
Etude bibliographique sur le poly(butylène succinate)

Sommaire

I.	Introduction.....	18
II.	Les bioplastiques : vers l'utilisation de matériaux « verts ».....	18
1.	Marché des thermoplastiques	18
2.	Développement de matériaux « verts ».....	19
3.	Compétition bioplastiques / ressources alimentaires.....	20
III.	Le poly(butylène succinate).....	21
1.	Monomères utilisés.....	21
a.	Acide succinique	21
b.	1,4-butanediol	25
2.	Principales voies de synthèses du PBS	26
a.	Polycondensation directe.....	27
b.	Polycondensation par transestérification	29
c.	Polycondensation directe et allongement de chaînes	30
d.	Synthèse du PBS catalysée par une lipase.....	30
3.	Propriétés du PBS.....	31
a.	Structures cristallines	31
b.	Propriétés thermiques.....	34
c.	Propriétés mécaniques.....	37
d.	Propriétés barrières.....	38
IV.	Dégradation hydrolytique des polyesters	39
1.	Mécanisme de dégradation par hydrolyse.....	39
2.	Conséquences sur les grandeurs caractéristiques	41
3.	Paramètres influençant la dégradation.....	44
a.	Paramètres environnementaux.....	44
b.	Propriétés du matériau	45
c.	Conditions de synthèse : cas du catalyseur.....	54
V.	Conclusion du chapitre 1.....	56
	Références bibliographiques	57

I. Introduction

Le poly(butylène succinate) (PBS) est un des polymères potentiellement biosourcé à 100%, obtenu à partir d'acide succinique et de 1,4-butanediol. Cependant, il peut présenter des défaillances à moyen ou long terme, en fonction des conditions environnementales. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de ce polyester. La seconde partie résume les données de la littérature concernant la dégradation hydrolytique des polyesters, en essayant de développer plus particulièrement celle du PBS, même si ce polyester a été le sujet de peu d'études.

II. Les bioplastiques : vers l'utilisation de matériaux « verts »

1. Marché des thermoplastiques

L'industrie des matières plastiques représente un volet majeur du secteur industriel de la chimie, sans cesse en augmentation avec une production de 280 millions de tonnes en 2011. Les marchés se déplacent de plus en plus vers l'Asie, où les taux de croissance sont supérieurs à la moyenne. Le secteur de l'emballage représente une part essentielle de 39,4% de la consommation européenne de plastique, celle-ci atteignant 47 millions de tonnes en 2011 (Figure 1).

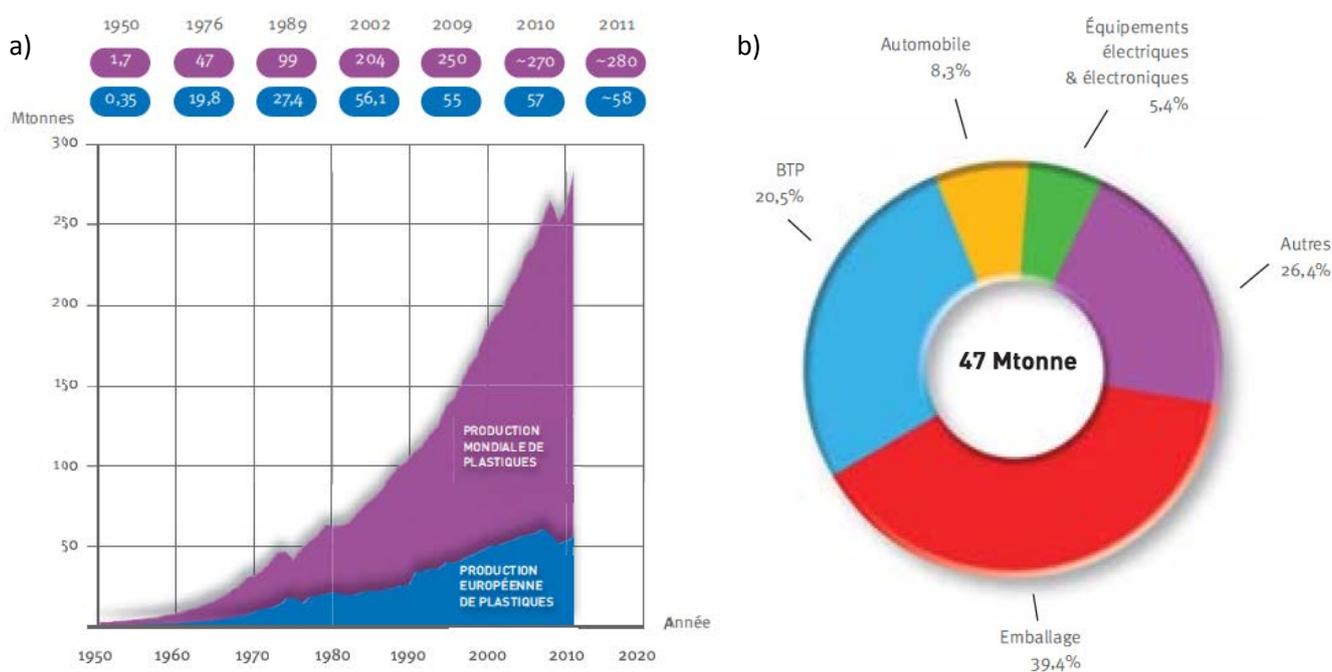


Figure 1 a) Evolution des productions mondiales et européennes de plastiques jusqu'à 2011
b) Répartition de l'utilisation des plastiques par secteur d'application [1]

2. Développement de matériaux « verts »

Depuis les dernières décennies, le développement de matériaux performants dits « verts » issus de ressources renouvelables et/ou présentant des propriétés de biodégradation a vu le jour [2]. D'un point de vue économique, la diminution des ressources fossiles accompagnée d'une augmentation des prix du pétrole ont conduit à s'intéresser à des matériaux issus de bio-ressources. De plus, d'un point de vue écologique, le développement de matériaux biodégradables permettrait de limiter l'utilisation des matériaux plastiques nuisant fortement à l'environnement du fait de leur durabilité et du recyclage coûteux des déchets.

La production mondiale de bioplastiques en 2011 dépassait 1 million de tonnes, soit 0,35% du total. Suite aux efforts réalisés depuis le début des années 1990 pour industrialiser à grande échelle ces nouveaux matériaux, leur production à l'échelle industrielle est aujourd'hui atteinte et les prévisions de production montrent une évolution importante qui devrait atteindre presque 6 millions de tonnes par an en 2016.

La Figure 2 montre la répartition des bioplastiques produits dans le monde en 2011. La plus importante production concerne les plastiques issus de ressources renouvelables mais non biodégradables, tels que le polyéthylène (PE) et le poly(éthylène téréphtalate) (PET) qui constituent plus de 56% de la production mondiale de bioplastiques. Selon les statistiques, la production de « bio-PET » devrait continuer à s'accroître pour atteindre une production de 4,6 millions de tonnes en 2016, soit 80% de la production totale de bioplastiques.

Cependant, d'autres bioplastiques qui possèdent des propriétés de biodégradabilité se développent également fortement, comme c'est le cas du poly(acide lactique) (PLA) et du poly(hydroxy alcanoate) (PHA).

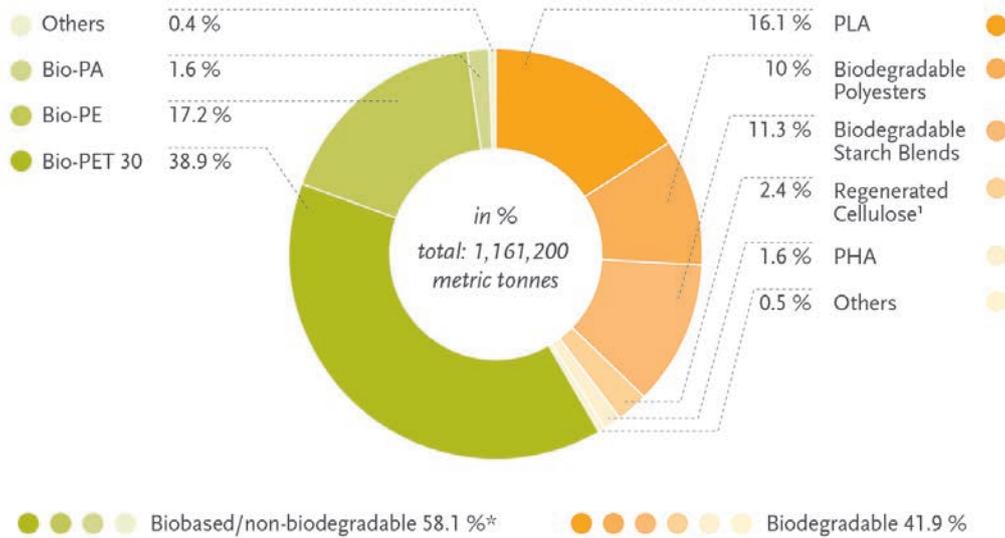


Figure 2 Production mondiale de bioplastiques en 2011 [3]

3. Compétition bioplastiques / ressources alimentaires

La polémique développée autour du sujet des bioplastiques concernait l'utilisation de plantes destinées à l'alimentaire alors que des populations manquent encore actuellement de ressources. La Figure 3 traduit la répartition de l'utilisation des espaces agricoles pour les différentes applications. Les bioplastiques représentent uniquement 0,006% de l'aire agricole mondiale, estimée à 5 milliards d'hectares, et peuvent être comparés à une tomate cerise à côté de la tour Eiffel. Le rapport de l'association européenne des bioplastiques semble montrer que les problèmes de famine qui résident dans le monde ne sont aucunement liés à l'utilisation de ressources alimentaires pour les bioplastiques mais plutôt à des problèmes de distribution, de logistique et financiers [3].

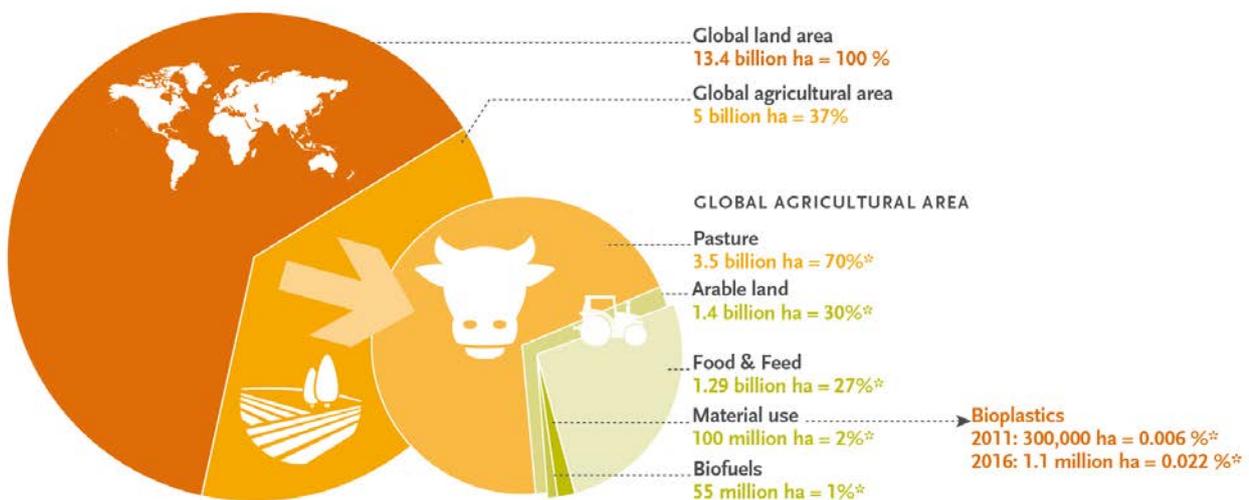


Figure 3 Utilisation des terres pour les bioplastiques en 2011 et les prévisions en 2016 [3]

De plus, de nouvelles générations de matériaux biosourcés issus de matières non comestibles commencent à voir le jour, notamment l'utilisation de matières lignocellulosiques issues de déchets agricoles. Des efforts sont également faits pour le développement de technologies de production à partir d'algues.

III. Le poly(butylène succinate)

1. Monomères utilisés

Le poly(butylène succinate), ou PBS, est un polymère produit actuellement majoritairement à partir de monomères pétrosourcés mais qui présente l'avantage d'être potentiellement 100% biosourcé. Ce polyester est synthétisé à partir de deux monomères, l'acide succinique et le 1,4-butanediol.

a. Acide succinique

L'acide succinique, connu également sous le nom d'acide butane-1,4-dioïque ou ambre jaune, apparaît comme une véritable plateforme chimique, permettant de synthétiser de nombreux monomères utilisés dans une grande variété de dérivés comme le montre la Figure 4. Les dérivés de l'acide succinique représentent un marché potentiel estimé à 270 kt/an [4] et font de l'acide succinique l'objet de nombreuses recherches.

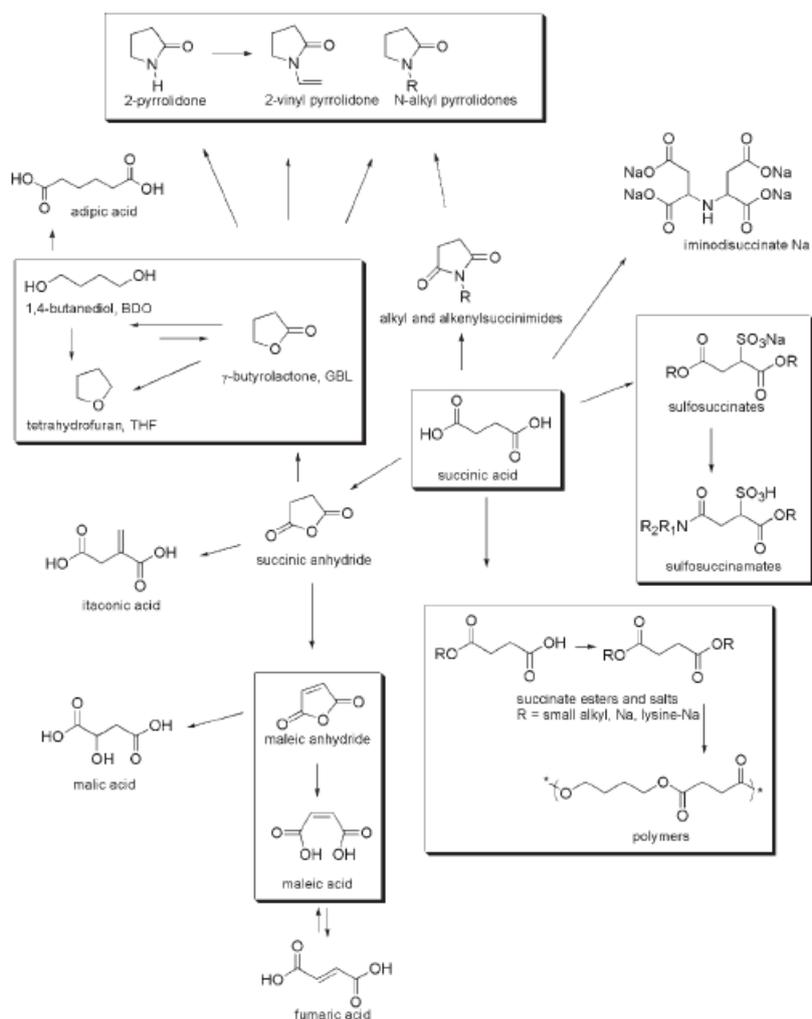


Figure 4 Produits issus de l'acide succinique [5]

❖ Voie pétrochimique

La voie pétrochimique est encore actuellement la plus employée industriellement. Différentes méthodes permettent de produire l'acide succinique à partir de différentes fractions de Naphta (C_2 , C_4 , C_5 et C_6) mais les plus utilisées sont les méthodes à partir de l'anhydride maléique, l'acide maléique ou l'acide fumarique, composés issus de la fraction C_4 [6].

L'anhydride maléique permet de produire de l'acide succinique par synthèse électrochimique dans une membrane bipolaire ou une cellule non-membranaire. Ce procédé conduit à des rendements élevés avec une grande pureté de produit, tout en conservant de faibles coûts de production et conduisant à très peu voire pas de déchets.

L'acide succinique peut également être produit par hydrogénation catalytique de solutions aqueuses d'acide maléique ou fumarique en présence de catalyseurs métalliques tels que le palladium, le rhodium ou le ruthénium.

❖ Acide succinique biosourcé

Lors de la dernière décennie, de nombreux auteurs ont mis l'accent sur l'importance de la synthèse d'acide succinique issu de ressources renouvelables afin de diminuer la dépendance aux ressources fossiles et par conséquent réduire le prix de ce produit [5, 7-12]. La production d'acide succinique par fermentation présente l'avantage d'être réalisée dans des conditions plus douces que par la voie pétrochimique.

