
Etude de vieillissement du poly(butylène succinate)

Sommaire

I.	Introduction.....	68
II.	Etude expérimentale du vieillissement hydrolytique du PBS	68
1.	Polymères et facteurs d'hydrolyse étudiés	68
a.	Polymères étudiés	68
b.	Etude préliminaire	69
c.	Procédure de vieillissement	70
2.	Evaluation de la dégradation des polymères dans les différentes conditions de stockage.....	71
a.	Evolution des fins de chaînes	72
b.	Evolution de la cristallinité et des propriétés thermiques	75
c.	Caractérisation de la dégradation en surface par microscopie électronique à balayage	77
3.	Evolution de la masse molaire	78
a.	Suivi de la viscosité réduite	78
b.	Masse molaire moyenne en nombre des PBS en vieillissement	80
4.	Etude des oligomères du PBS	87
5.	Impact sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques.....	94
6.	Rôle du catalyseur dans la dégradation	97
a.	Elimination du catalyseur	97
b.	Neutralisation du catalyseur	98
III.	Conclusion du chapitre 2	100
	Références bibliographiques	101

I. Introduction

La dégradation hydrolytique du PBS a clairement été mise en évidence dans l'étude bibliographique réalisée au chapitre 1. Nous n'avons cependant pas trouvé d'informations concernant la variation de propriétés d'usage telles que les propriétés mécaniques par exemple, induite par ces dégradations. Afin de mieux comprendre le comportement du PBS face à cette hydrolyse chimique et l'impact sur les propriétés mécaniques du PBS, une étude expérimentale a été réalisée.

II. Etude expérimentale du vieillissement hydrolytique du PBS

1. Polymères et facteurs d'hydrolyse étudiés

Cette étude expérimentale de l'hydrolyse du PBS a porté essentiellement sur deux paramètres : le type de catalyseur utilisé pour la polymérisation du polyester et les conditions d'exposition. En complément, pour estimer l'influence de la structure chimique, nous avons synthétisé un échantillon de poly(butylène adipate) (PBA).

a. Polymères étudiés

D'après l'étude bibliographique réalisée, la longueur de chaîne des monomères peut avoir une influence sur le caractère plus ou moins hydrophobe du polyester. En effet, plus la longueur du segment alkyle sera grande et plus le polyester sera hydrophobe. Pour caractériser cet effet, deux polyesters ont été synthétisés : un poly(butylène succinate) (PBS) classique synthétisé avec du titane comme catalyseur à hauteur de 400 ppm et un poly(butylène adipate) (PBA) synthétisé dans les mêmes conditions avec 400 ppm de titane. Le PBA est un polyester synthétisé à partir de 1,4-butanediol et d'acide adipique, qui possède six carbones dans la chaîne carbonée, alors que l'acide succinique qui permet de synthétiser le PBS n'en possède que quatre.

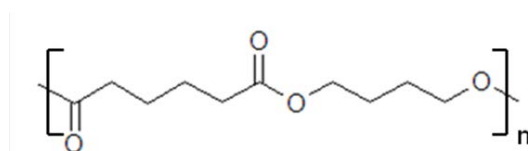


Figure 1 Formule chimique du poly(butylène adipate)

Il était également intéressant d'évaluer l'influence de deux catalyseurs différents au cours de cette étude. Un PBS a été synthétisé avec 800 ppm de zirconium comme catalyseur pour le comparer au PBS décrit précédemment (400 ppm de titane). La quantité de catalyseur est plus importante pour le

PBS catalysé au zirconium, 800 ppm contre 400 ppm, afin de garder une durée de synthèse raisonnable. Néanmoins, le zirconium devrait avoir un effet moins important que le titane dans la dégradation du PBS [1].

Les conditions de synthèse des polyesters sont présentées dans l'annexe 1.

Tableau 1 Taux de catalyseur mesuré par analyse élémentaire des différents échantillons de PBS et PBA

Polymère	Fournisseur	Référence	Taux de métal catalytique (ppm) ^a				
			Ti	Sb	Sn	Ge	Zr
PBS	Mitsubishi	AZ91T				200	
		AZ71TN				185	
	Ire Chemical	EnPol 4560J	328	406	310		
		EnPol 4560	332	331	316		
	INSA	PBS-200Ti	200				
		PBS-400Ti	400				
PBS-800Zr						800	
PBA	INSA	PBA-400Ti	400				

^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. Etude préliminaire

Une étude préliminaire initiée par Jacquelin *et al.* [1] et complétée ici permet de se rendre compte de l'ampleur que peut prendre la dégradation même dans des conditions d'exposition supposées « douces ». En effet, les conditions de stockage de ces différents échantillons étaient tout à fait standards, à savoir dans des pots en polyéthylène fermés avec un bouchon et entreposés à température ambiante. Nous avons effectué un suivi de la viscosité réduite en fonction du temps. La mesure de la viscosité en solution permet de traduire l'évolution de la longueur des chaînes de polymères et ainsi d'évaluer leur dégradation. En effet, lors de la dégradation d'un polyester, les chaînes de polymère se coupent pour former des chaînes plus courtes : plus la viscosité réduite sera faible, et plus les chaînes de polymères seront courtes. La Figure 2 montre l'évolution de la variation de viscosité réduite en fonction du temps (viscosité réduite au temps t=0 – viscosité réduite au temps t) de six échantillons, les PBS commerciaux de Mitsubishi AZ91T (grade extrusion) et AZ71TN (grade injection), les PBS commerciaux de Ire Chemical Enpol4560 (grade extrusion) et Enpol 4560J (grade injection), ainsi que deux PBS classiques synthétisés à l'INSA avec 200 et 400 ppm de Titane comme catalyseur.

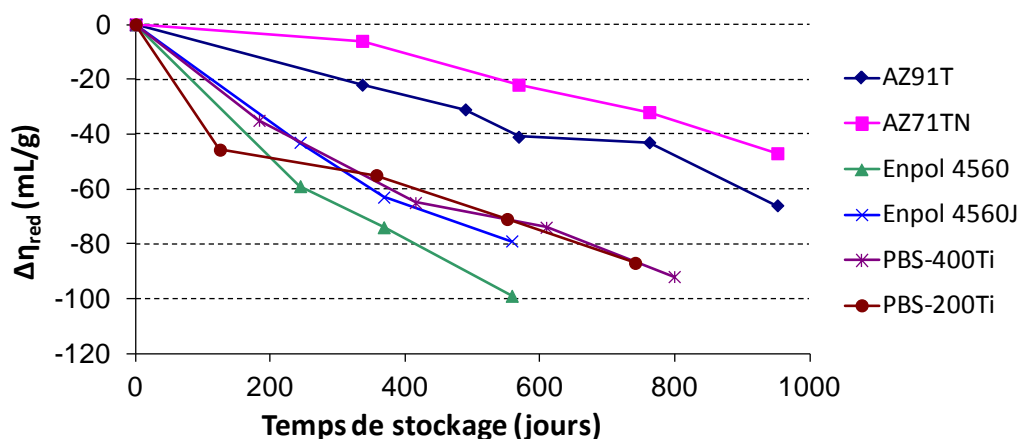


Figure 2 Evolution de la variation de viscosité réduite de différents PBS en fonction du temps de stockage à température et humidité ambiantes

La perte de viscosité réduite des PBS de Mitsubishi est la moins importante, elle est comprise entre 25 et 30% de perte par rapport à la valeur de départ en 950 jours de stockage. Les PBS de Mitsubishi se dégradent beaucoup moins rapidement que les autres, il est possible de conclure que le germanium a une influence moins néfaste que le titane sur la dégradation du PBS.

Les PBS Ire Chemical ainsi que les PBS synthétisés à l'INSA suivent une baisse de l'indice de viscosité comparable, et présentent une baisse d'environ 40% en 560 jours et 50% en 800 jours respectivement. Pourtant les polymères de l'INSA contiennent bien moins de catalyseur. Ce constat peut éventuellement mettre en lumière le rôle néfaste du titane vis-à-vis de l'hydrolyse par rapport au mélange de catalyseurs utilisé par Ire Chemical. Mais d'autres facteurs peuvent aussi être en cause, tels que le nombre de fins de chaînes acides comme cela avait été évoqué dans le chapitre 1.

