PBT à l'échelle du laboratoire n'a pas conservé cette amélioration à plus grande échelle. En effet, le PBS a subi une dégradation trop importante par les procédés d'extrusion puis d'injection à 250°C. Une perspective de ce travail pourrait être de mettre en œuvre ce mélange exclusivement sous azote ou de réaliser le mélange 75/25 en réacteur puis essayer d'injecter à 180°C pour ne pas dégrader le PBS.

L'étude de la dégradation hydrolytique a montré que la présence de PLA engendrait peu d'améliorations de la stabilité du PBS et que celle-ci était détériorée en présence de Joncryl par rapport au PBS. Néanmoins, le Joncryl permettant d'augmenter la masse molaire initiale du mélange, les propriétés mécaniques ont pu être conservées plus longtemps. La présence de PBT apporte au contraire une meilleure stabilité au mélange, même en présence de Joncryl, mais n'a pas pu être mise en évidence au niveau des propriétés mécaniques qui étaient faibles initialement.

IV. Conclusion du chapitre 4

Un tableau récapitulatif des modifications apportées aux propriétés mécaniques et à la vitesse de dégradation hydrolytique permet d'avoir une vision plus globale de l'influence de chaque charge ou polyester incorporé par voie mélange. Dans l'optique de limiter l'hydrolyse, l'incorporation de carbonate de calcium sera la solution la plus efficace. Pour améliorer significativement le module tout en conservant un bon allongement à la rupture, un mélange avec le PLA sera le plus adéquat.

	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Vitesse de dégradation
PBS CaCO ₃	↗	↘	=	↘↘
PBS Talc	↗↗	↗	↘↘	↘↘
PBS PLA	↗↗	↗	=	=
PBS/PBT	↗	↗	↘↘	↘↘

Références bibliographiques

1. McGenity, P.M., *et al.*, *Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength*. *Polymer*, 1992. **33**(24): p. 5215-5224.
2. de Medeiros, E.S., *et al.*, *Nucleating Effect and Dynamic Crystallization of a Poly(propylene)/Talc System*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001. **66**(2): p. 523-531.
3. Whaling, A., R. Bhardwaj, and A.K. Mohanty, *Novel Talc-Filled Biodegradable Bacterial Polyester Composites*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. **45**(22): p. 7497-7503.
4. Guerrica-Echevarría, G., J.I. Eguiazábal, and J. Nazábal, *Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites*. *European Polymer Journal*, 1998. **34**(8): p. 1213-1219.
5. El-Midany, A. and S. Ibrahim, *The effect of mineral surface nature on the mechanical properties of mineral-filled polypropylene composites*. *Polymer Bulletin (Berlin)*, 2010. **64**(4): p. 387-399.
6. Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*. 2001: Elsevier Science.
7. Kotliar, A.M., *Interchange reactions involving condensation polymers*. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 1981. **16**(1): p. 367-395.
8. Wang, L.-H., *et al.*, *Thin-layer chromatography of copolyesters from blends of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate*. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1990. **29**(2-3): p. 171-183.
9. Hovenkamp, S.G., *Kinetic aspects of catalyzed reactions in the formation of poly(ethylene terephthalate)*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1971. **9**(12): p. 3617-3625.
10. Carduner, K.R., *et al.*, *Studies on the role of organophosphites in polyester blends: I. ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990. **40**(5-6): p. 963-975.
11. Cheung, M.F., *et al.*, *Studies on the role of organophosphites in polyester blends: II. The inhibition of ester-exchange reactions*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1990. **40**(5-6): p. 977-987.
12. Kowalewski, T. and A. Galeski, *Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986. **32**(1): p. 2919-2934.
13. Papageorgiou, G.Z., D.S. Achilias, and D.N. Bikiaris, *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
14. Fuad, M.Y.A., *et al.*, *Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites - effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser*. *eXPRESS Polymer Letters*, 2010. **4**(10): p. 611-620.
15. Velasco, J.I., J.A. De Saja, and A.B. Martínez, *Crystallization behavior of polypropylene filled with surface-modified talc*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **61**(1): p. 125-132.
16. Sinha Ray, S., *et al.*, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials*. *Chemistry of Materials*, 2003. **15**(7): p. 1456-1465.
17. Sinha Ray, S., *et al.*, *New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology*. *Polymer*, 2003. **44**(3): p. 857-866.
18. Sinha Ray, S., *et al.*, *New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties*. *Macromolecules*, 2002. **35**(8): p. 3104-3110.