L'acide succinique est un métabolite issu du cycle de Krebs (appelé également cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de l'acide citrique) et un des produits finaux de la fermentation du métabolisme anaérobie. Le dioxyde de carbone (CO_2) est nécessaire aux microorganismes pour produire l'acide succinique, constituant un avantage important de cette méthode. Le glucose est en général utilisé comme substrat principal du cycle de Krebs et produit le pyruvate après glycolyse, qui à son tour est carboxylé avec le dioxyde de carbone pour produire l'oxaloacétate. Ce dernier est ensuite transformé en différents intermédiaires tels que le citrate, le succinate, le fumarate ou le malate avant d'être restitué, comme le montre la Figure 5.

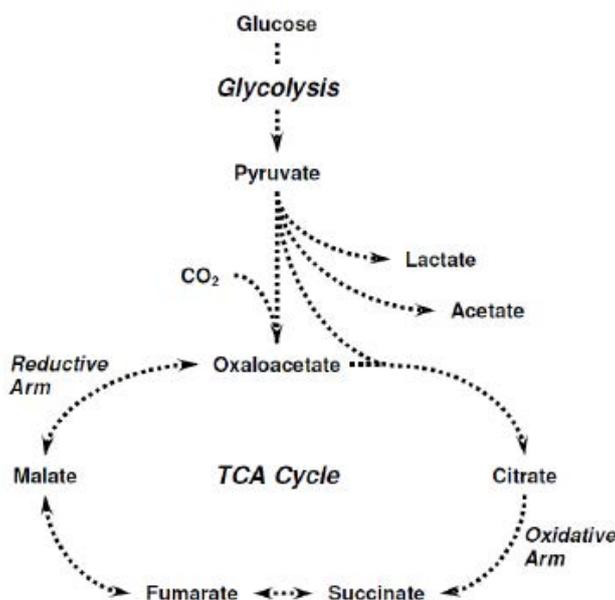


Figure 5 Cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs [13]

De nombreux microorganismes produisant l'acide succinique ont pu être isolés, principalement des espèces naturelles issues du rumen de bovins telles que *Ruminococcus*, *Bacteroides*, *Prevotella*, *Succinimonas*, *Succinivibrio*, *Wolinella*, *Cytophaga*, *Propionibacterium* et *Pectinatus*. Les recherches actuelles se concentrent sur des espèces plus productives, des souches bactériennes naturelles telles que *Actinobacillus succinogenes* 130Z, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* (produisant avec un rendement de plus de 93% et $1,35 \text{ gl}^{-1}\text{h}^{-1}$) et *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E (plus de 71% et $3,9 \text{ gl}^{-1}\text{h}^{-1}$) ainsi que sur une bactérie recombinée, dont le patrimoine génétique a été modifié, *Escherichia coli* AFP111 et AFP184 (plus de $3 \text{ gl}^{-1}\text{h}^{-1}$).

L'acide succinique issu de ressources renouvelables pourrait également être synthétisé à partir de furfural, comme l'ont décrit Tachibana *et al.* [12]. La Figure 6 décrit la synthèse de l'acide succinique, suite à l'oxydation du furfural en acide fumarique puis à l'hydrogénation des liaisons insaturées de l'acide fumarique.

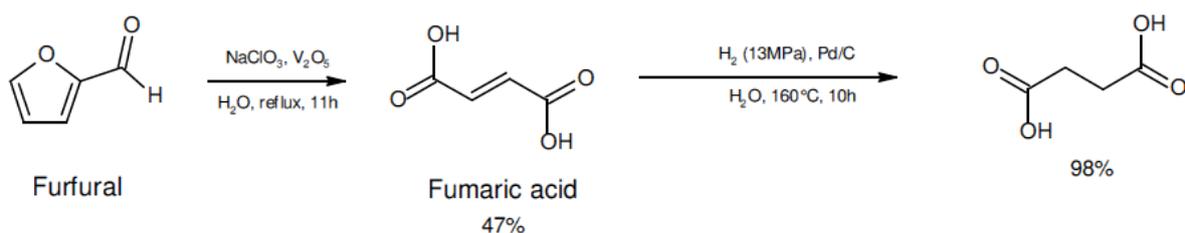


Figure 6 Synthèse de l'acide succinique à partir du Furfural en passant par l'acide fumarique [12]

Même si cette méthode est limitée par son rendement de 47%, elle présente l'avantage d'utiliser des matières premières non comestibles et permet de limiter la polémique présentée précédemment en ne puisant pas dans les ressources alimentaires.

❖ Acteurs de la production d'acide succinique biosourcé

Plusieurs partenariats industriels ont vu le jour dans l'optique d'industrialiser la production d'acide succinique bio-sourcé.

BioAmber, partenariat entre DNP Green Technology (Diversified Natural Products) et ARD (Agro-industrie Recherche et Développement), a été créé en décembre 2008 [14]. L'acide succinique est produit à partir du glucose issu du blé et d'une souche bactérienne *E. Coli*. BioAmber a été la première industrie à produire de l'acide succinique bio-sourcé depuis janvier 2010 à Pomacle en France, et possède actuellement une capacité de production de 30000 tonnes par an.

L'association entre DSM et Roquette, actuellement connue sous le nom de Reverdia, a été créée en 2008 pour développer une voie de synthèse de l'acide succinique basée sur la fermentation de l'amidon par voie enzymatique [15]. Depuis décembre 2012, Reverdia a démarré une usine production à grande échelle à Cassano Spinola en Italie, et devraient atteindre une grande capacité de production dès le début 2014.

BASF et Purac se sont également associés depuis 2009 et devraient débiter la production d'acide succinique sur le site de Montmélo près de Barcelone en Espagne à la fin de l'année 2013, avec une capacité de production de 10000 tonnes par an [16]. Ils prévoient également de mettre en place une seconde installation, dans le but de produire 50000 tonnes par an pour répondre à l'augmentation de la demande attendue dans les prochaines années.

Myriant Technologies a annoncé en juin 2013 le démarrage de leur usine de production à Lake Providence en Louisiane et reste le seul producteur d'acide succinique biosourcé à grande échelle d'Amérique du Nord [17].

b. 1,4-butanediol

Le 1,4-butanediol est le second monomère nécessaire à la synthèse du PBS, qui peut être obtenu de différentes façons.

L'une des premières méthodes utilisées pour la production du 1,4-butanediol est le procédé Reppe développé par IG Farben, dans lequel l'acétylène réagit avec deux équivalents de formaldéhyde pour former le butylediol (en présence d'un catalyseur à base de cuivre et de bismuth), par la suite hydrogéné pour former le 1,4-butanediol (en présence de nickel de Raney). Ce procédé est encore très utilisé industriellement notamment par BASF, GAF Huls Chemicals DuPont et ISP.

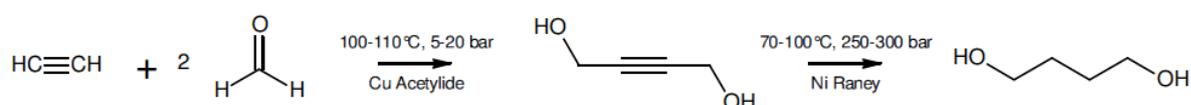


Figure 7 Procédé Reppe conduisant à la formation de 1,4-butanediol [5]

Cependant, l'utilisation d'acétylène et de formaldéhyde dans ce procédé engendre des problèmes de sécurité et de toxicité, conduisant au développement d'autres méthodes de synthèse.

Une méthode développée par Davy Mc Kee a notamment reçu beaucoup d'intérêt. Le n-butane est tout d'abord converti en anhydride maléique puis hydrolysé en acide maléique, dont l'hydrogénation

permet de former un mélange de 1,4-butanediol, tetrahydrofurane et γ -butyrolactone (GBL). Les fractions de ces trois composés peuvent être ajustées en modifiant les conditions opératoires.

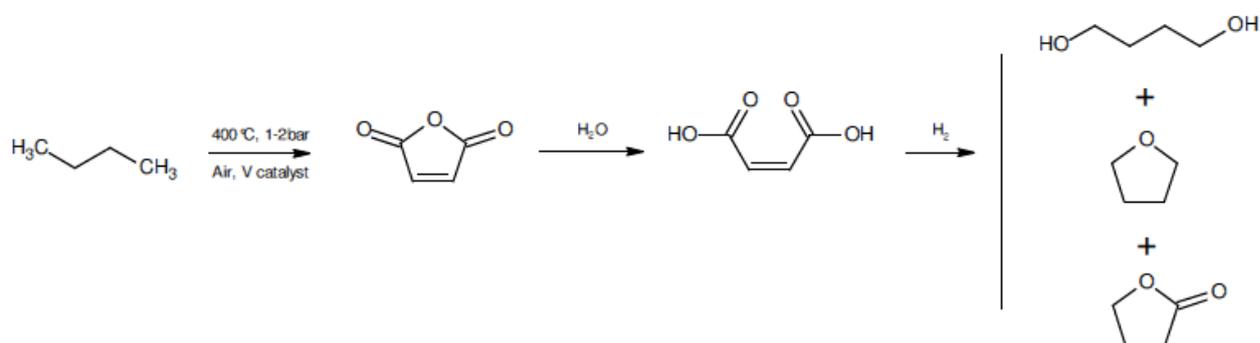


Figure 8 Procédé Davy Mc Kee conduisant à la formation de 1,4-butanediol [18]

Parmi les méthodes alternatives, on peut également citer l'acétoxylation du butadiène développé par Mitsubishi Chemicals, le procédé d'époxydation utilisé par Dow et BASF, ainsi qu'un procédé breveté par Lyondell (ARCO) consistant en l'isomérisation de l'oxyde de propylène.

Dans l'optique de diminution de la dépendance aux ressources fossiles, des voies de synthèses plus « vertes » du 1,4-butanediol peuvent également être envisagées. Une méthode possible consiste à hydrogéner l'acide succinique biosourcé. La société américaine Genomatica a développé une autre méthode de production du 1,4-butanediol à partir du sucre en utilisant *Escherichia coli* génétiquement modifiée. Ce procédé nécessite moins d'énergie que le procédé basé sur l'acétylène et permet d'éviter la formation de produits secondaires.

2. Principales voies de synthèses du PBS

Carothers fut le premier en 1930 à travailler sur la synthèse de polyesters aliphatiques à base d'acide succinique [19]. En éliminant l'eau grâce à un procédé de distillation continu, les polymères obtenus possédaient des masses significativement plus élevées que ceux qui avaient pu être synthétisés auparavant. Cependant, les masses molaires n'excédant pas 5000 g/mol, les matériaux étaient cassants. En 1946, Flory a proposé une synthèse améliorée des polyesters aliphatiques à partir de chlorure de diacide [20].

Le premier PBS commercial disponible sur le marché est apparu en 1993, synthétisé par la société Showa sous le nom de Bionolle. Leur pilote semi-industriel était alors capable de produire 3000 t/an.

En 1998, Ire Chemical commença la production du PBS Enpol à hauteur de 100 t/an, avec une augmentation de la production à 3500 t/an en 2001. Ire Chemical appartient désormais à la société Samsung Fine Chemical. Mitsubishi Chemical a également fait son entrée sur le marché avec le PBS GS Pla en 2003, avec une capacité de production de 3000 t/an. En 2007, Xinfu Pharmaceuticals a débuté la production du PBS Biocosafe 1903 à hauteur de 3000 t/an et a atteint en 2012 une capacité de 13000 t/an. Hexing Chemical produit également du PBS avec une capacité de production de 10000 t/an depuis 2009.

Les PBS disponibles commercialement étaient jusqu'à présent obtenus à partir de ressources pétrosourcées mais Showa Denko a annoncé en juillet 2012 la production du PBS à partir d'acide succinique biosourcé avec une capacité prévue de 10000 à 20000t/an. Mitsubishi Chemical et PTT (Petroleum Authority of Thailand) ont également développé ensemble la première industrie produisant le PBS à partir de sucre, dont la production devrait débuter à la fin de l'année 2014 à hauteur de 20000 t/an.

Différentes voies de synthèse peuvent être envisagées pour produire du PBS, dont les principales sont abordées ci-après.

a. Polycondensation directe

❖ Polycondensation directe en voie fondue

La polymérisation directe en voie fondue est la méthode la plus répandue car elle est simple, conduisant à la formation de PBS à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol et permettant d'obtenir des masses molaires élevées. La synthèse du PBS par cette méthode a lieu en deux étapes. La première étape correspond à une réaction d'estérification, à une température comprise entre 150 et 200°C à pression atmosphérique ou sous vide léger. Lors de la seconde étape, la polycondensation ou trans-estérification a lieu en présence d'un catalyseur et sous un vide important, afin d'éliminer le 1,4-butanediol formé du mélange réactionnel, et à une température plus élevée que précédemment, de l'ordre de 220 à 240°C. Les deux étapes de cette synthèse sont réalisées sous azote de façon à éviter les réactions d'oxydation.

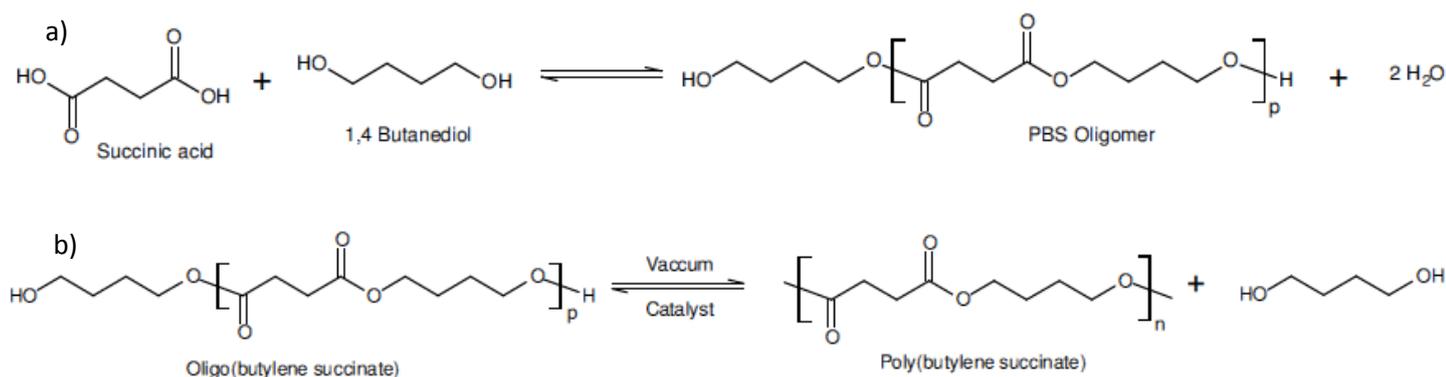


Figure 9 Synthèse du PBS par polycondensation de l'acide succinique et du 1,4-butanediol en deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation

Plusieurs paramètres sont déterminants pour obtenir un PBS de haute masse molaire. Au cours de l'étape d'estérification, l'eau formée doit être éliminée du système pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des oligomères de PBS. L'estérification dépend également de la température choisie puisque la vitesse de réaction augmente avec la température, mais celle-ci doit être optimisée afin de ne pas conduire à la formation de sous-produits tels que le tétrahydrofurane, obtenu par cyclisation du 1,4-butanediol. Lors de l'étape de polycondensation, le vide doit être assez important pour pouvoir éliminer le 1,4-butanediol et l'eau formés du système. Enfin, un catalyseur présentant une bonne réactivité doit être choisi pour obtenir un PBS de masse molaire élevée et diminuer le temps de réaction. De nombreux auteurs ont mis en évidence le caractère catalytique important de composés à base d'antimoine, d'étain et de titane et les plus utilisés sont généralement le titanate de tetrabutyle et d'isopropyle [21-26].

❖ Polycondensation directe en voie solvant

La polymérisation en solution a lieu après dissolution des monomères dans un solvant tel que le xylène ou le décahydronaphtalène (décaldine). Ishii *et al.* [27] ont réalisé la synthèse du PBS par cette méthode. Leur procédé consiste à mélanger le 1,4-butanediol et l'acide succinique avec le catalyseur, le 1-chloro-3-hydroxy-1,1,3,3-tetrabutylidistannoxane, à 120°C pendant une heure dans un premier temps, puis d'ajouter lentement le solvant, la décaldine, et chauffer à reflux (186°C) de 24 à 72h. Les auteurs expliquent que le solvant est choisi de façon à éviter la dissolution du polymère formé, conduisant à un système à deux phases lors de la polymérisation : les réactifs, solubles dans la phase solvant d'une part, et le polymère fondu d'autre part. La distillation de l'eau dans les conditions azéotropiques permet de conserver une concentration élevée en réactifs et favorise la formation de polymères de hautes masses molaires. Les auteurs ont alors réussi à synthétiser un PBS avec une

masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 117 000 et une masse molaire moyenne en poids (M_w) de 277 000 g/mol après un temps de réaction de 72h en présence de 0,001% mol de distannoxane.