Une telle ampleur de variation de la viscosité réduite était un peu inattendue. Ce sont ces tests préliminaires qui nous ont amené à nous intéresser à l'évolution des propriétés du PBS dans des conditions de vieillissement « douces », représentatives soit d'un stockage du polymère avant mise en forme, soit de l'usage d'un objet en PBS (emballage, pièce automobile ou autre).

c. Procédure de vieillissement

Suite à l'étude préliminaire, plusieurs procédures de vieillissement ont été choisies pour évaluer l'effet des facteurs environnementaux tels que la température et l'humidité sur l'hydrolyse. Les polyesters synthétisés ont été placés dans différentes conditions de stockage, comme le schématise la Figure 3.

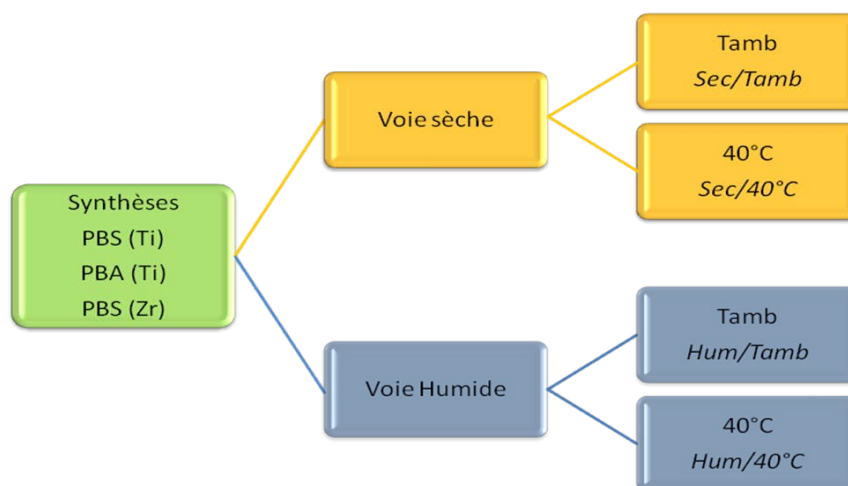


Figure 3 Procédure de mise en vieillissement des granulés de PBS et de PBA

Les échantillons qui ont suivi la voie sèche ont été séchés une nuit à 40°C sous vide avant d’être conditionnés. Cette température a été choisie afin que les PBS et le PBA subissent le même traitement, sachant que la température de fusion du PBA est de 58°C ; un séchage à 80°C, préconisé généralement pour le PBS n’était donc pas possible. Les échantillons qui ont été stockés dans la condition la plus douce, à savoir sans humidité et à température ambiante, ont été scellés dans des sachets en aluminium après séchage. Pour simuler le vieillissement à 40°C, les échantillons ont été placés dans des flacons après séchage puis stockés dans une étuve. En ce qui concerne la voie humide, les échantillons ont été placés dans une enceinte en verre fermée, à température ambiante ou dans une étuve à 40°C, au fond de laquelle a été placée de l’eau distillée. Ces échantillons ont donc subi un taux d’humidité constant de 100%.

2. Evaluation de la dégradation des polymères dans les différentes conditions de stockage

Afin de suivre l’évolution de la dégradation des polymères stockés dans les différentes conditions présentées précédemment, plusieurs analyses ont été réalisées.

Le dosage des fins de chaînes acide et alcool permet de caractériser la dégradation par hydrolyse des polyesters. La mesure de viscosité permet de traduire l’évolution de la longueur des chaînes de polymères et ainsi d’évaluer leur dégradation, comme expliqué précédemment. Des analyses réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettront de s’intéresser à l’évolution du taux de cristallinité des deux PBS. Aussi, la dégradation peut être mise en évidence par l’observation de la surface des échantillons par MEB [2].

a. Evolution des fins de chaines

❖ Dosage des fins de chaines acide et alcool

Le dosage des fins de chaines acide et alcool doit permettre de confirmer l’hypothèse de la dégradation par hydrolyse des polyesters. En effet, lors de l’hydrolyse d’une fonction ester, il y a création de fonctions acide carboxylique et de fonctions hydroxyle en quantités égales.

Les fonctions acide sont évaluées à l’aide d’un dosage acido-basique et les fonctions alcool par RMN, dont les détails sont présentés en annexe 1. Les résultats des dosages des fins de chaines acide et alcool sont présentés sur la Figure 4.

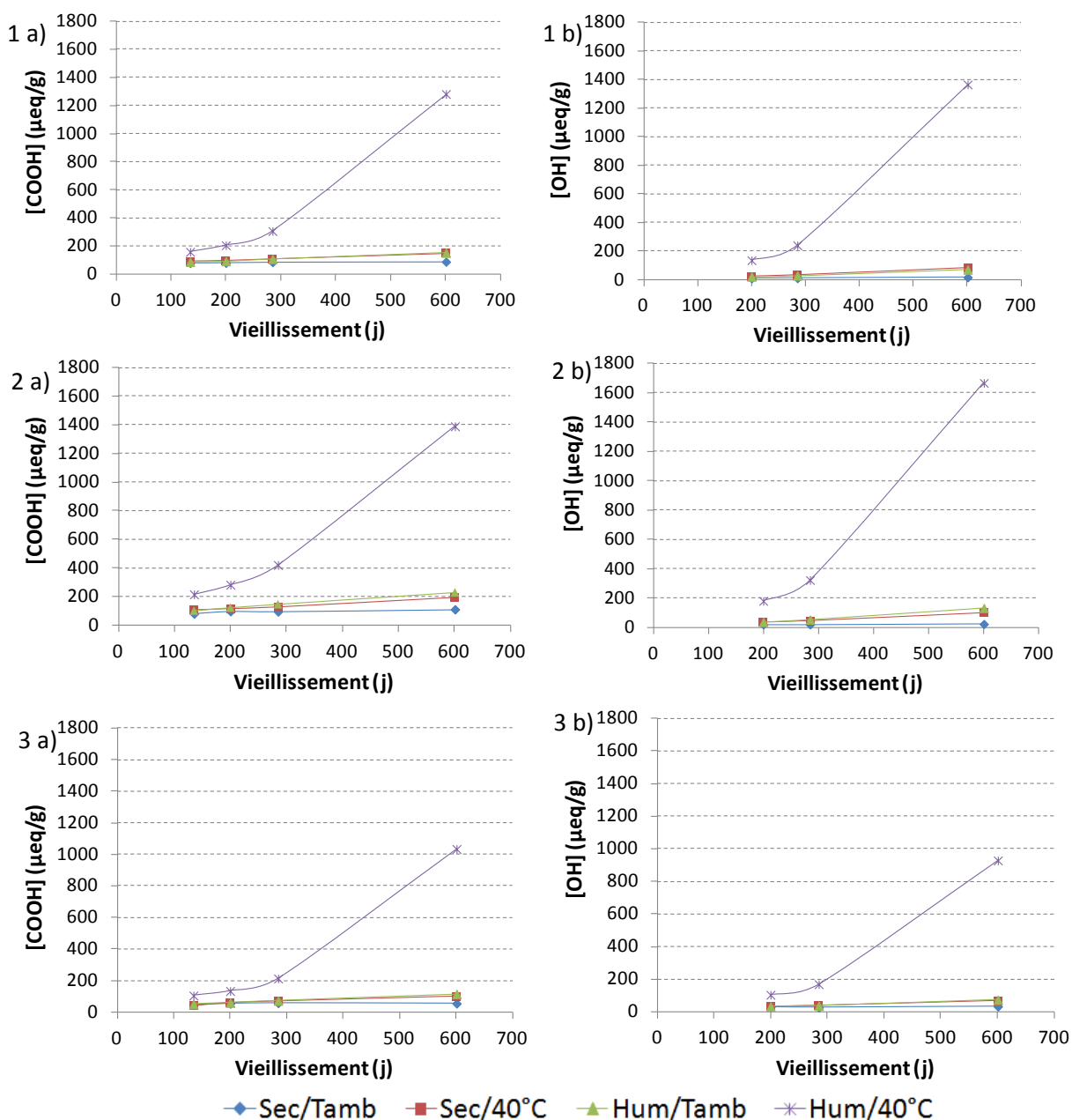


Figure 4 Evolution du nombre de fonctions acide (a) et alcool (b) en fonction du temps dans les différentes conditions de stockage (1) PBA-400Ti (2) PBS-400Ti (3) PBS-800Zr

Les dosages des fins de chaînes acide et alcool réalisés entre 135 et 601 jours et 200 et 601 jours de vieillissement respectivement dans les différentes conditions permettent de constater un comportement similaire entre les trois polymères testés.