19. Gao, W., *et al.*, *Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability*. Powder Technology, (0).
20. Tracy, M.A., *et al.*, *Factors affecting the degradation rate of poly(lactide-co-glycolide) microspheres in vivo and in vitro*. Biomaterials, 1999. **20**(11): p. 1057-1062.
21. Giannelis, E.P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications*. Applied Organometallic Chemistry, 1998. **12**(10-11): p. 675-680.
22. Yano, K., A. Usuki, and A. Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(11): p. 2289-2294.
23. Eersels, K.L.L. and G. Groeninckx, *Influence of interchange reactions on the crystallization and melting behaviour of polyamide blends as affected by the processing conditions*. Polymer, 1996. **37**(6): p. 983-989.
24. Eersels, K.L.L. and G. Groeninckx, *Thermal analysis of polyamide blends as obtained by reactive melt-extrusion: Influence of blend composition on crystallization and melting behavior*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **63**(5): p. 573-580.
25. Lenz, R.W. and S. Go, *Crystallization-induced reactions of copolymers. III. Ester interchange reorganization of poly(cis/trans-1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1973. **11**(11): p. 2927-2946.
26. Fakirov, S., M. Sarkissova, and Z. Denchev, *Sequential reordering in condensation copolymers, 1. Melting- and crystallization-induced sequential reordering in immiscible blends of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate or polyarylate*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(9): p. 2837-2867.
27. Fakirov, S., M. Sarkissova, and Z. Denchev, *Sequential reordering in condensation copolymers, 3. Miscibility-induced sequential reordering in random copolyesteramides*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(9): p. 2889-2907.
28. Andresen, E. and H.G. Zachmann, *Studies of miscibility, transesterification and crystallization in blends of poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate)*. Colloid and Polymer Science, 1994. **272**(11): p. 1352-1362.
29. Takeda, Y. and D.R. Paul, *Phase homogenization of mixtures of poly(m-xylene adipamide) and nylon 6 by interchange reactions*. Polymer, 1991. **32**(15): p. 2771-2778.
30. Takeda, Y. and D.R. Paul, *The effect of physical interactions on melt-phase homogenization of mixtures of poly(m-xylene adipamide) with aliphatic polyamides induced by interchange reactions*. Polymer, 1992. **33**(18): p. 3899-3907.
31. Zheng, W.-g., *et al.*, *Studies on the transesterification of polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends. I: Mechanisms and extent of reaction*. Polymer International, 1994. **34**(3): p. 301-306.
32. Porter, R.S. and L.-H. Wang, *Compatibility and transesterification in binary polymer blends*. Polymer, 1992. **33**(10): p. 2019-2030.
33. Park, S.S., S.H. Chae, and S.S. Im, *Transesterification and crystallization behavior of poly(butylene succinate)/poly(butylene terephthalate) block copolymers*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998. **36**(1): p. 147-156.
34. Kim, Y.J. and O.O. Park, *Miscibilities and rheological properties of poly(butylene succinate)-poly(butylene terephthalate) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **72**(7): p. 945-951.
35. Yokohara, T. and M. Yamaguchi, *Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS*. European Polymer Journal, 2008. **44**(3): p. 677-685.
36. Shibata, M., Y. Inoue, and M. Miyoshi, *Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate)*. Polymer, 2006. **47**(10): p. 3557-3564.

37. Denchev, Z., et al., *Sequential reordering in condensation copolymers, 4. Crystallization-induced sequential reordering in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate copolymers as revealed by the behavior of the amorphous phases*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998. **199**(2): p. 215-221.
38. Ignatov, V.N., et al., *PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 5050 blends*. *Polymer*, 1997. **38**(1): p. 195-200.
39. Bandyopadhyay, G.G., et al., *Dynamic properties of NR/EVA polymer blends: Model calculations and blend morphology*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **72**(2): p. 165-174.
40. Bandyopadhyay, G.G., et al., *Viscoelastic behavior of polypropylene/nitrile rubber thermoplastic elastomer blends: Application of Kerner's models for reactively compatibilized and dynamically vulcanized systems*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(8): p. 1417-1432.
41. Rösch, J., *Modeling the mechanical properties in polypropylene/polyamide-6 blends with core shell morphology*. *Polymer Engineering and Science*, 1995. **35**(24): p. 1917-1922.
42. Mazich, K.A., et al., *Mean field calculations of the dynamic mechanical properties of two-phase elastomer blends: Included particles in a matrix phase*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989. **37**(7): p. 1877-1888.
43. Poomalai, P., T.O. Varghese, and Siddaramaiah, *Investigation on thermoplastic co-poly(ether-ester) elastomer toughened poly(methylmethacrylate) blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **109**(6): p. 3511-3518.
44. Bastioli, C., I. Guanella, and G. Romano, *Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites*. *Polymer Composites*, 1990. **11**(1): p. 1-9.