Cette voie de synthèse a par la suite été étudiée par Zhu *et al.* [28], qui ont réussi à améliorer l'élimination de l'eau en utilisant un tamis moléculaire, ainsi que par Sun *et al.* [29], qui ont examiné l'effet de différents catalyseurs et ont conclu à une bonne efficacité du SnCl_2 .

b. Polycondensation par transestérification

La polymérisation par transestérification est une méthode utilisée dans la synthèse du poly(éthylène téréphtalate) (PET). Par cette voie de synthèse, le PBS est synthétisé en masse à partir du diméthyl succinate et du 1,4-butanediol, en quantités stœchiométriques ou avec un léger excès de 1,4-butanediol n'excédant pas 10%. Comme dans le cas de la polymérisation directe en masse, cette synthèse a lieu en deux étapes et en présence d'un catalyseur tel que le titanate de tetrabutyle ou d'isopropyle. La première étape est une réaction de trans-estérification conduisant à la formation de méthanol, réalisée à une température comprise entre 150 et 190°C sous azote. La seconde étape est également une réaction de trans-estérification, généralement appelée polycondensation, sous vide à une température plus élevée, 200°C, afin d'éliminer le 1,4-butanediol formé et ainsi conduire à la polymérisation des oligomères en polymère. L'avantage de cette polymérisation par transestérification est l'utilisation de diesters, plus facilement purifiés que leurs équivalents diacides carboxyliques. Par cette méthode, Tserki *et al.* [30, 31] ont pu synthétiser un PBS avec des masses molaires M_n de 59 500 et M_w de 104 100 g/mol.

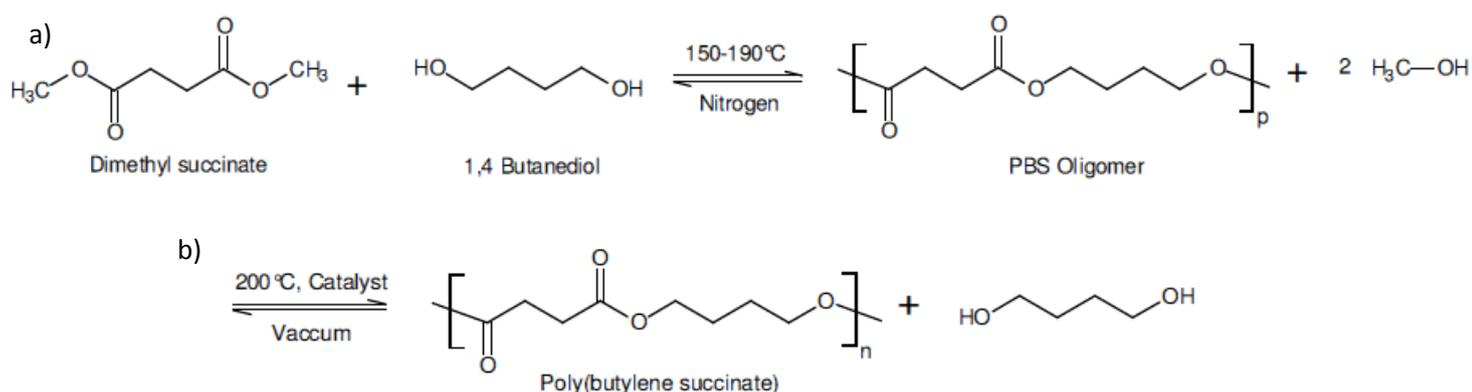


Figure 10 Synthèse du PBS par polycondensation du diméthyl succinate et du 1,4-butanediol en deux étapes a) Etape de trans-estérification b) Etape de polycondensation

c. Polycondensation directe et allongement de chaînes

La synthèse de PBS par polycondensation peut être suivie d'une extension de chaînes, qui peut s'avérer être une méthode efficace pour obtenir un PBS de haute masse molaire. Dans le cas d'une polycondensation directe en masse, de nombreux paramètres doivent être optimisés pour réussir à obtenir un polymère avec une masse molaire importante, alors que la méthode d'allongement de chaînes permet d'obtenir de hautes masses molaires à partir de PBS de masses molaires moyennes.

Un allongeur de chaîne possède deux groupes fonctionnels capables de réagir avec les fonctions acide carboxylique ou alcool du PBS. La quantité de cet agent doit être optimisée de façon à coupler deux chaînes de PBS. De nombreux allongeurs de chaînes sont utilisés dans les polyesters pour augmenter leur masse molaire, tels que les diépoxy [32-35] et les bisoxazolines [36-41] qui réagissent préférentiellement avec les fonctions acide carboxylique, et les diisocyanates [31, 42], les biscaprolactames [43, 44] et les dianhydrides [45] qui réagissent avec les fonctions alcool. En ce qui concerne le PBS, Showa Denko a développé le PBS Bionolle par cette technique de polycondensation suivie d'un allongement de chaîne avec l'hexaméthylène 1,6-diisocyanate. Il est alors possible d'obtenir des masses molaires M_n de 200 000 g/mol.

d. Synthèse du PBS catalysée par une lipase

Le procédé de synthèse du PBS catalysé par une lipase est une méthode récente, permettant de synthétiser le PBS dans des conditions douces et sans catalyseur métallique, qui pourrait permettre de nouvelles applications du PBS dans le domaine médical à la recherche de matériaux biocompatibles [6]. Azim *et al.* [46] ont été les premiers à rapporter cette synthèse en 2006, à partir de quantités équimolaires de diéthyl succinate et de 1,4-butanediol en présence de *Candida antarctica* Lipase B N435, la synthèse à partir de l'acide succinique et du 1,4-butanediol n'étant pas réalisable à cause de la séparation de phase des réactifs. Ces auteurs ont montré que la température de réaction jouait un rôle important sur les masses molaires finales. En effet, pour des températures modérées, de l'ordre de 60 à 80°C, la croissance des chaînes est limitée par la précipitation du polymère. L'augmentation de la température de 80 à 95°C permet de maintenir un mélange réactionnel monophasique et permet d'obtenir un PBS avec une masse molaire M_w de 38 000 g/mol et un indice de polydispersité de 1,39 après 21 h.

3. Propriétés du PBS

a. Structures cristallines

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline et le degré de cristallinité influent grandement sur les propriétés du matériau telles que les propriétés mécaniques, dont les résistances en traction, à l'impact et la flexibilité, ainsi que la transparence et la dégradabilité.

La température de cristallisation est un paramètre important jouant sur la taille et la morphologie des sphérolites formés lors de la cristallisation. La Figure 11 met en évidence la différence de structure cristalline entre un PBS cristallisé à 70°C et à 90°C. Lorsque le PBS est cristallisé à 70°C, de petits sphérolites présentant des bandes biréfringentes circulaires grises et brillantes sont visibles, qui disparaissent lorsque la température augmente et une morphologie plus grossière est alors observée.

Gan *et al.* ont montré que l'épaisseur des lamelles cristallines du PBS dépend de la température de cristallisation [47]. Une augmentation de la température de cristallisation entraîne une augmentation de l'épaisseur du cœur des lamelles cristallines ainsi qu'une diminution de celle de la phase amorphe. Cependant, le degré de cristallinité varie peu avec la température.

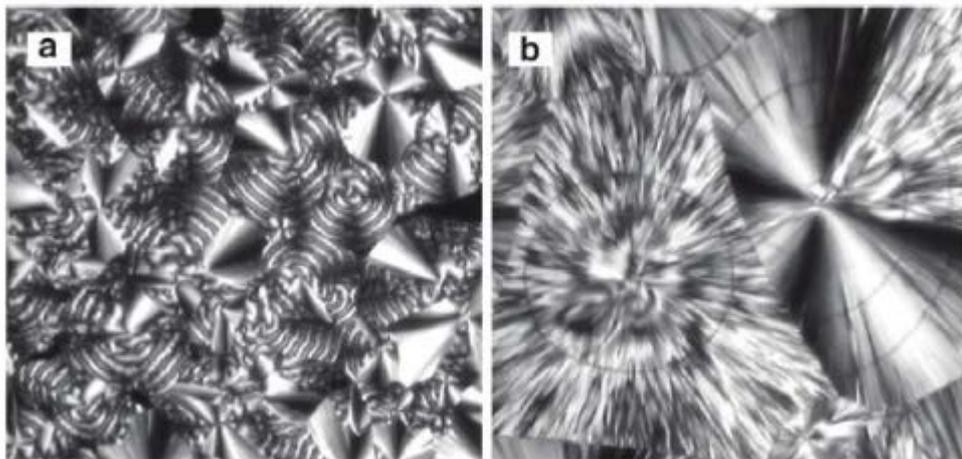


Figure 11 Images obtenues avec un microscope optique à lumière polarisée pour le PBS cristallisé à a) 70°C et b) 90°C [6]

Le PBS cristallise selon deux structures cristallines monocliniques différentes, les formes α et β . La forme α est observée lorsque le PBS est cristallisé à partir du fondu alors que la forme β apparaît sous contrainte mécanique. La forme β possède une conformation de chaîne plus étendue que la forme α [48].

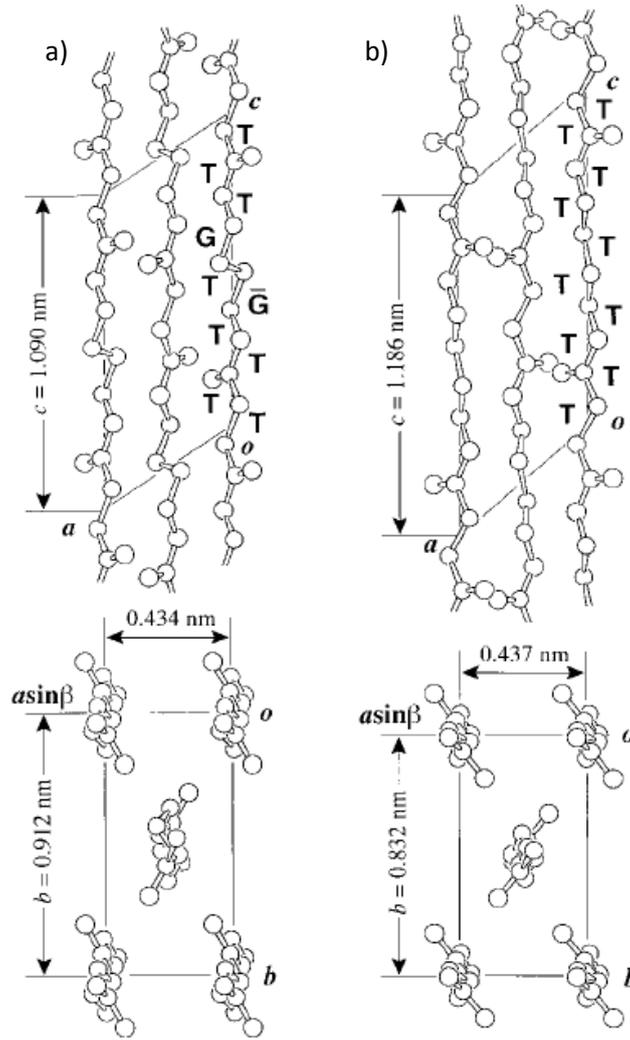


Figure 12 Structures cristallines du PBS selon les plans $a'-b$ (en bas) et $b-c$ (en haut) des formes a) α et b) β [48]

Ichikawa *et al.* ont montré que le changement de la forme cristalline α du PBS en forme β sous l'application d'une contrainte se fait de manière réversible [49]. Ces auteurs ont également mis en évidence la relation entre la structure cristalline et les propriétés mécaniques du PBS, comme le montre la Figure 13 [50]. Pour une élongation comprise entre 0 et 7%, la courbe contrainte-élongation est linéaire et seule la forme α est observée. Lorsque l'élongation est comprise entre 13 et 18%, la courbe atteint un plateau le long duquel les deux structures cristallines α et β sont observées. Au delà de 22% d'élongation, la courbe augmente à nouveau et seule la forme β est observée.

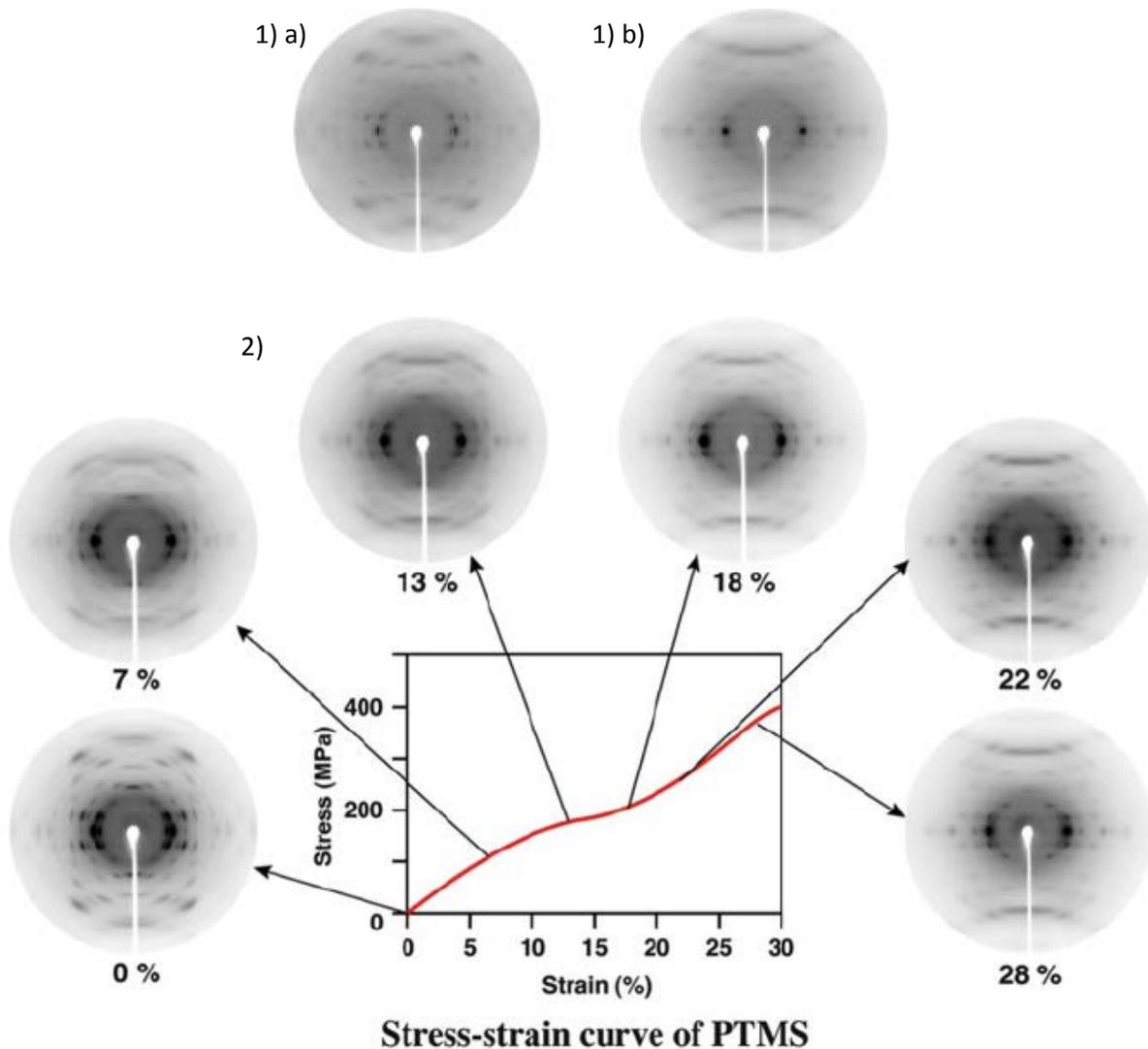


Figure 13 1) Images obtenues par diffraction des rayons X des formes a) α et b) β [48]
 2) Relation entre structure cristalline et propriétés mécaniques [50]

De façon générale, la structure cristalline des copolymères du PBS varie en fonction de la composition. Dans le cas du poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST), la structure cristalline est celle du PBS lorsque la fraction molaire en butylène téréphtalate n'excède pas 30% et celle du poly(butylène téréphtalate) à partir de 40% [6]. La structure cristalline des autres copolymères du PBS est également dépendante de la composition du copolymère.