Le stockage des polyesters secs dans les sachets aluminium permet de conserver un nombre de fins de chaînes acide et alcool faible et montre que la dégradation est très limitée.

Les stockages à 40°C et à température ambiante en atmosphère humide ont un impact significatif sur l'augmentation des fonctions acide et alcool des trois polyesters, traduisant une dégradation significative.

La combinaison de la température et de l'humidité a une influence très importante sur la dégradation des polyesters puisque le nombre de fonctions acide et alcool augmente de façon très importante au cours du temps.

L'influence de la longueur de chaîne du monomère diacide a été évaluée en comparant les résultats obtenus avec le PBA-400Ti et le PBS-400Ti. L'augmentation du nombre de fonctions acide et alcool étant moins importante avec le PBA, la longueur de chaîne des monomères semble jouer un rôle dans la dégradation des polyesters mais reste néanmoins un paramètre mineur.

Cette étude avait également pour objectif de définir le rôle du catalyseur dans la dégradation du PBS. Le PBS synthétisé avec 400ppm de Ti se dégrade plus rapidement que celui synthétisé avec 800ppm de Zr mais il n'est pas possible de conclure si le catalyseur entre directement en jeu en catalysant la dégradation ou indirectement en conduisant à un nombre de fins de chaînes acide différent lors de la synthèse (les fins de chaînes acide entrant en jeu dans la dégradation hydrolytique). En effet, le nombre de fins de chaînes acide initial est moins important en utilisant le zirconium comme catalyseur par rapport au titane.

❖ Validation de l'hypothèse d'hydrolyse du PBS

Etant donné que chaque hydrolyse produit une fonction alcool et une fonction acide, il est intéressant de calculer la variation en concentration de ces fonctions, ΔOH et ΔCOOH , au cours du temps. Cette variation a été calculée pour les trois polyesters dans chaque condition de stockage par rapport au stockage en sachet aluminium à 200 jours de vieillissement (qui sert de référence pour le calcul) après 200, 285 et 601 jours. Les résultats obtenus sont représentés sur le Tableau 2.

Tableau 2 Variation de la concentration des fonctions acide et alcool pour les trois polyesters
 ΔOH et ΔCOOH sont exprimées en $\mu\text{eq/g}$

PBA-400Ti	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	5	1	8	7
Hum/Tamb	12	12	28	19	72	61
Sec/ 40°C	15	14	27	23	68	72
Hum/ 40°C	125	126	226	230	1201	1354

PBS-400Ti	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	-2	0	13	3
Hum/Tamb	25	17	49	33	132	112
Sec/ 40°C	18	14	30	24	99	79
Hum/ 40°C	185	160	323	302	1292	1644

PBS-800Zr	Temps de vieillissement (j)					
	200		285		601	
Condition de stockage	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH	ΔCOOH	ΔOH
Sec/Tamb	0	0	4	-2	1	4
Hum/Tamb	6	4	19	8	61	45
Sec/ 40°C	7	6	17	11	46	38
Hum/ 40°C	80	75	159	140	979	899

Comme le montre le Tableau 2, pour un polymère et une condition de stockage donnés. Autant de fonctions alcool que de fonctions acide sont créées : $\Delta\text{COOH} \approx \Delta\text{OH}$. L'hydrolyse simple est donc probablement le mécanisme de dégradation principal entrant en jeu.

❖ Modification des propriétés de surface du PBS

Comme l'ont décrit Tsuji *et al.* [3], la dégradation des polyesters entraîne une augmentation du caractère hydrophile de surface, se traduisant par une diminution de l'angle de contact avec une goutte d'eau. Ainsi, il a été intéressant d'observer l'évolution de l'angle de contact des deux PBS après 601 jours de vieillissement dans les quatre conditions de stockage différentes. La méthode de préparation des échantillons et de mesure est présentée en annexe 1. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.

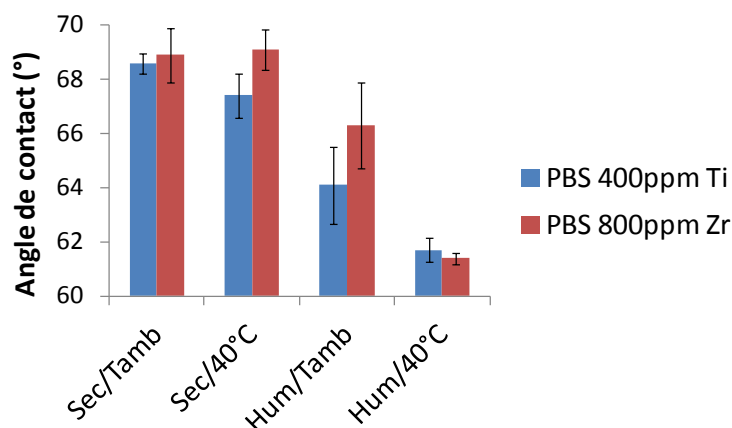


Figure 5 Valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau avec un film de PBS après vieillissement de deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, pendant 601 jours dans les différentes conditions de stockage.

Les mesures d'angle de contact montrent un angle de contact relativement constant pour les échantillons ayant subi le vieillissement par la voie sèche, une légère diminution pour ceux ayant vieilli à température ambiante avec humidité et une diminution significative pour ceux ayant vieilli dans les conditions les plus dures. Ces résultats montrent bien une augmentation de l'hydrophilie du PBS car la dégradation hydrolytique entraîne la création de nombreuses fonctions acide et alcool polaires.

b. Evolution de la cristallinité et des propriétés thermiques

Des analyses DSC ont été réalisées afin d'évaluer les modifications survenues au niveau du taux de cristallinité et des températures caractéristiques du PBS-400Ti au cours de la dégradation hydrolytique. Les conditions de mesure et d'exploitation des résultats sont données en annexe 1. Les résultats synthétisés dans le Tableau 3 montrent une diminution des températures caractéristiques que sont les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation, comme cela avait été décrit dans la partie bibliographique. Le profil des courbes obtenues en DSC fait apparaître plusieurs pics de fusion dans le cas du PBS stocké dans les conditions extrêmes à partir 285 jours de vieillissement sur les montées en température (cf. Figure 6). Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de différences au niveau des régions cristallines, au niveau de la taille et de l'épaisseur des cristaux par exemple. En s'intéressant à l'analyse de la première montée qui permet de conserver l'histoire du polymère, on remarque nettement que le taux de cristallinité augmente lors de la dégradation. Ces résultats concordent avec l'étude bibliographique et montrent bien que la création de chaînes courtes lors de la dégradation du PBS par hydrolyse entraîne un phénomène de chimicristallisation.

Tableau 3 Récapitulatif des propriétés thermiques des PBS-400Ti vieillis en sachet aluminium ou à 40°C/atmosphère humide

Condition d'exposition	Vieillissement (j)	1ère montée				2ème montée				Descente		
		Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c^a (%)	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c^a (%)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	χ_c^a (%)
Sec/Tamb	200	-26	111	65	31	-33	111	66	31	67	58	28
	285	-35	112	72	34	-33	111	69	33	66	59	28
	601	-35	113	76	36	-33	112	67	32	67	64	30
Hum/40°C	200	/	111	97	46	-32	112	78	37	69	71	34
	285	/	110	108	51	-33	109	79	38	66	71	34
	601	-47	100	148	70	-47	100	82	39	58	76	36

^a Taux de cristallinité, $\Delta H_f^0 = 210$ J/g [4]