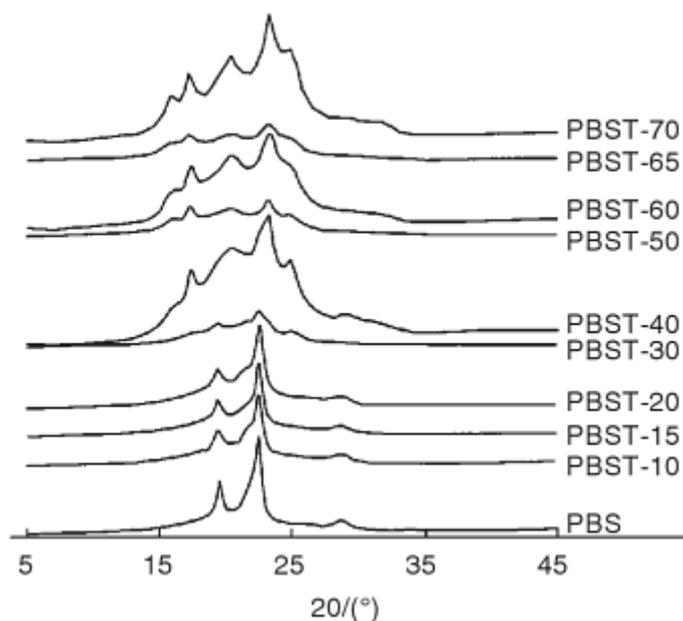


Figure 14 Résultats obtenus en diffraction des rayons X pour le PBS et le poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST) – Le nombre après PBST indique le pourcentage molaire d’unités butylène téréphtalate [6]

Le degré de cristallinité est également modifié avec l’incorporation d’un comonomère. Dans le cas du copolymère PBST, le taux de cristallinité diminue jusqu’à une proportion molaire de 50% en motif téréphtalique puis réaugmente par la suite.

b. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques d’un polymère semi-cristallin, telles que la température de transition vitreuse, la température de fusion ou de dégradation par exemple, sont importantes pour pouvoir mettre en œuvre le matériau et cibler les applications adéquates.

La température de transition vitreuse du PBS se situe aux environs de -35°C et sa température de fusion entre 112 et 116°C (Figure 15). Cependant, le comportement du PBS observé en DSC est assez complexe, présentant une succession de pics endothermiques et exothermiques qui a été étudiée par de nombreux auteurs [51-57]. Miyata *et al.* [51] ont tout d’abord mis en évidence l’apparition d’un pic exothermique à 96°C avant le pic endothermique à 110°C lors de la montée en température d’une analyse DSC à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Des analyses de diffraction des rayons X réalisées entre 80 et 108°C ont permis de mettre en évidence que ce comportement exothermique était dû à une recristallisation du polymère, indépendante du polymorphisme. Wang *et al.* [56] ont confirmé ces observations également par diffraction des rayons X, concluant que tous leurs échantillons cristallisés à différentes températures présentaient la même structure cristalline, correspondant à la forme α .

Ainsi, une seule sorte de cristaux existe dans les expériences réalisées par les auteurs et les pics de fusion multiples apparaissant lors des analyses DSC ne peuvent pas être expliqués par une modification cristalline. Ces auteurs ont mis en évidence la présence de trois (quand $T_c > 95^\circ\text{C}$ ou $T_c < 75^\circ\text{C}$) ou quatre (quand $80 < T_c < 93^\circ\text{C}$) pics endothermiques et un pic exothermique (quand $T_c < 93^\circ\text{C}$), comme le montre la Figure 15. Les températures T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} et T_{m4} représentent les pics de fusion de la plus haute à la plus basse température. Le pic T_{m4} , de faible intensité, est présent sur toutes les courbes et se situe à quelques degrés au dessus de la température de cristallisation. Ce pic a été observé dans de nombreux polymères semi-cristallin tels que le polystyrène isotactique [58-61], le poly(éthylène téréphtalate) [62, 63], le polysulfure de phénylène [63], le poly(triméthylène téréphtalate) [64] et le polypropylène syndiotactique [65], et correspond au pic de recuit appelé « annealing peak ». Pour expliquer l'origine de ce pic de fusion T_{m4} , les auteurs ont conclu à un modèle tri-phasique comprenant une phase cristalline, une fraction amorphe rigide et une fraction amorphe liquide, comme l'avaient également observé Liu *et al.* dans le cas du polystyrène isotactique [66]. En effet, durant le recuit à une température égale ou supérieure à la température de cristallisation mais inférieure à la température de fusion, la fraction mobile amorphe se transforme en fraction rigide amorphe, conduisant à une augmentation de la température et de l'intensité du pic de fusion T_{m4} . Le pic de fusion T_{m3} apparaît pour des températures de cristallisation supérieures à 80°C , et la température et l'intensité de ce pic augmentent lorsque la température de cristallisation augmente. Le pic de fusion T_{m2} apparaît quant à lui à partir d'une température de cristallisation de 70°C et varie de façon similaire à T_{m3} avec la température de cristallisation. Enfin, la température de fusion T_{m1} reste inchangée quelle que soit la température de cristallisation. Les auteurs ont pu mettre en évidence et confirmer par DSC modulée ce comportement présentant trois endothermes de fusion, attribué à la coexistence de deux phénomènes que sont la présence de deux distributions différentes de lamelles ayant des stabilités thermiques différentes (T_{m2} et T_{m3}) et un phénomène de fusion-recristallisation ayant lieu durant la chauffe du polymère (T_{m1}). Lorsque la température de cristallisation est suffisamment élevée, le pic de fusion T_{m1} et le pic de recristallisation disparaissent, traduisant le fait que les cristaux formés sont suffisamment stables et le phénomène de fusion-recristallisation durant la chauffe a difficilement lieu.

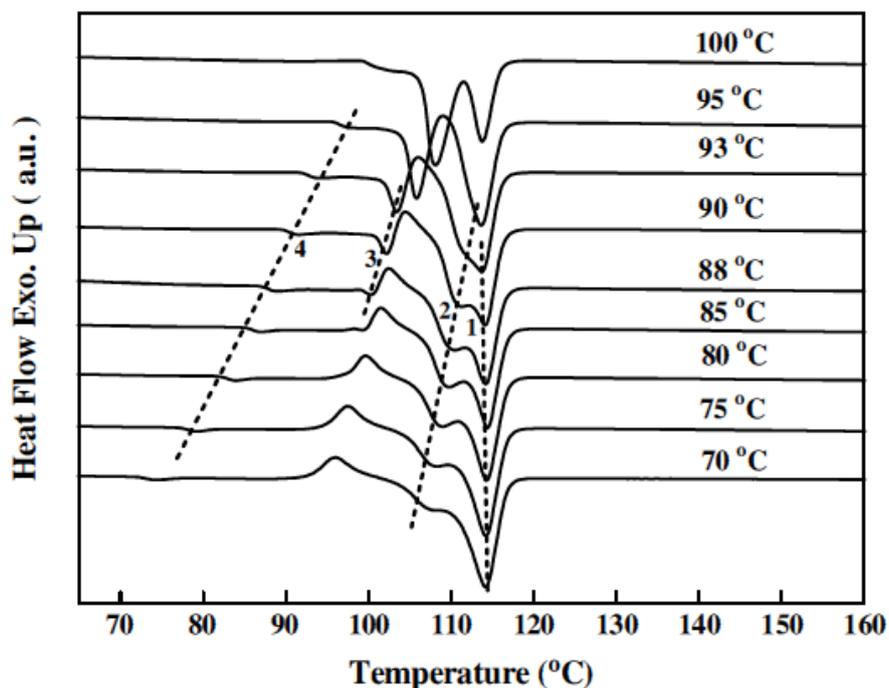


Figure 15 Courbes de fusion obtenues en DSC pour un PBS cristallisé à différentes températures comme indiqué sur les courbes. La vitesse de chauffe est de 10°C/min. Les traits en pointillés représentent les quatre pics de fusion. [56]

Les propriétés thermiques des copolymères du PBS dépendent de la composition du copolymère, comme cela était le cas pour la structure cristalline. Xu *et al.* [67] ont mis en évidence, sur l'exemple des copolymères poly(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) (PBST) présenté sur le Tableau 1, une diminution de la température de fusion du copolymère jusqu'à 30% mol en motif butylène téréphtalate, puis une réaugmentation vers la température de fusion du poly(butylène téréphtalate) (PBT). L'évolution de la température de transition vitreuse dépend essentiellement du comonomère utilisé. En effet, dans le cas de l'utilisation d'un comonomère dont l'homopolymère correspondant possède une température de transition vitreuse supérieure à celle du PBS, une augmentation de la température de transition vitreuse est observée avec l'augmentation de la proportion en comonomère, comme c'est le cas pour l'acide téréphtalique par exemple. A l'inverse, une diminution de la température de transition vitreuse est observée lors de la copolymérisation avec l'acide adipique et le 1,3-propanediol, comme l'ont mis en évidence Tserki *et al.* dans le cas du poly(butylène succinate-co-butylène adipate) [30] ou Xu *et al.* dans le cas du poly(butylène succinate-co-propylène succinate) [68]. Les vitesses de cristallisation des copolymères contenant plus de 10% mol de comonomère sont également diminuées, ce qui peut être désavantageux au niveau de la mise en œuvre des polymères [69].

Tableau 1 Propriétés thermiques et cristallines de copolymères PBST avec différents taux molaires en motif butylène téréphtalate [67]

Copolymer	BT mol% NMR	ΔH_m (J/g)	ΔH^*m (J/g)	Tm (°C)	Tg (°C)	Crystallinity (%)	Crystallinity (%)
				DSC	DMA	DSC	WAXS
PBS	0	67.4	110.3	112	-18	61.1	39.66
PBST-10 ^{a)}	8.50	79.1	110.3	106	-17	71.7	48.77
PBST-15	15.16	61.2	110.3	99	-12	55.5	42.82
PBST-20	20.08	57.0	110.3	90	-9	51.7	41.57
PBST-30	32.52	16.4	121.7	86	-12	13.5	32.68
PBST-40	42.50	9.7	145.5	132	-16	6.7	28.01
PBST-50	51.05	8.9	145.5	138	-7	6.1	29.63
PBST-60	60.75	17.4	145.5	154	7	12.0	30.99
PBST-65	67.27	34.3	145.5	166	17	23.6	32.68
PBST-70	71.11	26.3	145.5	176	20	18.1	40.79
PBT	100	50.1	145.5	222	40	34.4	

Nikolic *et al.* [70, 71] ont montré que les températures de dégradation thermique du PBS mesurées par analyse thermogravimétrique étaient similaires sous azote et sous air. Les mesures réalisées sous air ont conduit à des pertes de masse de 5, 50 et 90% à 325, 400 et 424°C respectivement. Cependant, ces valeurs n’indiquent pas que le PBS est stable thermiquement jusqu’à 325°C. Le PBS montre notamment de la dégradation thermique lorsqu’il est mis en œuvre à 200°C, mise en évidence par une diminution de la viscosité dans le temps [6].

c. Propriétés mécaniques

Le PBS est un polyester aliphatique qui a suscité beaucoup d’intérêt ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques proches de celles des polyoléfines. Il possède de bonnes résistances à la traction et à l’impact comme les polyoléfines. Comparé au PLA, le PBS est un polymère moins rigide, mais qui possède une bonne flexibilité comparé au PLA qui est très fragile.

Tableau 2 Comparaison des propriétés mécaniques du PBS avec d’autres polyesters et les polyoléfines [6]

Items	PLA (LACEA)	PBS (Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35-45	20-30	56	69	49

Comme le montre le Tableau 3, la masse molaire du PBS peut influencer ses propriétés mécaniques. La diminution de la masse molaire M_n du PBS ne va pas avoir d’effet significatif sur la contrainte au

seuil et la contrainte maximale en traction, mais va entraîner une diminution de l’allongement à la rupture, due à une diminution des enchevêtrements des chaînes de polymère.

Tableau 3 Evolution des propriétés mécaniques du PBS en fonction de la masse molaire [6]

M_n	Yield strength (MPa)	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation (%)
79,000	18.8	37.6	355
57,000	18.1	35.7	221
40,600	18.6	35.0	167
32,500	18.2	34.0	25.2

Les propriétés mécaniques des copolymères du PBS sont modifiées en fonction de la composition. Généralement, la copolymérisation conduit à une diminution de la résistance en traction mais à une augmentation de l’allongement à la rupture et de la résistance à l’impact. Ces observations sont directement liées à l’évolution du taux de cristallinité du matériau par l’incorporation d’un comonomère, comme le montrent les travaux de Xu *et al.* décrits sur la Figure 16 [67].

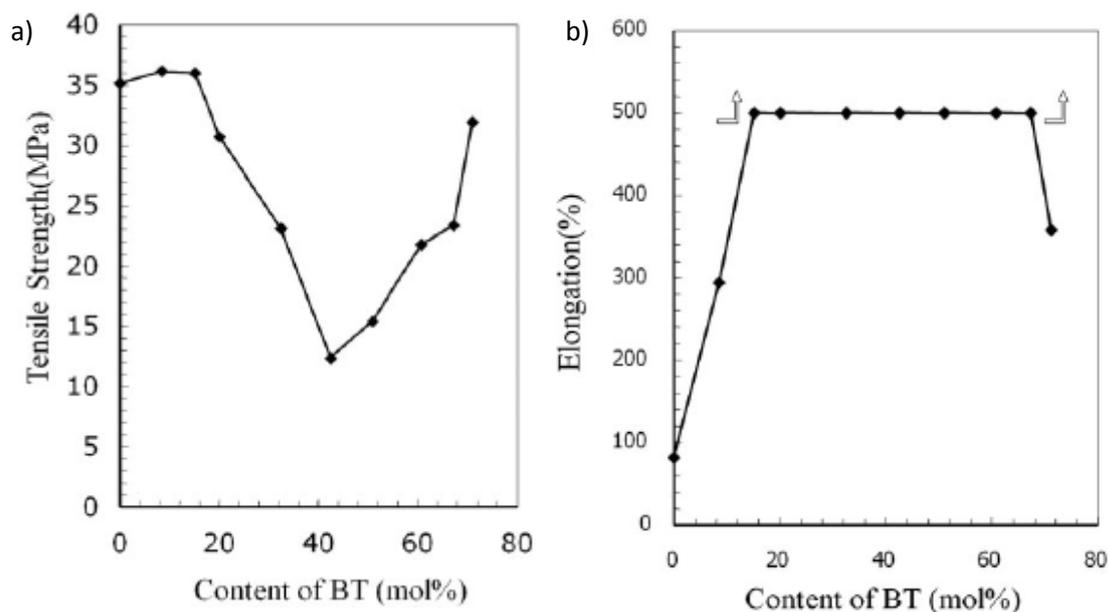


Figure 16 Propriétés mécaniques du PBST en fonction du pourcentage molaire en motif butylène téréphthalate a) Résistance en traction b) Allongement à la rupture [67]

d. Propriétés barrières

Les propriétés barrières sont importantes pour les applications d’emballage pour la conservation des aliments ou pour éviter la migration du contenu vers le milieu extérieur. Le PBS Bionolle de Showa

Denko présente une faible perméabilité à l’oxygène [72] mais une perméabilité importante à la vapeur d’eau, très largement supérieure à celle du PE et du PLA.

Tableau 4 Valeurs de transmission de la vapeur d’eau pour un PLA amorphe et un PLA cristallin, ainsi que pour le PBS BIONOLLE [73]

	Vitesse de transmission de la vapeur d’eau à 25°C (g/m ² /jour)
PLA cristallin (recuit à 130°C)	82
PLA	172
PBS BIONOLLE	330

IV. Dégradation hydrolytique des polyesters

1. Mécanisme de dégradation par hydrolyse

Même si les polyesters saturés comme le PBS peuvent être affectés par des mécanismes de dégradation tels que la dégradation thermique ou la dégradation thermo-oxydative lors de la mise en œuvre, le vieillissement prématuré de ces matériaux, notamment lors du stockage, résulte principalement de l’action de l’eau. L’effet d’un milieu humide sur les polymères peut entraîner deux types de vieillissement [74, 75], soit physique, soit chimique.

Concernant le vieillissement physique, de nombreux auteurs [76-85] se sont intéressés aux phénomènes de gonflement, de sorption et de diffusion des molécules d’eau dans les PET (les études concernant le PBS sont bien moins nombreuses comme nous le verrons par la suite). Ainsi, Sammon *et al.*[76] ont montré que l’eau ne semble pas entraîner de phénomènes de gonflement significatif de ces matériaux. Cependant, la cinétique de diffusion est influencée par un certain nombre de caractéristiques des matériaux [78, 79] comme la masse molaire moyenne des chaînes du polyester, le taux de cristallinité [76, 80, 81], l’orientation des chaînes polymères [82] ou encore l’épaisseur des matériaux [84, 85]. A titre d’exemple, il a été montré que les coefficients de diffusion de l’eau dans les PET s’échelonnaient à 25°C entre 8,57 et 0,52.10⁻⁹ cm²s⁻¹ pour des taux de cristallinité compris entre 4 et 25% [76]. Dans un autre exemple, la concentration d’eau à l’équilibre a été trouvée égale à 0,54 et 0,95% en masse pour des échantillons ayant respectivement des épaisseurs de 75 et 205µm [84, 85].

Cependant, la durabilité des matériaux dépend essentiellement du vieillissement chimique, et plus précisément des phénomènes d'hydrolyse. L'hydrolyse des polyesters se traduit par des coupures de chaînes [76, 86, 87] au niveau des fonctions esters du polymère, comme le montre la Figure 17.

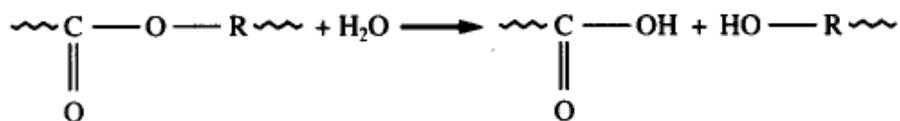


Figure 17 Mécanisme de dégradation des polyesters par hydrolyse [88]

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour la dégradation hydrolytique des polyesters. Un mécanisme d'érosion en surface d'un matériau a lieu lorsque la vitesse de dégradation hydrolytique de la surface en contact avec l'eau est supérieure à la vitesse de diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau [89]. Dans ce cas, la dégradation hydrolytique apparaît en surface du matériau uniquement car la vitesse de dégradation hydrolytique est plus importante en surface qu'au cœur (Figure 18 a). Au contraire, un mécanisme d'érosion en masse a lieu lorsque la vitesse de dégradation hydrolytique en surface n'est pas si élevée comparé à la vitesse de diffusion de l'eau, et par conséquent donne lieu à une dégradation hydrolytique homogène, que ce soit en profondeur ou en surface du matériau (Figure 18 b). L'épaisseur du matériau est un paramètre important dans la détermination du mécanisme de dégradation hydrolytique. En effet, la dégradation passe d'un mécanisme d'érosion en masse à un mécanisme d'érosion en surface lorsque l'épaisseur du matériau devient supérieure à ce qu'on appelle l'épaisseur critique (L_{critical}). Dans le cas du PLA, Vert *et al.* [90, 91] ont mis en évidence un mécanisme d'érosion en masse accéléré au cœur du matériau, comme le montre la Figure 18 c, lorsque le matériau a une épaisseur supérieure à 0,5-2 mm, sachant que la l'épaisseur critique est de 7,4 cm dans le cas du PLA [92]. Dans ce cas, les produits issus de l'hydrolyse sont formés aussi bien en surface qu'à l'intérieur du matériau mais ceux formés proche de la surface se dissolvent dans le milieu alors que la concentration en groupements acide carboxylique augmente au centre et catalyse l'hydrolyse des fonctions esters, conduisant à une séparation surface-centre et une distribution des masses molaires multimodale. Ainsi, dans le cas du PLA, on distingue des mécanismes d'érosion en masse, d'érosion accéléré au cœur du matériau, et d'érosion en surface pour des épaisseurs inférieures à 0,5-2 mm, comprises entre 0,5-2 mm et 7,4 cm, et supérieures à 7,4 cm respectivement.

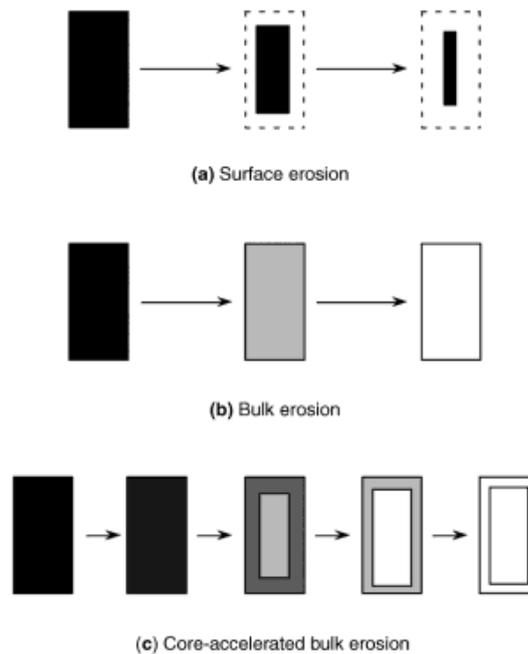


Figure 18 Mécanismes de dégradation hydrolytique de l'acide polylactique dans 3 cas a) érosion en surface b) érosion en masse c) érosion en masse accélérée au cœur du matériau [89]

A l'échelle cristalline, la dégradation des polyesters semi cristallins en milieu aqueux a lieu en deux étapes [93]. La première étape débute avec la diffusion de l'eau dans les régions amorphes, qui sont moins organisées et qui permettent à l'eau de pénétrer plus facilement. La seconde étape débute lorsque les parties amorphes sont dégradées. L'hydrolyse se poursuit alors du bord vers le centre des domaines cristallins.

A l'échelle du matériau, Hakkarainen *et al.* ont montré, dans le cas du PLA, que la dégradation hydrolytique avait lieu en trois phases [94]. Lors de la première étape, la masse molaire du polymère diminue rapidement, probablement via un mécanisme aléatoire de scission de chaînes, mais il n'y a alors pas de perte de masse significative. Lors de la seconde étape, la diminution de la masse molaire est suivie d'une augmentation de la perte de masse et de la formation de monomères. Lors de la troisième étape, l'hydrolyse des oligomères solubles continue jusqu'à ce que le polymère soit totalement hydrolysé en monomères.

2. Conséquences sur les grandeurs caractéristiques

La dégradation hydrolytique peut modifier de nombreuses propriétés du polyester, et ce de façon importante.

Tout d’abord, la dégradation hydrolytique crée des coupures de chaînes et entraîne donc une diminution de la masse molaire du polyester. De plus, des groupements terminaux acide carboxylique et alcool se forment. La teneur en groupes carboxylique et hydroxyle terminaux dans les polyesters et les masses molaires moyennes en nombre (M_n) ou en poids (M_w) sont donc des indicateurs de vieillissement hydrolytique lorsque ce seul mode de vieillissement est en cause.

Launay *et al.*[87] ont étudié l’hydrolyse de films de PET amorphe ($M_w = 27000$ g/mol) dans de l’eau distillée à 100°C . L’évolution des masses molaires a été suivie par ces auteurs par viscosité intrinsèque pour déterminer la masse molaire viscosimétrique (M_v) et par chromatographie d’exclusion stérique (CES) pour les masses molaires M_n et M_w .

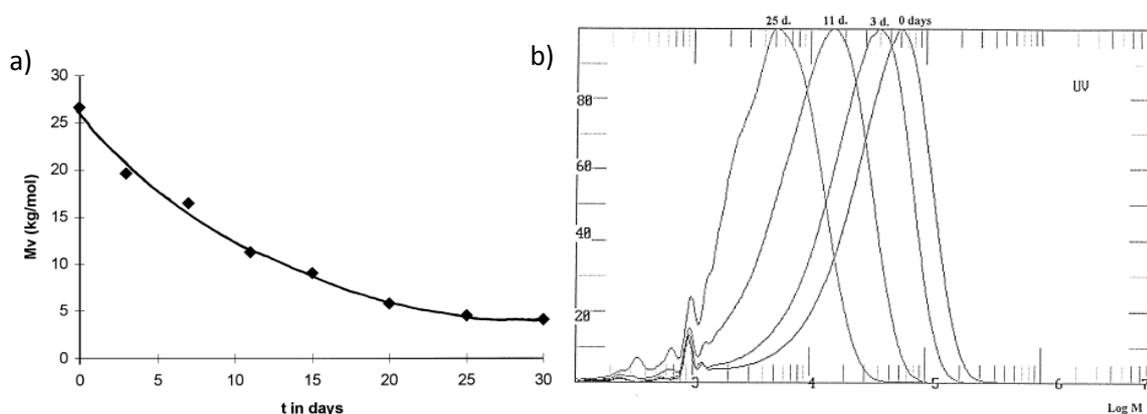


Figure 19 Echantillon de PET exposé dans l’eau à 100°C (a) Variation de sa masse molaire viscosimétrique en fonction du temps (b) Courbes de distribution de masses molaires de l’échantillon exposé 0, 3, 11 et 25 jours [87]

Remarquons que la température d’exposition est de 20 à 30°C supérieure à la température de transition vitreuse du PET. Les mesures réalisées par viscosimétrie montrent une diminution de la masse molaire en fonction du temps de vieillissement. Pour de forts taux de conversion, la masse molaire tend vers une valeur asymptotique M_v de 4 kg/mol. En complément à la baisse de masse molaire, les mesures en CES montrent une translation de la masse molaire vers les faibles masses molaires le long de l’axe LogM, traduisant une dégradation du PET par hydrolyse et un élargissement de la distribution des masses molaires.

Des modifications importantes peuvent également être observées au niveau de la cristallinité lors de l’hydrolyse. En effet, Launay *et al.*[87] ont montré que le PET présenté précédemment cristallise lors de la dégradation hydrolytique et que le taux de cristallinité, χ_c , passe de 12,5 à 35% après 2 minutes d’immersion dans l’eau à 100°C . En effet, le matériau initialement amorphe peut cristalliser au cours de cette dégradation : ce phénomène est appelé la chimicristallisation. Lorsque des coupures de

chaines apparaissent, particulièrement dans les zones amorphes du polymère, les courtes chaines de polymères formées vont devenir mobiles et se réarranger dans le polymère pour augmenter la cristallinité [86]. D'après Sammon *et al.*[76], il est estimé que ce phénomène va permettre d'introduire cinq à six unités monomères par chaîne dans la phase cristalline.

Allen *et al.* [95] ont également mis en évidence l'augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique dans le cas du PET en fonction de différentes conditions de vieillissement, faisant intervenir la température et le taux d'humidité relative (cf. Figure 20). En effet, plus le PET est dégradé, et plus le taux de cristallinité augmente, montrant une relation directe entre les deux paramètres.

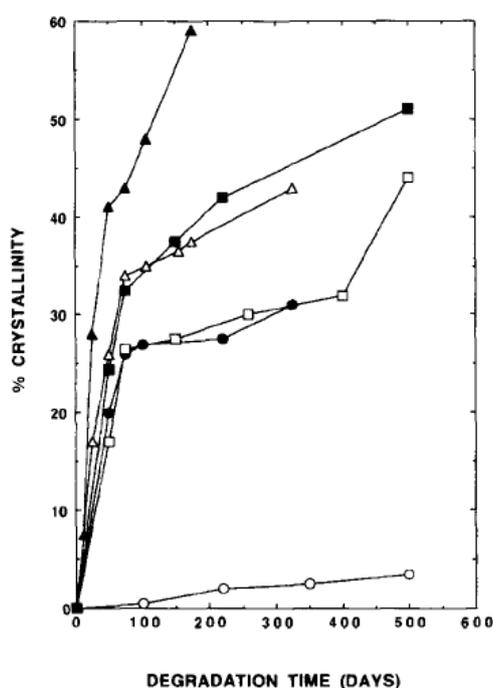


Figure 20 Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de dégradation pour une feuille de PET (300 µm d'épaisseur) à ○ 70°C, 45% HR, ● 70°C, 100% HR, □ 80°C, 40% HR, ■ 80°C, 100% HR, △ 90°C 40% HR, ▲ 90°C 100% HR [95]

Les propriétés thermiques des polyesters sont également affectées par la dégradation hydrolytique. En effet, comme l'ont montré Tsuji *et al.* [96] avec le PLLA et illustré par la Figure 21, la température de transition vitreuse diminue à cause de l'augmentation de la mobilité moléculaire résultant de la réduction de la masse molaire, de même que la température de fusion qui diminue à cause de la diminution de l'épaisseur cristalline et du changement structural en surface des régions cristallines.

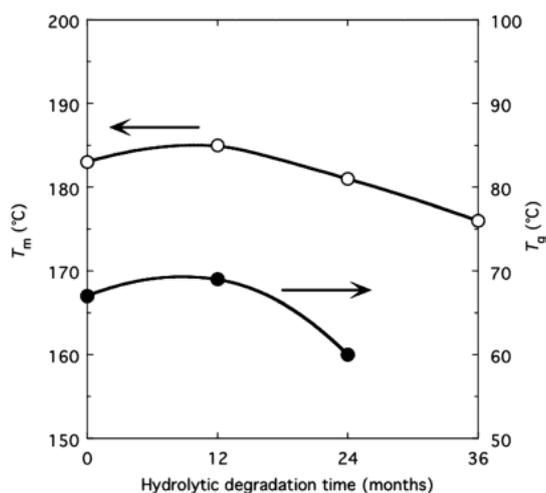


Figure 21 Evolution des propriétés thermiques d'un film de PLLA (χ_c initial de 56 %) en fonction du temps de dégradation hydrolytique dans une solution tampon de phosphate à 37°C [89]

Lors de la dégradation hydrolytique, les propriétés de surface des polyesters peuvent également être affectées. En effet, comme l'ont montré Tsuji *et al.* [97] dans le cas du PLA, l'hydrophilie de surface est augmentée avec la dégradation par la formation de fonctions acide et alcool terminales. Ce phénomène peut être mis en évidence par la mesure de l'angle de contact entre un matériau en polyester et une goutte d'eau, passant de 100° à 85° après 5h de dégradation hydrolytique en solution alcaline dans le cas du PLA (37°C dans une solution de NaOH à 0,01 N, pH 12).

3. Paramètres influençant la dégradation

a. Paramètres environnementaux

Les contraintes environnementales peuvent modifier la cinétique de vieillissement des polyesters. En effet, les réactions d'hydrolyse peuvent être catalysées par les bases et les acides présents dans le milieu, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leurs propriétés et donc de leur durée de vie. Tsuji *et al.* [98] ont montré, dans le cas du PLA, que plus la température augmente, plus la dégradation hydrolytique du polyester sera importante. Ces auteurs ont également mis en évidence l'effet du pH [99]. Pour un pH neutre de 7,4 et à 37°C, la masse molaire du PLA évolue très peu donc la dégradation hydrolytique est minimale. Par contre, plus le pH devient acide ou basique, plus la dégradation sera importante due à l'effet catalytique des acides et bases.

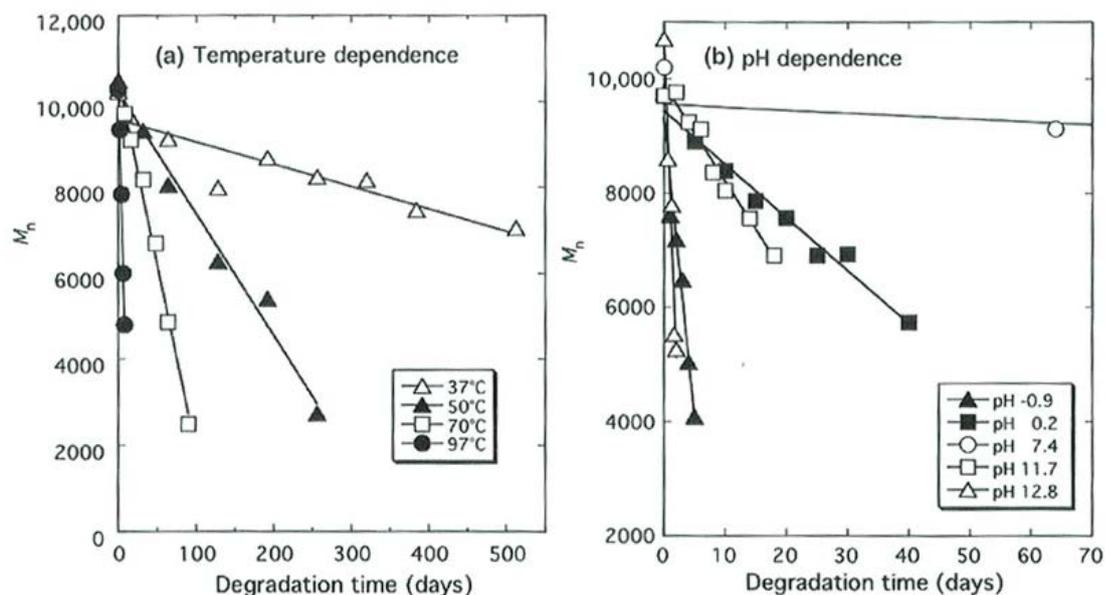


Figure 22 Masse molaire du PLA en fonction du temps de dégradation (a) Influence de la température à un pH de 7,4 et (b) du pH à une température de 37°C [89]

b. Propriétés du matériau

❖ Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques du polyester que sont les températures de transition vitreuse, T_g , et de fusion, T_f , jouent un rôle très important dans la dégradation hydrolytique. En ce qui concerne la dégradation hydrolytique à l'état solide, qui nous intéresse particulièrement, c'est la température de transition vitreuse qui va importer. En effet, en fonction de cette température, les polyesters ne sont pas dans le même état à température ambiante, caoutchoutique si la température de transition vitreuse est inférieure à 25°C ou vitreux si elle est supérieure à 25°C. Les auteurs Bastioli *et al.* [100] ont mis en évidence les différences de sorption de l'eau dans le PET et le PBT en fonction de la température, comme le montre la Figure 23.