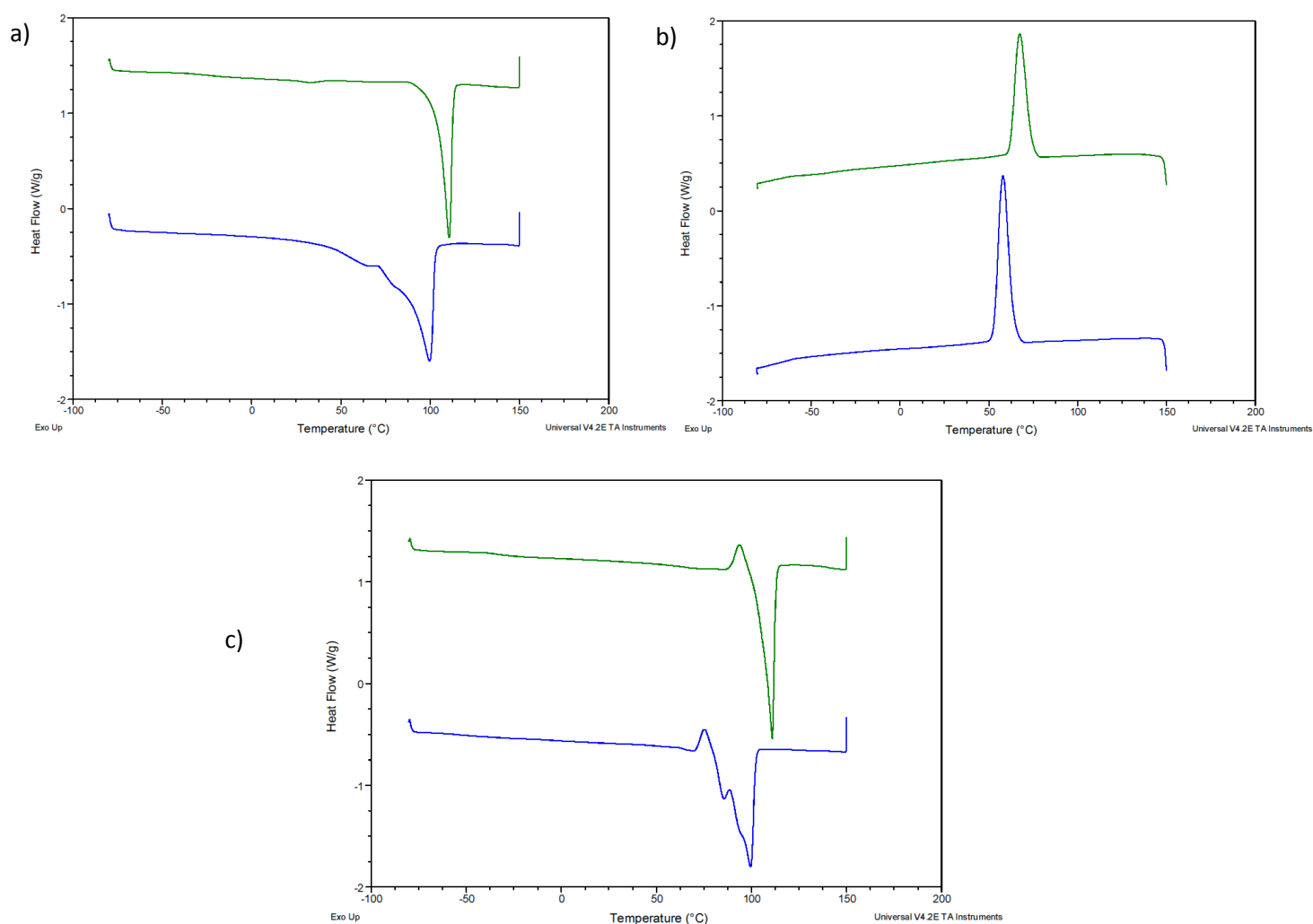


Figure 6 Thermogrammes obtenus en DSC pour le PBS-400Ti à l'état initial puis après 601 jours de vieillissement à 40°/100%HR a) Première montée en température b) Descente en température c) Seconde montée en température

c. Caractérisation de la dégradation en surface par microscopie électronique à balayage

Afin de caractériser la dégradation de surface des PBS, une analyse de microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée (conditions de préparation et observation en annexe 1). La Figure 7 présente les images obtenues pour le PBS-800Zr dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement. Un autre échantillon, le PBS-400Ti, a également été observé et les conclusions sont identiques. Les photos sont des observations de la surface d'extrusion des granulés, sans préparation particulière.

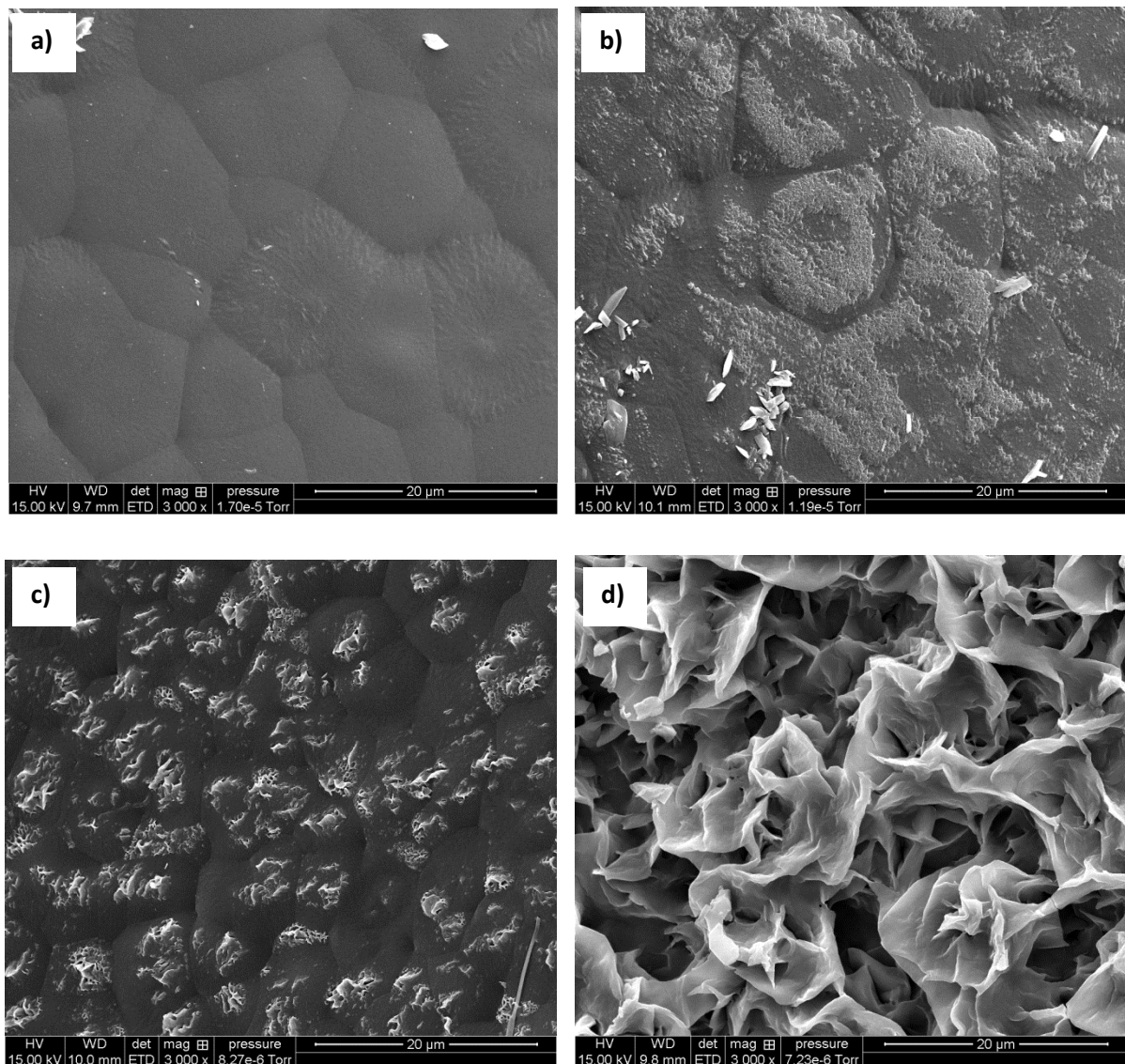


Figure 7 Photographies MEB de la surface d'extrusion du PBS-800Zr dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement (a) Sec/Tamb (b) Sec/40°C (c) Hum/Tamb (d) Hum/40°C

Les observations réalisées en MEB permettent de voir très nettement la dégradation survenue en surface des PBS. Les deux PBS, PBS-400Ti et PBS-800Zr, présentent des phénomènes de dégradation similaires dans toutes les conditions de stockage. Dans les conditions les plus douces, sans humidité à température ambiante, il est possible de distinguer le contour des sphérolites du PBS en surface qui ne sont pas du tout dégradés. Dans les conditions les plus extrêmes, à 40°C sous humidité, la surface du PBS révèle une structure très dégradée. Les formes observées sont les parties cristallines du PBS qui n'ont pas été dégradées. On distingue clairement les lamelles, probablement les plus épaisses et parfaites. En effet, comme cela avait été décrit dans la partie bibliographique, l'eau attaque en premier les parties amorphes du polyester et révèle la structure cristalline du polymère. Si nous comparons les conditions de vieillissement à 40°C et celles à température ambiante sous humidité, les analyses des fonctions acide et alcool avaient montré un état de dégradation similaire alors que les photographies MEB montrent clairement que les mécanismes de dégradation ne sont pas identiques (comparer les photos b et c de la Figure 7). Dans le cas où il y a de l'humidité, la dégradation a débuté avec le même mécanisme que dans les conditions extrêmes, c'est-à-dire que la surface du polymère commence à se creuser avec la dégradation, en laissant apparaître les lamelles cristallines. Dans le cas où il n'y a pas d'humidité mais de la chaleur, la dégradation semble beaucoup plus répartie spatialement, ne semble pas cibler uniquement les parties amorphes comme précédemment.