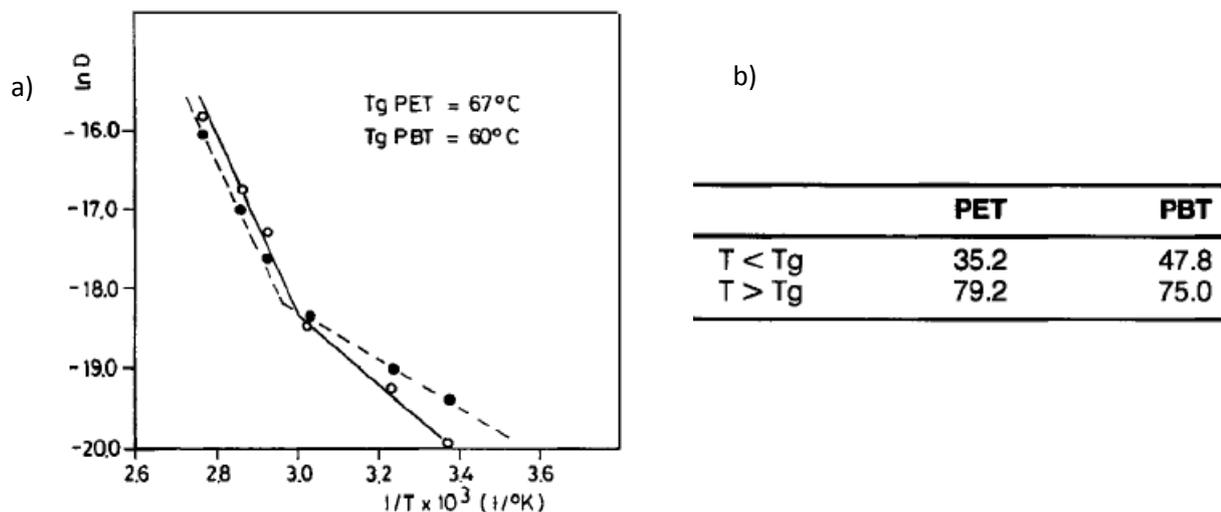


Figure 23 (a) Courbes d'Arrhenius de sorption de l'eau pour le PET et le PBT (b) Energies d'activation (kJ/mole) du procédé de transport de l'eau dans le PET et le PBT [100]

Cette figure montre bien l'évolution de la cinétique de sorption de l'eau pour le PET et le PBT en fonction de la température et met particulièrement en évidence une cinétique plus importante au dessus de la Tg. Grâce à cette étude, il est possible de conclure que le comportement d'un polyester face à la dégradation hydrolytique à température ambiante sera influencé par la valeur de sa Tg, et par conséquent par le fait que sa Tg soit inférieure ou supérieure à la température ambiante.

Tsuji *et al.* [96, 101, 102] ont mis en évidence l'influence des températures de transition vitreuse Tg et de fusion Tf en étudiant la dégradation hydrolytique d'un film de PLA cristallin à différentes températures, à 37°C soit en dessous de la Tg, à 90°C soit entre la Tg et la Tf, et à 200°C soit au dessus de la Tf. L'évolution des masses molaires obtenues dans ces trois différentes conditions est récapitulée sur la Figure 24.

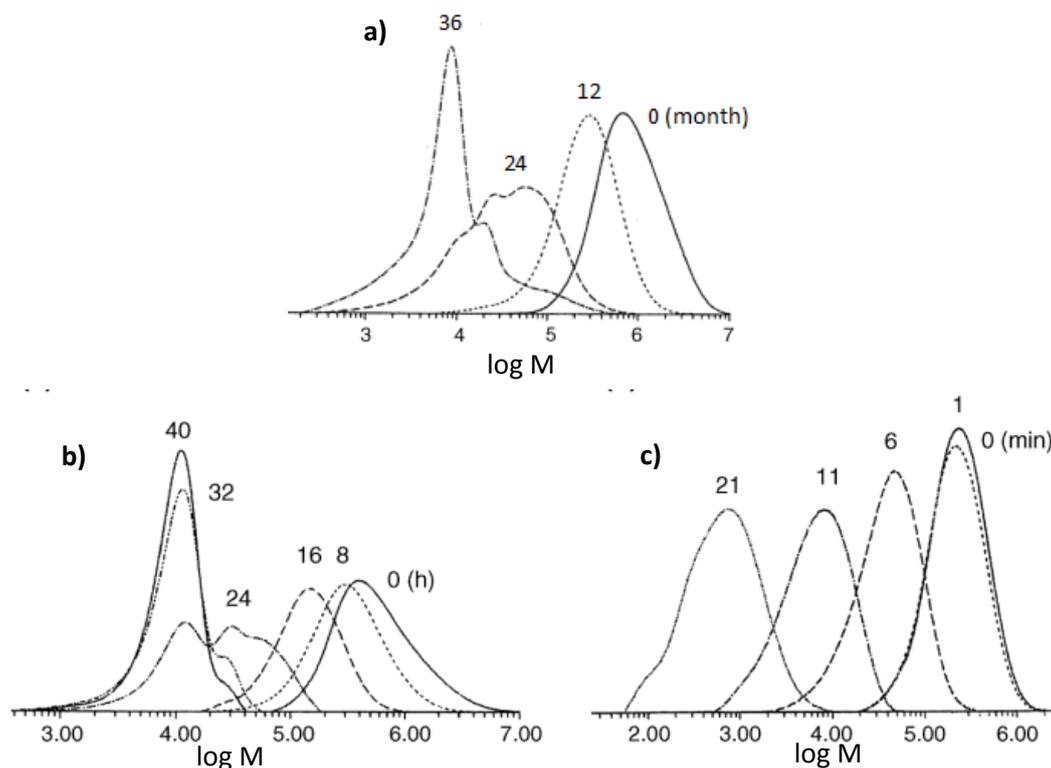


Figure 24 Evolution de la masse molaire lors de la dégradation hydrolytique du PLA en fonction du temps à différentes températures a) 37°C, b) 97°C, c) 200°C [89]

Cette Figure 24 montre bien l'influence des températures sur la dégradation hydrolytique du PLA en mettant en évidence des vitesses de dégradation très différentes dans chaque cas. En effet, à 37°C donc en dessous de la T_g du PLA, l'évolution de la masse molaire est suivie sur 36 mois. Celle-ci reste élevée jusqu'à 12 mois, indiquant une durée de vie des produits assez importante à une température de 37°C.

A 90°C, c'est-à-dire entre la T_g et la T_f du PLA, l'évolution de la masse molaire est observée sur 40h, l'échelle d'étude est donc totalement différente de la précédente. La dégradation hydrolytique du PLA est rapide à cette température et met en évidence l'influence de la température de transition vitreuse du PLA.

Enfin, à 200°C, c'est-à-dire au dessus de la T_f du PLA, la masse molaire est mesurée jusqu'à 21 minutes, la dégradation est donc encore plus rapide au dessus de la T_f , à l'état fondu du polymère.

A partir de l'analyse CES, il est possible de conclure que la T_g est importante dans la dégradation hydrolytique des polyesters à l'état solide et notamment par rapport au fait qu'elle soit inférieure ou supérieure à la température ambiante pour la durée de vie des matériaux dans des conditions standards. Aussi, la dégradation hydrolytique est fortement accélérée au dessus de la température

de fusion, qui entre principalement en jeu lors de la mise en œuvre des matériaux. C'est pourquoi il est si important de sécher les matériaux avant la mise en œuvre.

Si on s'intéresse au profil des courbes obtenues, on remarque que les déplacements des pics se font en globalité, indiquant un mécanisme d'érosion en masse. Sur la Figure 24 a) et b), c'est-à-dire lorsque le polymère est à l'état solide, des pics spécifiques dus aux chaînes des résidus cristallins apparaissent après 24 mois et 24 h de vieillissement respectivement. Par exemple, après 24 mois de vieillissement sur la Figure 24 a), des pics spécifiques sont observés à 2×10^4 et 1×10^4 g/mol. La hauteur du pic à 2×10^4 g/mol diminue comparé à celui à 1×10^4 g/mol lorsque le temps de vieillissement augmente. Ces deux pics correspondent à la masse molaire d'un ou deux repliements des chaînes des régions cristallines (cf. Figure 25). Ainsi, le changement de hauteur relative du pic indique une coupure hydrolytique au niveau des repliements de chaînes. Au contraire, sur la figure c), à 200°C donc à l'état fondu, la distribution de masse molaire est complètement déplacée vers une masse molaire plus faible, sans formation de pics spécifiques dus aux chaînes des résidus cristallins.

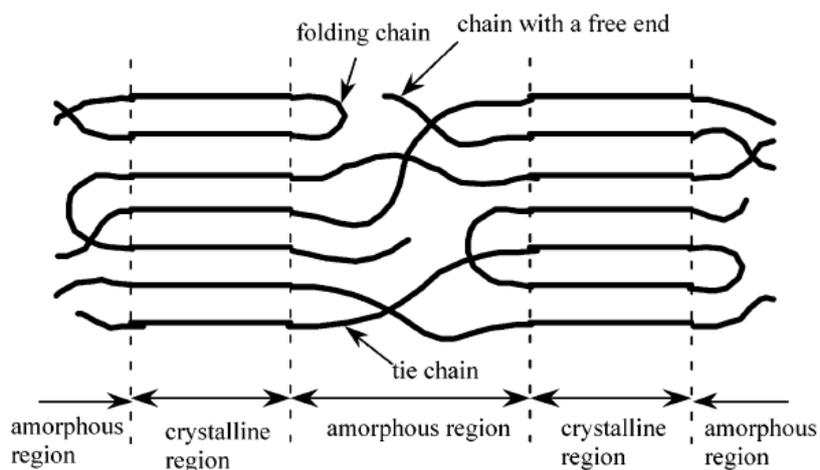


Figure 25 Représentation schématique de la structure cristalline d'un PLA avant dégradation hydrolytique [98]

Dans le cas particulier du PBS qui nous intéresse, étant donné que sa température de transition vitreuse est d'environ -30°C , celui-ci se trouve à l'état caoutchoutique à température ambiante et, comme cela a été expliqué précédemment, les molécules d'eau vont pénétrer plus facilement dans le polymère dans des conditions standards de température. Même si le PBS est un polymère semi-cristallin présentant un taux de cristallinité d'environ 30%, il va donc être sensible à l'hydrolyse lors de son utilisation.

Kanemura *et al.* [103] ont étudié l'évolution de la masse molaire du PBS en fonction du temps de dégradation dans l'eau à différentes températures, comme le montre la Figure 26.

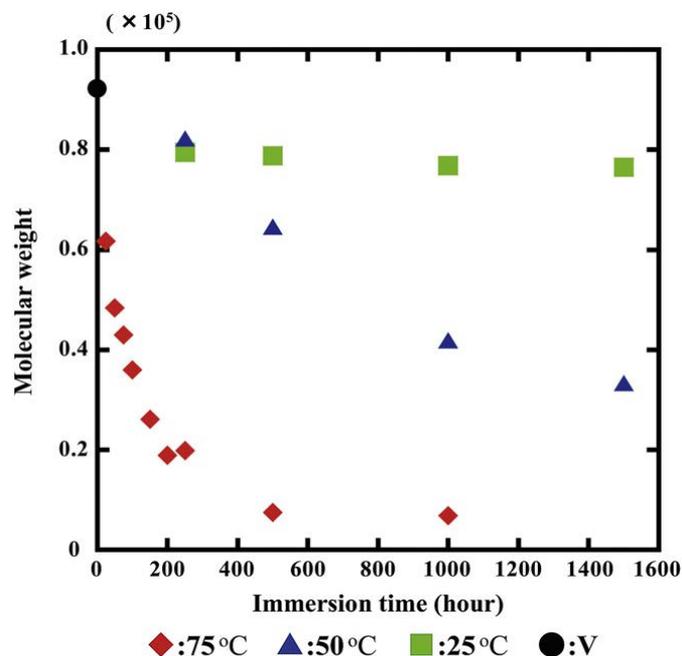


Figure 26 Masse molaire du PBS en fonction du temps d'immersion dans l'eau à différentes températures (V représente le point initial) [103]

D'après la Figure 26, la dégradation du PBS dans l'eau à 25°C reste assez faible pendant 1600h. Par contre, plus la température augmente et plus la vitesse de dégradation augmente. La dégradation hydrolytique du PBS entraîne une perte de masse molaire et la création de monomères au cours du temps, le 1,4-butanediol et l'acide succinique, comme cela a été étudié par Lindström *et al.* [104, 105]. Ces derniers auteurs ont développé une méthode d'extraction en phase solide des monomères formés lors de l'hydrolyse du PBS, qui leur a permis de quantifier la présence des deux monomères au cours du temps après dégradation dans l'eau à 37 et 70°C. Les conclusions de cette étude ont montré que les quantités de 1,4-butanediol et d'acide succinique augmentent lentement au cours du temps à 37°C, mais que la vitesse d'hydrolyse est très fortement augmentée à 70°C. En effet, les quantités de monomères formés après 12 semaines à 70°C sont environ 18 fois supérieures à celles obtenues au même temps à 37°C.

❖ Cristallinité

Les effets de la cristallinité et de la morphologie sur l'hydrolyse des polymères ont été étudiés depuis une vingtaine d'années [95, 106-114]. Comme indiqué précédemment, il est connu que la dégradation hydrolytique se produit à une vitesse plus élevée dans les régions amorphes que dans

les régions cristallines [106]. Cette vitesse de dégradation plus importante dans la région amorphe est attribuée à la diffusion facile des molécules d'eau à l'intérieur du polymère. Par exemple, Sammon *et al.*[76] ont constaté que le coefficient de diffusion de l'eau diminue environ d'un facteur 10 lorsque le taux de cristallinité d'un PET passe de 5 à 25%. Allen *et al.* [95] mentionnent que les cristallites agissent comme des barrières au gaz et à l'humidité. Le taux de cristallinité n'est donc pas sans conséquences face à l'action de l'eau.

Afin d'évaluer l'effet de la cristallinité sur la dégradation hydrolytique, les auteurs Cho *et al.* [106] ont préparé plusieurs échantillons de PBS présentant des historiques thermiques différents, conduisant à des polymères avec des structures cristallines différentes. Nous allons détailler cette étude car le cas du PBS nous intéresse particulièrement.

Quatre échantillons de PBS différents ont été préparés. Après avoir été fondus dans un moule à 150°C pendant 5 minutes, deux échantillons ont été cristallisés de façon isotherme à 25 et 60°C pendant 72h, un autre trempé dans l'eau glacée (Ice quenched) puis stocké pendant 2 semaines à température ambiante. Le dernier échantillon est l'échantillon qui a subi la trempe dans l'eau glacée puis recuit à 75°C pendant 72h dans une étuve sous vide (Annealed). Le Tableau 5 montre les propriétés thermiques et la structure cristalline des PBS préparés avec différents historiques thermiques.

Tableau 5 Propriétés thermiques et structure cristalline de PBS avec différents historiques thermiques [106]

Sample	Crystal. Temp. (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c^a (%)
Que ^b	Ice quenched	113,9	63,4	56,1
Iso-25	25	113,9	63,7	56,4
Iso-60	60	113,9	68,3	60,4
Que-Ann ^c	Annealed	113,7	78,4	69,4

^a Taux de cristallinité calculé par DSC, $\Delta H_f^0 = 110$ J/g

^b Echantillon trempé dans l'eau glacée après fusion, puis stocké 2 semaines à température ambiante

^c Recuit de l'échantillon trempé sous vide dans un four à 75°C pendant 3 jours

La cristallinité de l'échantillon recuit atteint 69%, nettement supérieure à ceux qui ont subi la trempe ou la cristallisation isotherme (56-60%), comme on pouvait s'y attendre. Cependant, les différences de cristallinité entre l'échantillon trempé et ceux cristallisés isothermiquement n'est pas très importante, ce qui peut être attribué à une vitesse de cristallisation rapide du PBS.

La Figure 27 montre les thermogrammes de ces échantillons obtenus en DSC, qui font apparaître des doubles pics de fusion. Ce comportement de multiples fusions a été décrit précédemment (cf. III.3.b) et peut être attribué à une différence dans la taille des cristaux, à des degrés de perfection différents des groupes de cristallites ou à la fonte et la recristallisation de quelques microcristaux [106, 115].

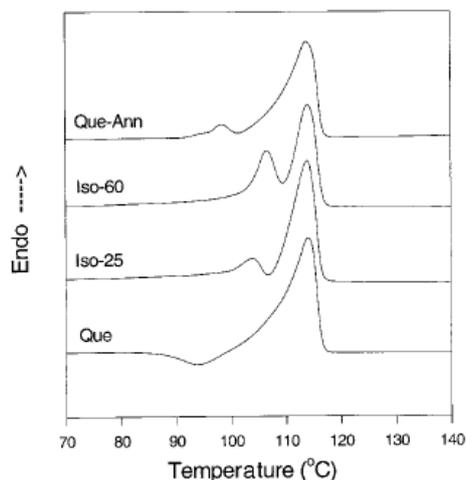


Figure 27 Thermogrammes DSC des PBS ayant subi différents traitements thermiques [106]

Afin de relier la dégradation hydrolytique à la cristallinité du PBS, une étude de perte de masse en fonction du temps a été réalisée sur les quatre échantillons, dans une solution NaOH 1N. La Figure 28 montre la perte de masse durant la dégradation hydrolytique de différents échantillons de PBS présentant des historiques thermiques différents.

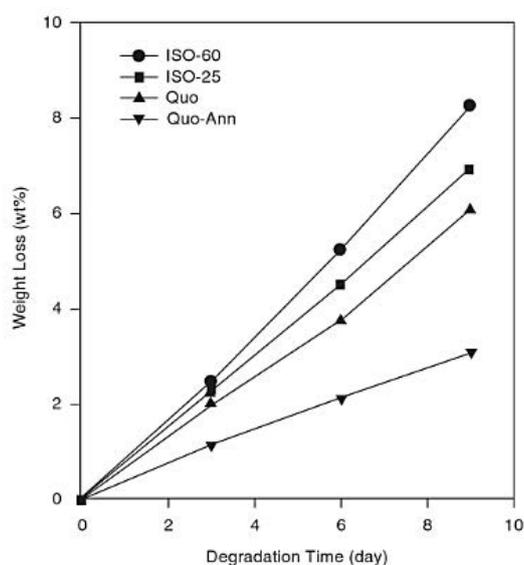


Figure 28 Perte de masse des différents échantillons de PBS en fonction du temps dans une solution NaOH 1N à 25°C [106]

D'après la Figure 28, la vitesse de dégradation de l'échantillon recuit (69% de cristallinité) est plus lente que celle des échantillons non-recuits (56-60% de cristallinité). Ce résultat montre bien que la cristallinité d'un échantillon de PBS joue un rôle important dans la vitesse de dégradation par hydrolyse. Dans le cas d'un taux de cristallinité similaire (56-60%), la vitesse de dégradation de l'échantillon trempé est plus lente que ceux cristallisés à 25 et 60°C. Ce résultat peut surprendre car on pourrait imaginer que sa microstructure moins parfaite doit induire une dégradation plus rapide que les échantillons cristallisés en isotherme. Les auteurs relient ce résultat inattendu à la structure de la morphologie cristalline.

La Figure 29 montre les photographies des PBS cristallisés à différentes températures dégradés par hydrolyse pendant 9 jours dans une solution de NaOH 1N. Ces microscopies révèlent que le centre et la circonférence des sphérolites sont dégradés en premier, en raison d'une conformation des chaînes moins ordonnée que dans les autres parties des sphérolites. Cette observation permet de comprendre pourquoi deux échantillons qui présentent le même taux de cristallinité ont des vitesses de dégradation différentes : l'échantillon de PBS cristallisé à 60°C a des sphérolites composées de fibrilles moins denses que l'échantillon ayant subi la trempe et va donc se dégrader plus vite. La structure interne des sphérolites jouent donc également un rôle important dans la dégradation hydrolytique.

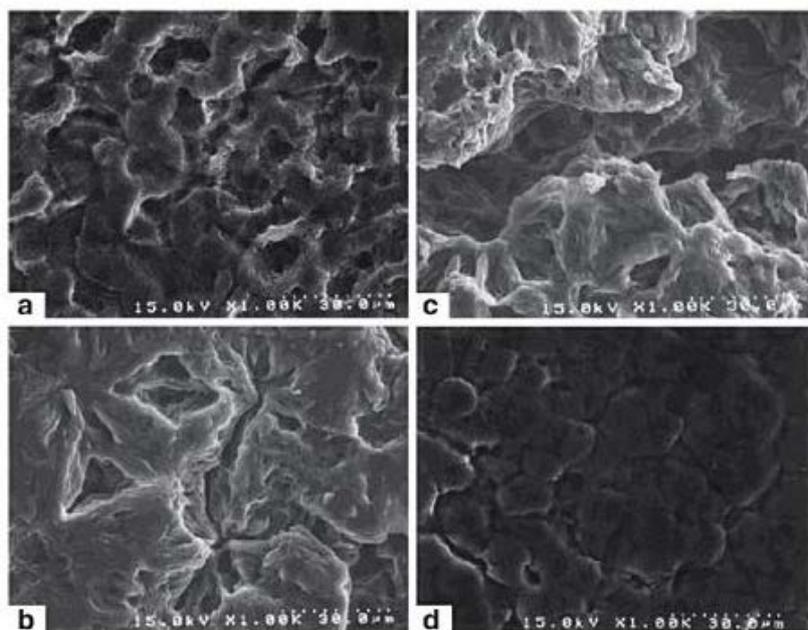


Figure 29 Photographies de microscope électronique à balayage des surfaces dégradées des échantillons de PBS cristallisés à différentes températures, après 9 jours d'hydrolyse – (a) échantillon trempé, (b) échantillon cristallisé à 25°C, (c) échantillon cristallisé à 60°C, (d) échantillon trempé puis recuit à 75°C [106]

❖ Concentration en extrémités de chaînes

Les extrémités de chaînes acide et alcool peuvent jouer un rôle important dans la dégradation du polymère par hydrolyse pour plusieurs raisons.

En premier lieu, l'augmentation du nombre d'extrémités de chaînes formées lors de l'hydrolyse d'un polyester contribue à l'augmentation du caractère hydrophile du polymère et induit un effet physique d'augmentation de la mobilité locale qui facilite la pénétration de l'eau [116, 117].

Aussi, les extrémités de chaînes acide présentes au départ dans le polymère ou formées lors des premières étapes de dégradation du polymère vont catalyser les réactions d'hydrolyse qui ont lieu par la suite [88, 114, 117]. Ravens *et al.* [114] ont mis en évidence la catalyse de la réaction d'hydrolyse du PET par les ions hydrogène ou oxonium formés par les extrémités de chaînes acide carboxylique. Pour Bellanger *et al.* [88], l'auto-catalyse permettrait de justifier certaines localisations de dégradation proches des extrémités de chaînes acides, particulièrement hydrophiles.

Dans le cas d'un vieillissement hydrolytique en milieu aqueux, Li *et al.* [118] ont mis en évidence le fait que cette auto-catalyse n'a pas lieu en surface des matériaux pour deux raisons. Tout d'abord, en milieu aqueux, les extrémités de chaînes acide carboxylique présentes en surface sont neutralisées et perdent leur effet catalytique. Aussi, lorsque des oligomères solubles sont créés, ceux qui sont près de la surface peuvent sortir de la matrice, contrairement à ceux générés au cœur du matériau qui n'arrivent pas à diffuser à travers la matrice.

❖ Structure chimique

La structure chimique du polyester influence la dégradation hydrolytique. En effet, les structures chimiques qui permettent une diffusion de l'eau à travers le polymère présentent une dégradation plus rapide que des structures plus hydrophobes [119]. Par exemple, l'absorption d'eau et la perte de masse diminuent lorsque la longueur des sections de chaîne hydrophobes (alkyle ou aromatique) augmente. Cette diminution de la perte de masse peut être attribuée à la fois à une augmentation de l'hydrophobie du polyester mais aussi à une diminution de la concentration en liaisons esters dégradables [120].

Par exemple, les auteurs Bellanger *et al.* [88] ont montré que la vitesse de perte de masse augmente avec l'augmentation de la concentration en fonctions esters dans la chaîne de polymère, comme le montre la Figure 30.

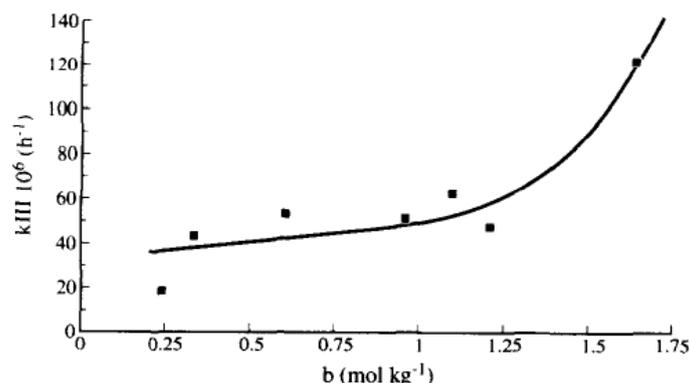


Figure 30 Constante de vitesse du premier ordre (k_{III}) de perte de masse à 100°C d'échantillons de polyester de concentrations en fonctions esters différentes (b)

Ainsi, on peut penser que pour deux polyesters synthétisés à partir de monomères ayant des longueurs de chaînes différentes, celui synthétisé avec le monomère ayant le plus grand nombre groupements méthylènes, et par conséquent moins de fonctions esters dans une chaîne de même longueur, aura une vitesse de dégradation moins importante que l'autre.

c. Conditions de synthèse : cas du catalyseur

Comme décrit par Fradet *et al.* [121], l'efficacité des catalyseurs utilisés dans les réactions de polyestérification peut être estimée à partir des constantes de demi-vitesse k . Leur classification, en accord avec les valeurs de k ($\text{mol}^{1/2} \text{kg}^{-1/2} \text{h}^{-1}$), est présentée ci-dessous, les valeurs de k étant données entre parenthèses :

$\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (925) > SnO (770) \approx $\text{Sn}(\text{COO})_2$ (767) > Bu_2SnO (570) > $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (515) > $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (278) > $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 3 \text{H}_2\text{O}$ (260) > $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}$ (255) > Sb_2O_3 (250) > $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (215) \approx $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (214) > $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (186) \approx $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (181) = $\text{Cd}(\text{COO})_2$ (180)

Cette classification montre que le tetrabutoxyde de titane est de loin le catalyseur le plus efficace.

Jacquel *et al.* [21] ont également comparé l'efficacité de différents catalyseurs organométalliques lors de la synthèse du PBS et les ont classés dans l'ordre suivant, $\text{Ti} \gg \text{Zr} \approx \text{Sn} > \text{Hf} > \text{Sb} > \text{Bi}$, ce qui concorde bien avec les résultats cités précédemment. En plus de l'efficacité des catalyseurs lors de la synthèse, ces auteurs ont relié leur nature à la dégradation du PBS à température ambiante, comme le montre la Figure 31.

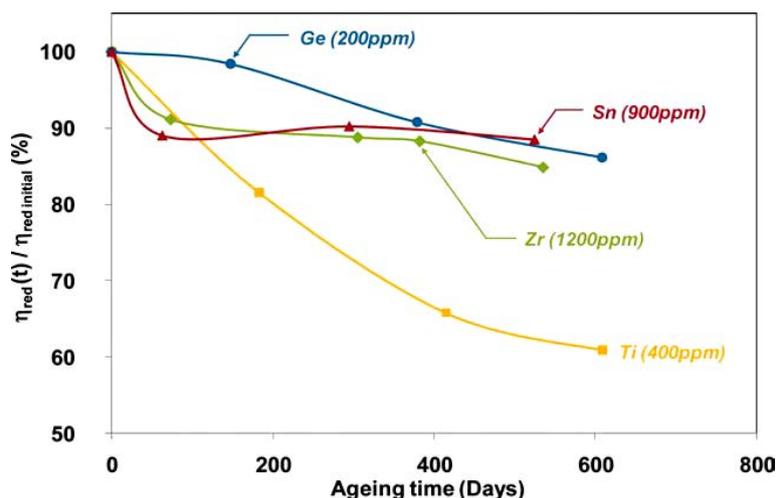


Figure 31 Influence du catalyseur dans la dégradation hydrolytique du PBS stockés dans des conditions douces à température et taux d'humidité ambiants

Cette étude montre que le catalyseur utilisé lors de la synthèse du PBS a un rôle important dans la dégradation et que le titane, qui est le catalyseur le plus efficace lors de la synthèse du polymère, est également celui qui accélère le plus la dégradation, contrairement au zirconium ou à l'étain qui sont beaucoup moins actifs, comme pour la synthèse. Cependant, d'autres paramètres sont à prendre en compte, tels que la concentration en extrémités de chaînes acide, présentée dans le Tableau 6. En effet, l'utilisation des différents catalyseurs conduit à des concentrations en extrémités de chaînes acide différentes qui elles-mêmes catalysent la réaction de dégradation hydrolytique. Il est alors difficile de conclure quant à l'action du catalyseur, qui est soit impliqué directement dans la réaction de dégradation hydrolytique même dans des conditions douces, soit impliqué indirectement à travers la formation d'un nombre plus ou moins important de fonctions acide lors de la synthèse.

Tableau 6 Taux de fonctions acides terminales initiales de PBS synthétisés à partir de différents catalyseurs [21]

Catalyseur	ppm ^a	η_{red} ^b (mL/g)	Mn (g/mol)	CC ^c (μ_{eq}/g)
Ti(OBu) ₄	400	190	31700	86
Zr(OBu) ₄	1200	205	47700	53
Sn(Oct) ₂	900	174	42900	43
GeO ₂ /lactic acid	200	173	48100	27

^a Le taux de catalyseur est exprimé en ppm de métal c'est-à-dire en masse de titane par rapport à la masse finale théorique de PBS

^b Viscosité réduite mesurée en solution dans le mélange 50:50 phénol:orthodichlorobenzène

^c Taux de fins de chaînes acide carboxylique

V. Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a permis de présenter le caractère potentiellement 100% biosourcé du PBS, qui en fait un polymère d'avenir s'inscrivant dans le contexte actuel de développement durable. Ses propriétés mécaniques similaires à celles des polyoléfines en font également un bon candidat pour des applications comme l'emballage. Néanmoins, les lacunes les plus importantes de ce polyester sont sa sensibilité à l'hydrolyse, qui peut avoir des conséquences désastreuses sur les propriétés mécaniques au cours du temps même dans des conditions douces de température et d'humidité, mais aussi son manque de rigidité.