3. Evolution de la masse molaire

a. Suivi de la viscosité réduite

La viscosité réduite (η_{red}) des polyesters a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre capillaire, comme décrit en Annexe 1.

Les résultats obtenus pour le suivi de l'indice de viscosité des trois polymères étudiés, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les différentes conditions de stockage sont présentés sur la Figure 8.

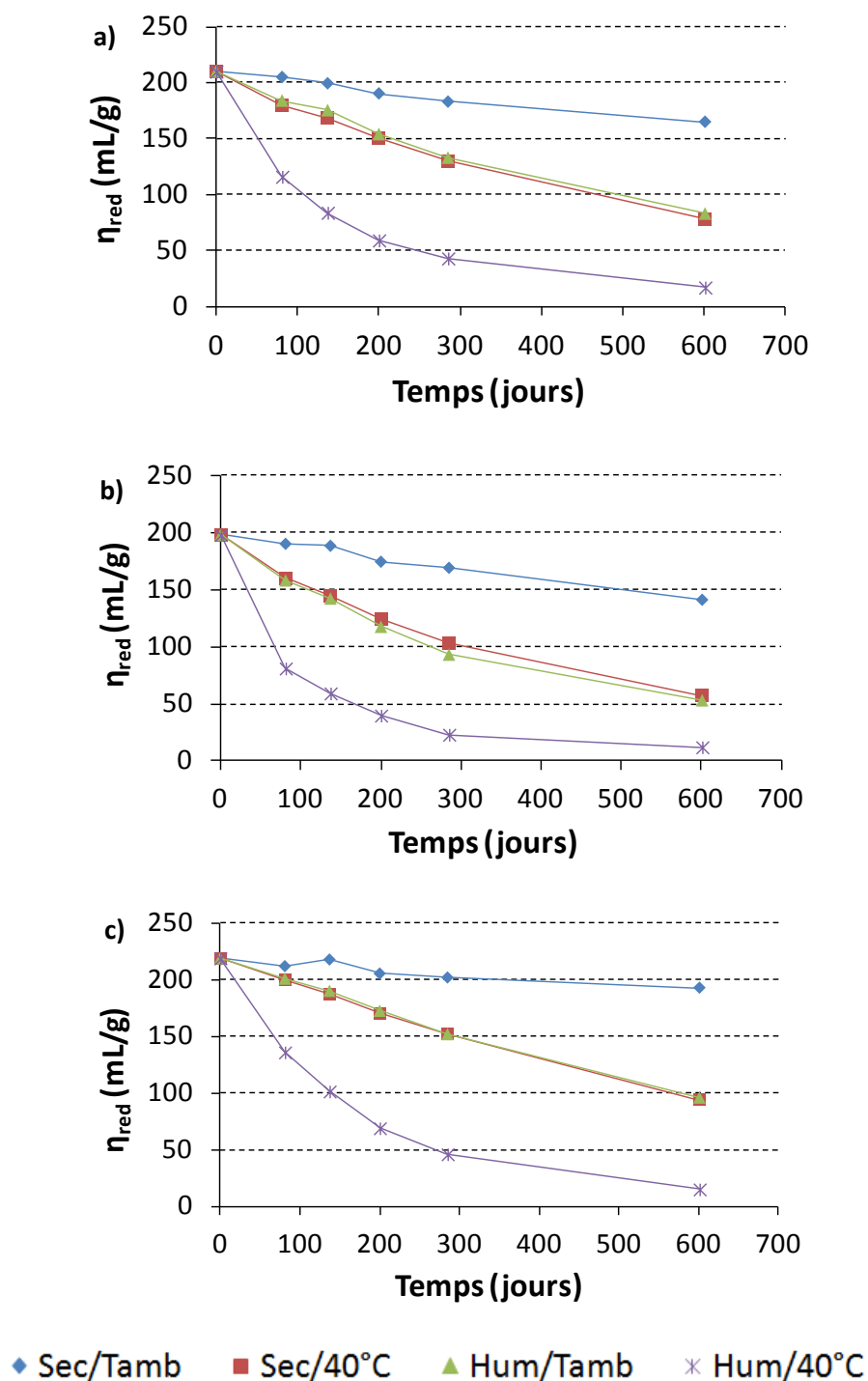


Figure 8 Evolution de la viscosité réduite en fonction du temps dans les différentes conditions de stockage (a) PBA-400Ti (b) PBS-400Ti (c) PBS-800Zr

Les mesures de viscosité réduite réalisées entre t_0 et 601 jours de vieillissement dans les différentes conditions permettent de constater un comportement similaire entre les trois polymères testés et mènent aux mêmes conclusions établies précédemment lors des dosages des fonctions acide et alcool. Les conditions extrêmes, sous humidité à 40°C, dégradent complètement les trois polyesters.

b. Masse molaire moyenne en nombre des PBS en vieillissement

❖ Détermination des masses molaires moyennes avec les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada

Les masses molaires moyennes en nombre des trois polyesters ont été calculées à l'aide des paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PBS (Equation 1), ayant fait l'objet d'une étude présentée en annexe 2. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 4 et la Figure 9 et correspondent à des valeurs de masses molaires moyennes en nombre qui auraient été obtenues par dosage des fonctions acide et alcool en RMN ^1H .

$$[\eta] = k M_n^a \quad (1)$$

Où $k = 6,0 \cdot 10^{-4}$ et $a = 0,75$

Tableau 4 Récapitulatif des masses molaires moyennes en nombre calculées à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à l'aide des paramètres de Mark-Houwink-Sakurada du PBS

Condition de stockage	Temps de vieillissement (j)	PBS-400Ti			PBS-800Zr		
		η_{red} (mL/g)	$[\eta]$ (mL/g)	Mn calculée avec les paramètres de MHS (g/mol)	η_{red} (mL/g)	$[\eta]$ (mL/g)	Mn calculée avec les paramètres de MHS (g/mol)
Sec/Tamb	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	190	150	33950	212	164	38200
	137	188	149	33650	218	168	39450
	200	174	140	30950	206	160	37000
	285	169	137	30050	202	158	36350
	601	141	117	24350	193	152	34550
Sec/40°C	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	160	130	28050	200	157	36050
	137	145	120	25200	187	148	33350
	200	124	105	21100	170	137	30050
	285	103	89	16900	152	125	26600
	601	57	52	8350	94	82	15150
Hum/Tamb	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	158	129	27750	201	157	36050
	137	142	118	24650	190	150	33950
	200	117	100	19750	173	139	30650
	285	93	82	15150	152	125	26600
	601	53	49	7650	96	84	15650
Hum/40°C	0	198	155	35450	219	169	39750
	81	81	72	12750	136	114	23550
	137	59	54	8700	101	88	16650
	200	40	37	5250	69	62	10450
	285	23	27	3450	46	43	6400
	601	12	12	1150	15	15	1550