Dans les chapitres suivants, un intérêt particulier sera porté sur l'étude de la dégradation hydrolytique du PBS dans différentes conditions de température et d'humidité, mais aussi sur l'amélioration de sa stabilité face à l'hydrolyse. On s'intéressera également à l'amélioration de ses propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

1. *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG)*. [cited 2013 27 August]; Available from: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20121120170458-final_plasticsthefacts_nov2012_en_web_resolution.pdf.
2. Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L., *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. *Prog. Polym. Sci.*, 2009. **34**(2): p. 125-155.
3. *European Bioplastics*. [cited 2013 27 August]; Available from: http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2013/publications/EuBP_FactsFigures_bioplastics_2013.pdf.
4. Willke, T.; Vorlop, K.D., *Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2004. **66**(2): p. 131-142.
5. Cukalovic, A.; Stevens, C.V., *Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008. **2**(6): p. 505-529.
6. 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.
7. Bechthold, I.; Bretz, K.; Kabasci, S.; Kopitzky, R.; Springer, A., *Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources*. *Chem. Eng. Technol.*, 2008. **31**(5): p. 647-654.
8. Song, H.; Lee, S.Y., *Production of succinic acid by bacterial fermentation*. *Enzyme Microb. Technol.*, 2006. **39**(3): p. 352-361.
9. McKinlay, J.; Vieille, C.; Zeikus, J., *Prospects for a bio-based succinate industry*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007. **76**(4): p. 727-740.
10. Landucci, R.; Goodman, B.; Wyman, C., *Methodology for evaluating the economics of biologically producing chemicals and materials from alternative feedstocks*. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1994. **45-46**(1): p. 677-696.
11. Zeikus, J.G.; Jain, M.K.; Elankovan, P., *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999. **51**(5): p. 545-552.
12. Tachibana, Y.; Masuda, T.; Funabashi, M.; Kunioka, M., *Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio*. *Biomacromolecules*, 2010. **11**(10): p. 2760-2765.
13. Andersson, C., *Biobased production of succinic acid by Escherichia coli fermentation*, in *Department of Chemical Engineering and Geoscience*. PhD Thesis, 2009, Luleå University of Technology Luleå.
14. *BioAmber - Chemistry inspired by nature*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.bio-amber.com/bioamber/en/company/history>.
15. *Reverdia - Commercializing Biosuccinium™ Sustainable Succinic Acid*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.reverdia.com/about/>.
16. *BASF and CSM establish 50-50 joint venture for biobased succinic acid*. 2012 [cited 2013 14 October]; Available from: http://basf.com/group/corporate/en/function/conversions:/publish/content/news-and-media-relations/news-releases/downloads/2012/P444_BASF_Purac_2012_Oct4_e.pdf.
17. *Myriant - Bio-succinic Acid*. [cited 2013 14 October]; Available from: <http://www.myriant.com/products/bio-succinic-acid.cfm>.
18. Morgan, M. *The evolution continues*. *ICIS Chemical Business* 2004.
19. Carothers, W.H.; Arvin, G.A., *Studies on polymerization and ring formation II. Poly-esters*. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1929. **51**: p. 10.

20. Flory, P.J.; Leutner, F.S., Method of preparing linear polyesters, 2,589,687
21. Jacquel, N.; Freyermouth, F.; Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Pascault, J.P.; Fuertes, P.; Saint-Loup, R., *Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts*. J Polym. Sci. Pol. Chem, 2011. **49**(24): p. 5301-5312.
22. Mochizuki, M.; Mukai, K.; Yamada, K.; Ichise, N.; Murase, S.; Iwaya, Y., *Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s*. Macromolecules, 1997. **30**(24): p. 7403-7407.
23. Yang, J.; Zhang, S.; Liu, X.; Cao, A., *A study on biodegradable aliphatic poly(tetramethylene succinate): the catalyst dependences of polyester syntheses and their thermal stabilities*. Polym. Degrad. Stab., 2003. **81**: p. 1-7.
24. 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.
25. Takiyama, E.; Fujimaki, T.; Seki, S.; Hokari, T.; Hatano, Y., Method for manufacturing biodegradable high molecular aliphatic polyester, (Showa Highpolymer Co., Ltd) US 5,310,782
26. Takiyama, E.; Niikura, I.; Hatano, Y., Method for producing saturated polyester, (Showa Highpolymer Co., Ltd.) US 5,306,787
27. Ishii, M.; Okazaki, M.; Shibasaki, Y.; Ueda, M.; Teranishi, T., *Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation*. Biomacromolecules, 2001. **2**(4): p. 1267-1270.
28. Zhu, C.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Wang, Z.; Jin, J., *Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **90**(4): p. 982-990.
29. Sun, J.; Liao, S.-R.; Lu, M.; Liu, J.-L.; Tan, H.-M.; Luo, Y.-J., *Thermal stability of aliphatic polyesters*. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering, 2007. **23**(6): p. 144-147.
30. 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.
31. Tserki, V.; Matzinos, P.; Pavlidou, E.; Panayiotou, C., *Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. Polym. Degrad. Stab., 2006. **91**(2): p. 377-384.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Tuominen, J.; Seppälä, J.V., *Synthesis and Characterization of Lactic Acid Based Poly(ester-amide)*. Macromolecules, 2000. **33**(10): p. 3530-3535.
38. Tuominen, J.; Kylmä, J.; Seppälä, J., *Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2'-bis(2-oxazoline)*. Polymer, 2002. **43**(1): p. 3-10.

39. 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.
40. 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.
41. 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.
42. Fujimaki, T., *Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction*. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998. **59**(1-3): p. 209-214.
43. Zhao, J.B.; Li, K.Y.; Yang, W.T., *Chain extension of polybutylene adipate and polybutylene succinate with adipoyl- and terephthaloyl-biscaprolactamate*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007. **106**(1): p. 590-598.
44. Loontjens, T.; Pauwels, K.; Derks, F.; Neilen, M.; Sham, C.k.; Serné, M., *The action of chain extenders in nylon-6, PET, and model compounds*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997. **65**(9): p. 1813-1819.
45. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D., *Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion*. *Polymer*, 2000. **41**(18): p. 6825-6831.
46. Azim, H.; Dekhterman, A.; Jiang, Z.; Gross, R.A., *Candida antarctica lipase B-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): Shorter chain building blocks also work*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(11): p. 3093-3097.
47. Gan, Z.; Abe, H.; Kurokawa, H.; Doi, Y., *Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters*. *Biomacromolecules*, 2001. **2**(2): p. 605-613.
48. Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, J., *Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 2000. **41**(12): p. 4719-4727.
49. Ichikawa, Y.; Suzuki, J.; Washiyama, J.; Moteki, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K., *Strain-induced crystal modification in poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 1994. **35**(15): p. 3338-3339.
50. Ichikawa, Y.; Mizukoshi, T., *Bionolle (Polybutylenesuccinate)*, in *Synthetic Biodegradable Polymers*, Rieger, B., et al., Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg. p. 285-313.
51. Miyata, T.; Masuko, T., *Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate)*. *Polymer*, 1998. **39**(6-7): p. 1399-1404.
52. Yoo, E.S.; Im, S.S., *Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1999. **37**(13): p. 1357-1366.
53. Yasuniwa, M.; Satou, T., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2002. **40**(21): p. 2411-2420.
54. Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Satou, T.; Iura, K., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005. **43**(15): p. 2039-2047.
55. Qiu, Z.; Komura, M.; Ikehara, T.; Nishi, T., *DSC and TMDSC study of melting behaviour of poly(butylene succinate) and poly(ethylene succinate)*. *Polymer*, 2003. **44**(26): p. 7781-7785.
56. Wang, X.; Zhou, J.; Li, L., *Multiple melting behavior of poly(butylene succinate)*. *Eur. Polym. J.*, 2007. **43**(8): p. 3163-3170.
57. Papageorgiou, G.Z.; Bikiaris, D.N., *Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study*. *Polymer*, 2005. **46**(26): p. 12081-12092.

58. Liu, T.; Petermann, J.; He, C.; Liu, Z.; Chung, T.-S., *Transmission Electron Microscopy Observations on Lamellar Melting of Cold-Crystallized Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2001. **34**(13): p. 4305-4307.
59. Duan, Y.; Zhang, J.; Shen, D.; Yan, S., *In Situ FTIR Studies on the Cold-Crystallization Process and Multiple Melting Behavior of Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2003. **36**(13): p. 4874-4879.
60. Al-Hussein, M.; Strobl, G., *The Melting Line, the Crystallization Line, and the Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polystyrene*. *Macromolecules*, 2002. **35**(5): p. 1672-1676.
61. Xu, H.; Cebe, P., *Heat Capacity Study of Isotactic Polystyrene: Dual Reversible Crystal Melting and Relaxation of Rigid Amorphous Fraction*. *Macromolecules*, 2004. **37**(8): p. 2797-2806.
62. Wang, Z.G.; Hsiao, B.S.; Sauer, B.B.; Kampert, W.G., *The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer*, 1999. **40**(16): p. 4615-4627.
63. Bonnet, M.; Rogausch, K.D.; Petermann, J., *The endothermic "annealing peak" of poly(phenylene sulfide) and poly(ethylene terephthalate)*. *Colloid Polym. Sci.*, 1999. **277**(6): p. 513-518.
64. Shafee, E.E., *Effect of aging on the mechanical properties of cold-crystallized poly(trimethylene terephthalate)*. *Polymer*, 2003. **44**(13): p. 3727-3732.
65. Schwarz, I.; Stranz, M.; Bonnet, M.; Petermann, J., *Changes of mechanical properties in cold-crystallized syndiotactic polypropylene during aging*. *Colloid Polym. Sci.*, 2001. **279**(5): p. 506-512.
66. Liu, T.; Yan, S.; Bonnet, M.; Lieberwirth, I.; Rogausch, K.D.; Petermann, J., *DSC and TEM investigations on multiple melting phenomena in isotactic polystyrene*. *J. Mater. Sci.*, 2000. **35**(20): p. 5047-5055.
67. Xu, J.; Guo, B.-H., *Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization*. *Biotechnol. J.*, 2010. **5**(11): p. 1149-1163.
68. Xu, Y.; Xu, J.; Liu, D.; Guo, B.; Xie, X., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008. **109**(3): p. 1881-1889.
69. Park, J.W.; Kim, D.K.; Im, S.S., *Crystallization behaviour of poly(butylene succinate) copolymers*. *Polym. Int.*, 2002. **51**(3): p. 239-244.
70. 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.
71. Nikolic, M.S.; Poleti, D.; Djonlagic, J., *Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s*. *Eur. Polym. J.*, 2003. **39**(11): p. 2183-2192.
72. Moore, G.F.; Saunders, S.M., *Advances in Biodegradable Polymers*. 1997: Rapra Technology Limited.
73. Shogren, R., *Water vapor permeability of biodegradable polymers*. *J Environ Polym Degr*, 1997. **5**(2): p. 91-95.
74. Verdu, J., *Action de l'eau sur les plastiques*, in *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*. 2000. p. AM 3 165.
75. Verdu, J., *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*, in *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*. 2002. p. AM 3 152.
76. Sammon, C.; Yarwood, J.; Overall, 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.
77. Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigány, T., *Effect of hygrothermal aging on the essential work of fracture response of amorphous poly(ethylene terephthalate) sheets*. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003. **82**(2): p. 271-278.
78. Comyn, J., *Polymer permeability*. 1985, London: Kluwer academic Pub.
79. Fieldson, G.T.; Barbari, T.A., *The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers*. *Polymer*, 1993. **34**(6): p. 1146-1153.

80. Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V., *Transport properties of dichloromethane in glassy polymers. VI. Poly(ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci., 1996. **62**(7): p. 1035-1041.
81. Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V., *Transport properties of the mesomorphic form of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 1996. **37**(23): p. 5309-5311.
82. Ruvolo-Filho, A.; De Carvalho, G.M., *Correlation between crystallinity, sorption properties, and some infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1996. **35**(2): p. 255-264.
83. Rueda, D.R.; Varkalis, A., *Water sorption/desorption kinetics in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) and poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(16): p. 2263-2268.
84. Kloppers, M.J.; Bellucci, F.; Latanision, R.M.; Brennan, J.E., *Transport and dielectric properties of poly(ethylene terephthalate) as determined via electrochemical techniques*. J. Appl. Polym. Sci., 1993. **48**(12): p. 2197-2205.
85. Bellucci, F.; Nicodemo, L., *Water Transport in Organic Coatings*. Corrosion, 1993. **49**(3): p. 235-247.
86. 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.
87. 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.
88. 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.
89. Tsuji, H., *Hydrolytic Degradation*, in *Poly(Lactic Acid)*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 343-381.
90. Li, S.; Garreau, H.; Vert, M., *Structure-property relationships in the case of the degradation of massive poly(α -hydroxy acids) in aqueous media*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 1990. **1**(4): p. 198-206.
91. Li, S.M.; Garreau, H.; Vert, M., *Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(α -hydroxy acids) in aqueous media*. J. Mater. Sci.: Mater. Med., 1990. **1**(3): p. 123-130.
92. Burkersroda, F.v.; Schedl, L.; Göpferich, A., *Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*. Biomaterials, 2002. **23**(21): p. 4221-4231.
93. Hakkarainen, M., *Aliphatic Polyesters: Abiotic and Biotic Degradation and Degradation Products*, in *Degradable Aliphatic Polyesters*. 2002, Springer Berlin Heidelberg. p. 113-138.
94. Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C.; Karlsson, S., *Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA*. Polym. Degrad. Stab., 1996. **52**(3): p. 283-291.
95. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity*. Eur. Polym. J., 1991. **27**(12): p. 1373-1378.
96. 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.
97. Tsuji, H.; Ishida, T., *Poly(L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain-scission mechanisms of poly(L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate-buffered solutions*. J. Appl. Polym. Sci., 2003. **87**(10): p. 1628-1633.
98. Tsuji, H.; Ikarashi, K., *In Vitro Hydrolysis of Poly(L-lactide) Crystalline Residues as Extended-Chain Crystallites: II. Effects of Hydrolysis Temperature*. Biomacromolecules, 2004. **5**(3): p. 1021-1028.

99. Tsuji, H.; Ikarashi, K., *In vitro hydrolysis of poly(l-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites: III. Effects of pH and enzyme*. Polym. Degrad. Stab., 2004. **85**(1): p. 647-656.
100. 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.
101. Tsuji, H.; Nakahara, K.; Ikarashi, K., *Poly(L-Lactide), 8. High-Temperature Hydrolysis of Poly(L-Lactide) Films with Different Crystallinities and Crystalline Thicknesses in Phosphate-Buffered Solution*. Macromol. Mater. Eng., 2001. **286**(7): p. 398-406.
102. Tsuji, H.; Daimon, H.; Fujie, K., *A New Strategy for Recycling and Preparation of Poly(l-lactic acid): Hydrolysis in the Melt*. Biomacromolecules, 2003. **4**(3): p. 835-840.
103. Kanemura, C.; Nakashima, S.; Hotta, A., *Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing*. Polym. Degrad. Stab., 2012. **97**(6): p. 972-980.
104. Lindström, A.; Albertsson, A.-C.; Hakkarainen, M., *Quantitative determination of degradation products an effective means to study early stages of degradation in linear and branched poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)*. Polym. Degrad. Stab., 2004. **83**(3): p. 487-493.
105. Lindström, A.; Albertsson, A.-C.; Hakkarainen, M., *Development of a solid-phase extraction method for simultaneous extraction of adipic acid, succinic acid and 1,4-butanediol formed during hydrolysis of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate)*. Journal of Chromatography A, 2004. **1022**(1-2): p. 171-177.
106. Cho, K.; Lee, J.; Kwon, K., *Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies*. J. Appl. Polym. Sci., 2001. **79**(6): p. 1025-1033.
107. Tsuji, H.; Ikada, Y., *Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films*. J. Appl. Polym. Sci., 1997. **63**(7): p. 855-863.
108. Vert, M.; Li, S.; Garreau, H., *More about the degradation of LA/GA-derived matrices in aqueous media*. J. Controlled Release. **16**(1-2): p. 15-26.
109. Cam, D.; Hyon, S.-h.; Ikada, Y., *Degradation of high molecular weight poly(l-lactide) in alkaline medium*. Biomaterials, 1995. **16**(11): p. 833-843.
110. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate)*. Polym. Degrad. Stab., 1994. **43**(2): p. 229-237.
111. Allen, N.S.; Edge, M.; Mohammadian, M.; Jones, K., *UV and thermal hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of hydroperoxides and benzophenone end groups*. Polym. Degrad. Stab., 1993. **41**(2): p. 191-196.
112. Edge, M.; Hayes, M.; Mohammadian, M.; Allen, N.S.; Jewitt, T.S.; Brems, K.; Jones, K., *Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation*. Polym. Degrad. Stab., 1991. **32**(2): p. 131-153.
113. Golike, R.C.; Lasoski, S.W., *Kinetics of hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) films*. The Journal of Physical Chemistry, 1960. **64**(7): p. 895-898.
114. 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.
115. Pae, K.D., *γ - α Solid-solid transition of isotactic polypropylene*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1968. **6**(4): p. 657-663.
116. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
117. 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.
118. Scott, G., *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2002: Springer.

119. Eldsäter, C.; Albertsson, A.C.; Karlsson, S., *Impact of degradation mechanisms on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) during composting*. Acta Polym., 1997. **48**(11): p. 478-483.
120. Nagata, M.; Kiyotsukuri, T.; Ibuki, H.; Tsutsumi, N.; Sakai, W., *Synthesis and enzymatic degradation of regular network aliphatic polyesters*. Reactive and Functional Polymers, 1996. **30**(1-3): p. 165-171.
121. Fradet, A.; Maréchal, E., *Kinetics and mechanisms of polyesterifications*, in *Polymerizations and Polymer Properties*. 1982, Springer Berlin Heidelberg. p. 51-142.