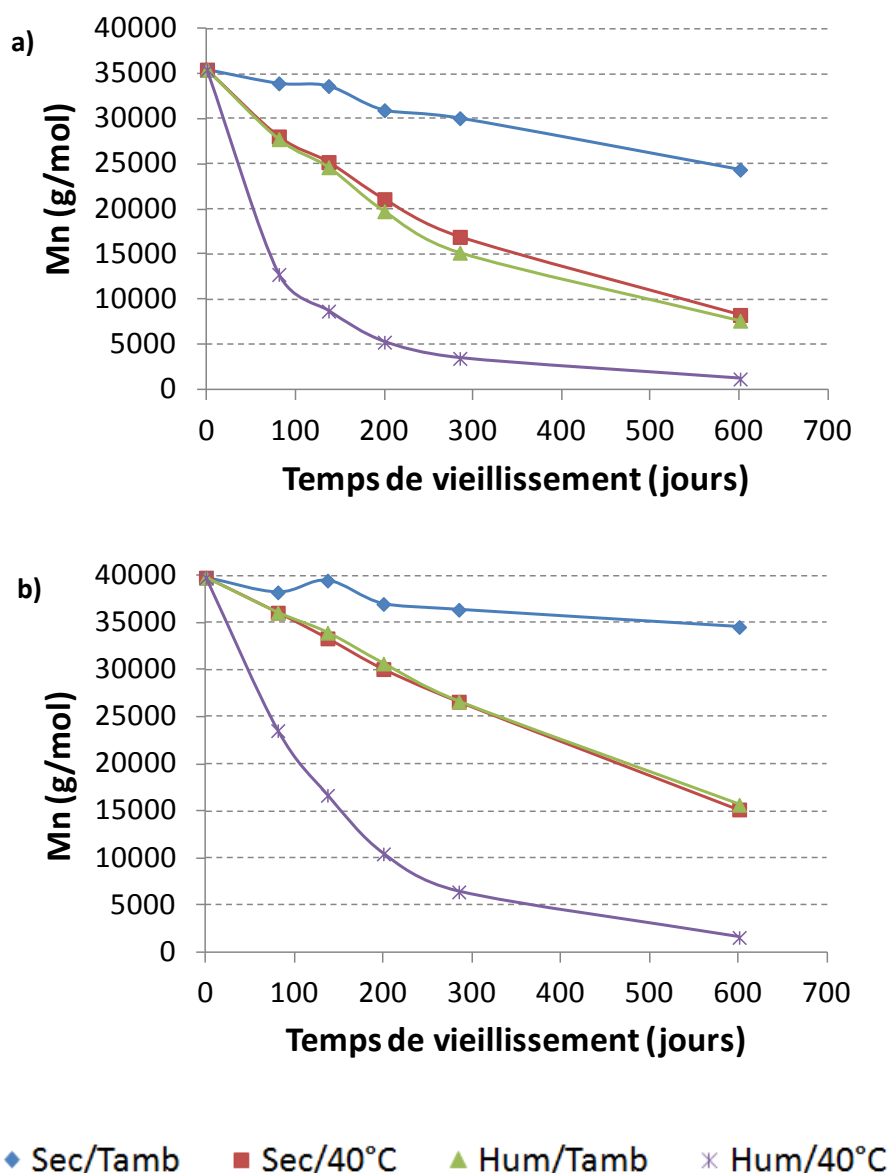


Figure 9 Evolution des masses molaires (a) du PBS-400Ti et (b) du PBS-800Zr entre 0 et 601 jours de vieillissement dans les différentes conditions de stockage

La Figure 9 montre une conservation de la masse molaire M_n dans les conditions les plus douces mais aussi une diminution importante avec les effets de la température et de l'humidité, particulièrement accentuée dans la condition de stockage la plus dure à 40°C sous atmosphère humide. En effet, après 601 jours de vieillissement, les différences de masses molaires entre les deux conditions extrêmes sont très importantes, 24350 g/mol en condition sèche à température ambiante et 1150 g/mol à 40°C sous humidité dans le cas du PBS-400Ti, 34550 g/mol et 1550 g/mol pour le PBS-800Zr.

❖ Estimation des constantes de vitesse d'hydrolyse

Afin de comparer les cinétiques de dégradation des deux PBS, des constantes de vitesse de dégradation, k , ont été calculées. Notre raisonnement s'est basé sur un modèle assez simple proposé par Cha et Pitt [5] et utilisé par plusieurs auteurs principalement dans le cas du PLA ou de le PCL [6], mais aussi du PET [7]. Cependant, les hypothèses de départ peuvent être discutées et ce modèle n'est applicable qu'au début de la dégradation, lorsque le nombre de fonctions ester est assez important pour que sa variation au cours du temps puisse être considérée constante. Néanmoins, ce modèle nous permet d'avoir une première approche des cinétiques de dégradation.

L'équation cinétique représentant les coupures de chaînes au cours de l'hydrolyse peut être dérivée en tenant compte du fait que les coupures sont autocatalysées par les groupements carboxyliques terminaux, agissant proportionnellement aux concentrations d'eau et d'esters [5] :

$$d[\text{COOH}]/dt = k'[\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}][\text{ester}] \quad (2)$$

Où $[\text{COOH}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ et $[\text{ester}]$ sont les concentrations en groupements carboxyliques terminaux, eau et ester respectivement. Si on considère que le produit $[\text{H}_2\text{O}][\text{ester}]$ est constant, ce qui peut être discuté, et que la concentration en acide est inversement proportionnelle à la masse molaire $M_{n,t}$, l'intégration de l'équation (2) conduit à l'équation (3) :

$$M_{n,t} = M_{n,0} \exp(-kt) \quad (3)$$

Où $M_{n,t}$ et $M_{n,0}$ sont les masses molaires moyennes en nombre au temps d'hydrolyse t et 0 respectivement, et k est égal à $k'[\text{H}_2\text{O}][\text{ester}]$. L'équation (3) peut alors être convertie en équation (4) :

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt \quad (4)$$

Les courbes représentant $\ln(M_{n,t}/M_{n,0}) = f(t)$ permettent d'accéder aux valeurs des constantes de vitesses d'hydrolyse connaissant les masses molaires.

La Figure 10 présente les courbes $\ln(M_{n,t}/M_{n,0}) = f(t)$ pour les deux PBS étudiés, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr. Les valeurs de k correspondent aux coefficients directeurs des droites. Des droites sont obtenues pour tous les cas sauf pour le PBS-400Ti dans la condition la plus extrême à 40°C/100 HR. En effet, seuls les trois premiers points suivent une dégradation linéaire, le modèle n'étant probablement plus applicable par la suite et le produit $[\text{H}_2\text{O}][\text{ester}]$ plus constant.

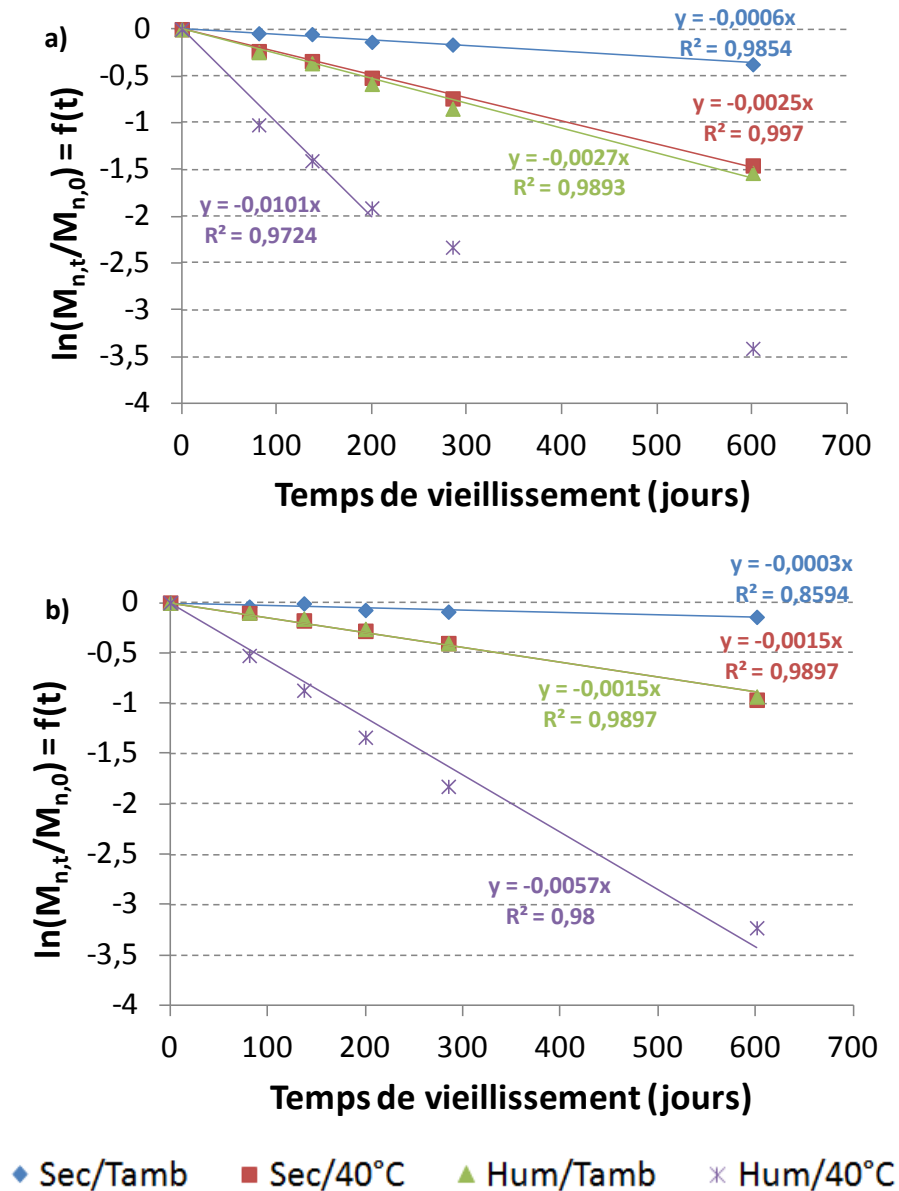


Figure 10 Vitesses d'hydrolyse (a) PBS-400Ti (b) PBS-800Zr

Les valeurs de k, récapitulées dans le Tableau 5, rappellent les conclusions précédentes et montrent que les constantes de vitesse de dégradation sont très affectées par la combinaison de la température et de l'humidité. Dans tous les cas, les valeurs des constantes de vitesse sont supérieures pour le PBS-400Ti par rapport au PBS-800Zr. Pour les deux PBS, la vitesse de dégradation en présence de température et d'humidité est 4 fois supérieure à l'effet d'un seul de ces éléments.

Tableau 5 Constantes de vitesse d'hydrolyse du PBS, k , dans les quatre conditions d'exposition

Condition de stockage	Valeurs de k ($10^{-3} \cdot \text{jour}^{-1}$)	
	PBS-400Ti	PBS-800Zr
Sec/Tamb	0,6	0,3
Sec/40°C	2,5	1,5
Hum/Tamb	2,7	1,5
Hum/40°C	10,1	5,7

❖ Détermination des masses molaires moyennes en nombre par CES dans l'HFIP

Les masses molaires ont également été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans l'hexafluoroisopropanol (HFIP). Les conditions expérimentales sont précisées en annexe 1.

Les mesures ont été réalisées sur les trois polyesters, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les quatre conditions d'exposition et à l'issue de 601 jours de temps d'exposition.

L'analyse des courbes obtenues en CES dans l'HFIP ainsi que le Tableau 6 récapitulant les données permettent de mettre en évidence la dégradation hydrolytique après 601 jours de vieillissement dans les quatre conditions d'exposition. Pour les trois polyesters, les conclusions sont similaires. En effet, il est possible de remarquer que lors du vieillissement à 40°C sans humidité ou à température ambiante avec humidité, les masses molaires sont déplacées vers les plus faibles masses molaires dans leur ensemble. Cette observation met en évidence un mécanisme de dégradation hydrolytique par érosion en masse. Au contraire, pour le vieillissement dans les conditions les plus extrêmes, on remarque l'apparition d'une configuration multimodale et d'un indice de polydispersité élevé (cf. Tableau 6). Ce phénomène avait été expliqué dans le chapitre 1 et peut être attribué soit à un phénomène d'érosion en masse accéléré au cœur du matériau, soit aux différences de masse molaire dans la structure cristalline, liées à la présence de repliements de chaînes (folding chains) moins facilement hydrolysables entre les lamelles cristallines (cf. Figure 12).

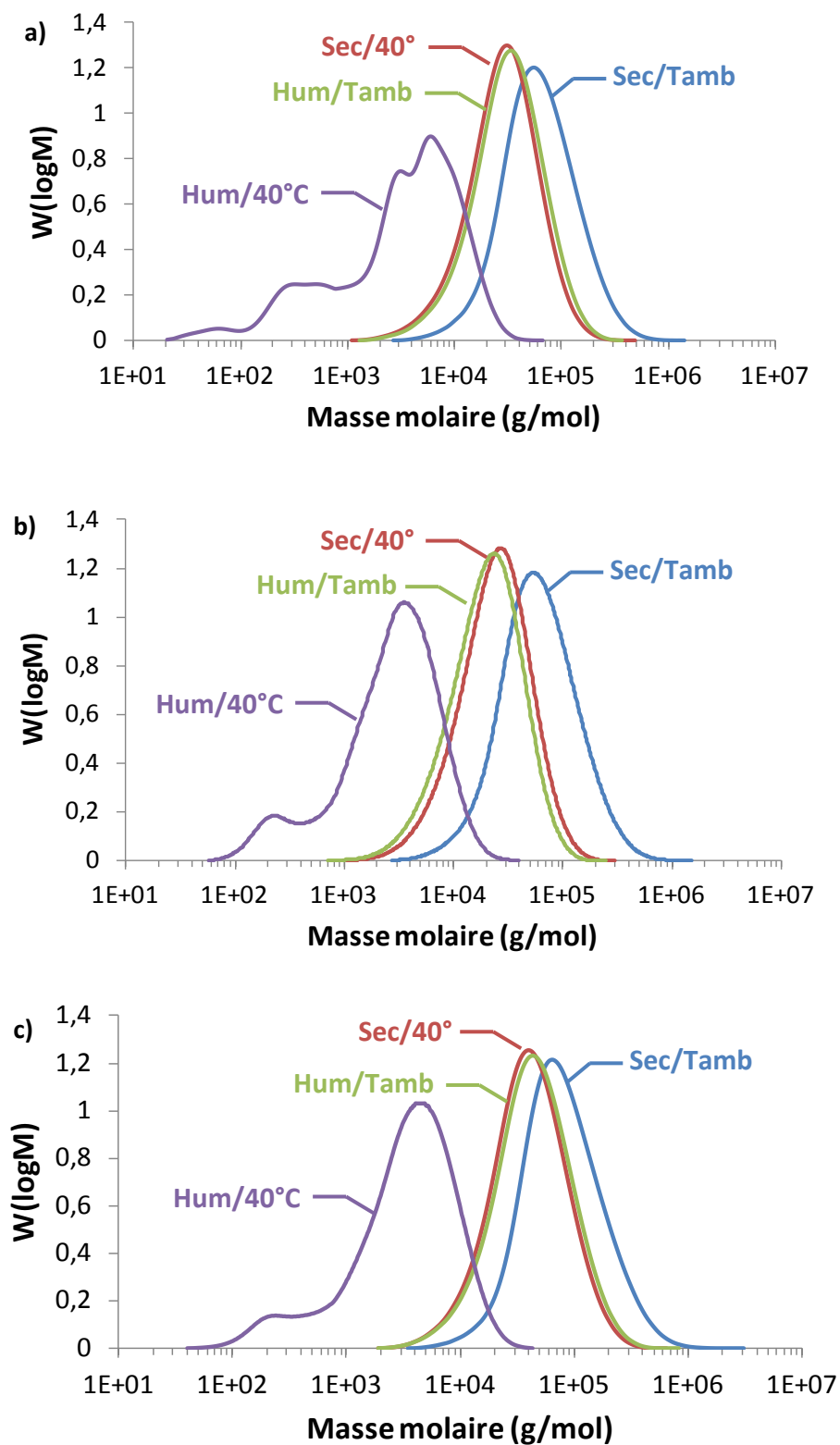


Figure 11 Chromatogrammes GPC dans l'HFIP dans les différentes conditions de stockage après 601 jours de vieillissement (a) PBA-400Ti (b) PBS-400Ti (c) PBS-800Zr

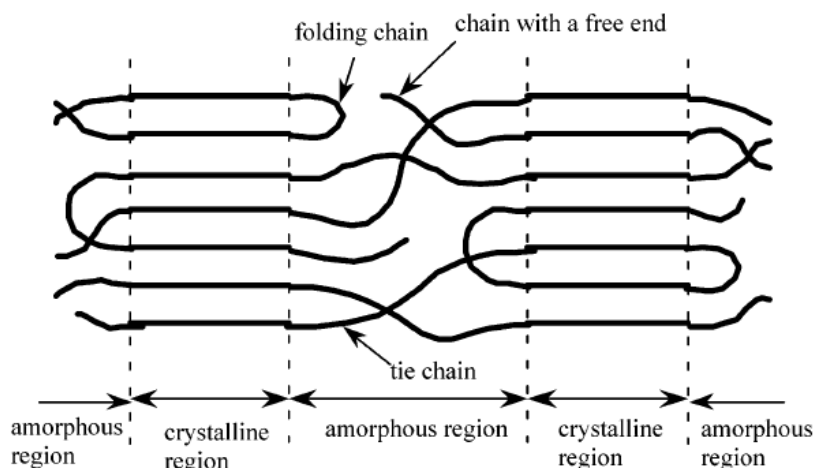


Figure 12 Représentation schématique de la structure cristalline d'un PLA avant dégradation hydrolytique [8]

Tableau 6 Récapitulatif des données obtenues en CES dans l'HFIP standards PMMA des trois polyesters, PBA-400Ti, PBS-400Ti et PBS-800Zr, dans les quatre conditions de vieillissement à l'issue de 601 jours d'exposition

Condition de stockage	PBA-400Ti			PBS-400Ti			PBS-800Zr		
	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip
Sec/Tamb	44200	82850	1,88	43450	82650	1,90	56350	106200	1,89
Sec/40°C	20300	36200	1,79	16950	29900	1,77	29000	52050	1,80
Hum/Tamb	22800	41200	1,81	14250	25350	1,78	30700	56400	1,84
Hum/40°C	800	5550	6,83	1150	3800	3,26	1400	4800	3,45

Remarque : en comparant les masses molaires obtenues par chromatographie d'exclusion stérique et par les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (comparer Tableau 4 et Tableau 6), on remarque que ces dernières sont nettement moins élevées que celles obtenues par CES. Cela est d'autant plus vrai que Mn est élevée. Par exemple, pour le PBS-400Ti à 601 jours de vieillissement dans les conditions sec/tamb, on a Mn = 43450 g/mol et 24350 g/mol pour la CES dans l'HFIP et le calcul MHS respectivement. Ce désaccord est signalé par certains auteurs pour les polyesters. Il est discuté en détail dans le projet d'article présenté en annexe 2.

Les différentes méthodes de mesure de masses molaires montrent la formation d'oligomères de faibles masses molaires, dont il est intéressant d'étudier le profil plus en détail.

4. Etude des oligomères du PBS

D'après Hakkarainen [9], la dégradation des polymères résulte en un mélange de produits de dégradation de composition chimique et masse molaire variables. Certains de ces produits restent dans le polymère, alors que d'autres sont capables de migrer dans l'environnement voisin. L'identification de ces petites molécules est importante pour comprendre les mécanismes de dégradation du polymère et les interactions qui peuvent exister avec l'environnement. Par ailleurs, certaines applications visées sont dans le domaine de l'emballage alimentaire et cosmétique et il est important de maîtriser les migrations de l'emballage primaire vers le contenu.

Suite à l'observation d'une forte diminution des masses molaires lors de la dégradation, il semblait important de s'intéresser aux oligomères, éventuellement présents avant et après la dégradation du PBS.

Un protocole a été envisagé afin d'extraire les plus petites masses ou oligomères du polymère. Le PBS est un polyester soluble dans le chloroforme. Cependant, de petites masses peuvent être solubles dans un solvant qui ne solubilise pas complètement le polymère.

Pour accéder à la fraction d'oligomères extractibles, le PBS a été dispersé dans du tétrahydrofurane (THF) (5g de PBS pour 40g de THF) pendant 3 jours sous agitation magnétique. Le THF contenant les oligomères solubilisés a ensuite été prélevé et la fraction d'oligomères extractibles avec le THF a été quantifiée après évaporation à 70°C jusqu'à poids constant. Ces extractions ont été réalisées sur les deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, après des vieillissements de 285 et 601 jours dans les conditions d'exposition les plus opposées, à savoir à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C, comme le montre le Tableau 7.

Tableau 7 Taux massique d'oligomères du PBS extractibles avec le THF

Condition d'exposition	Taux d'oligomères (% massique)			
	PBS-400Ti		PBS-800Zr	
	285 j	601 j	285 j	601 j
Sec/Tamb	1,4	1,8	1,2	1,5
Hum/40°C	10	32	4,7	20

Ce Tableau 7 montre que lors de la dégradation du PBS, il y a formation d'une fraction importante d'oligomères extractibles avec le THF. Ces résultats confirment les conclusions des différentes analyses réalisées sur les PBS.

Pour déterminer le profil de ces oligomères du PBS extractibles avec le THF, ils ont été analysés par CES dans le THF selon les conditions expérimentales détaillées en annexe 1. Les masses molaires des oligomères du PBS ont été déterminées à l'aide d'une méthode de calibration utilisant des étalons de polystyrène. Les chromatogrammes obtenus pour les oligomères des deux PBS, le PBS-400Ti et le PBS-800Zr, après des vieillissements de 285 et 601 jours à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C sont présentés sur la Figure 13 et la Figure 14.

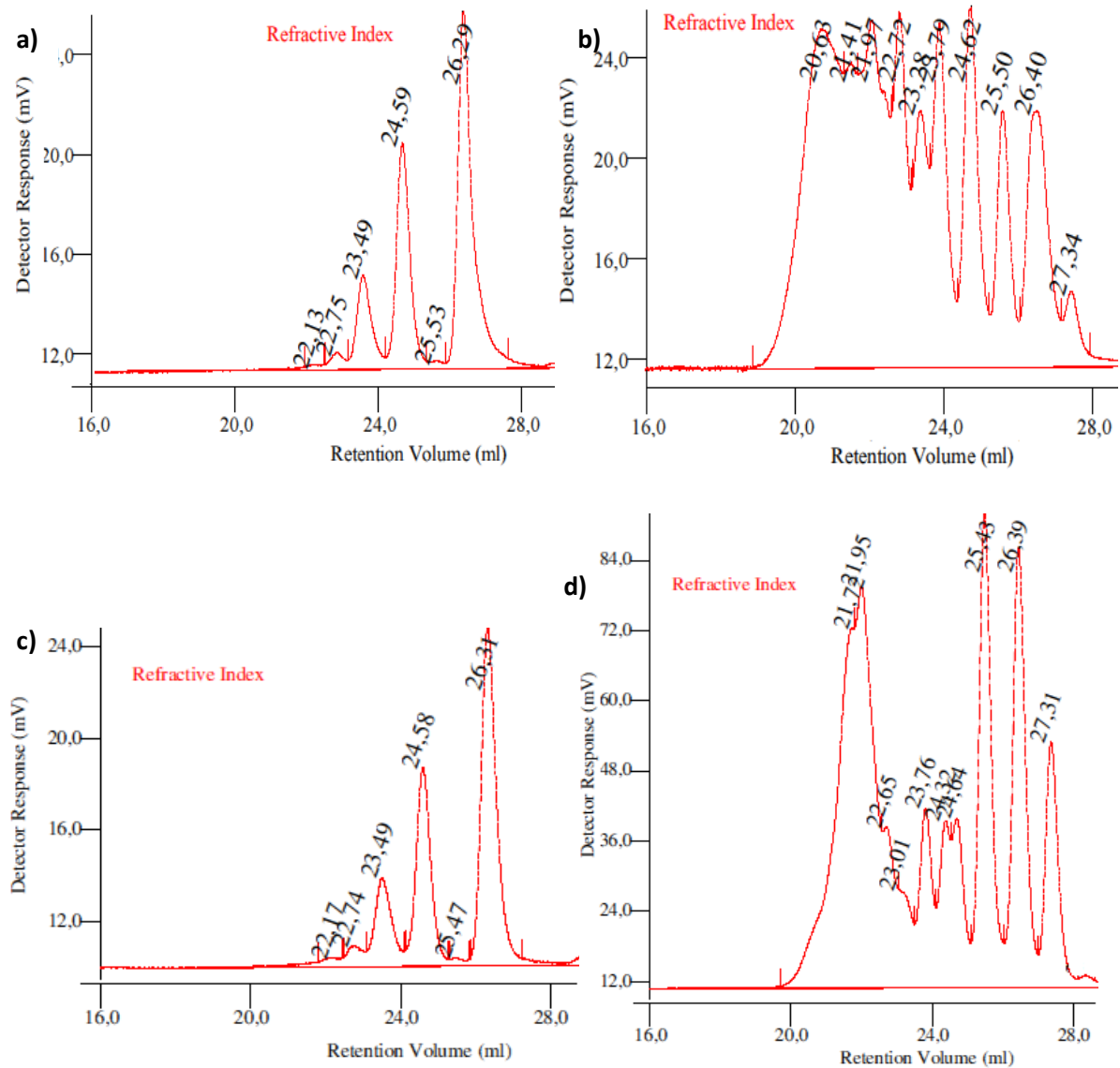


Figure 13 Chromatogrammes des oligomères obtenus après extraction au THF du PBS-400Ti (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide (c) vieilli 601 jours à sec et température ambiante (d) vieilli 601 jours à 40°C sous atmosphère humide

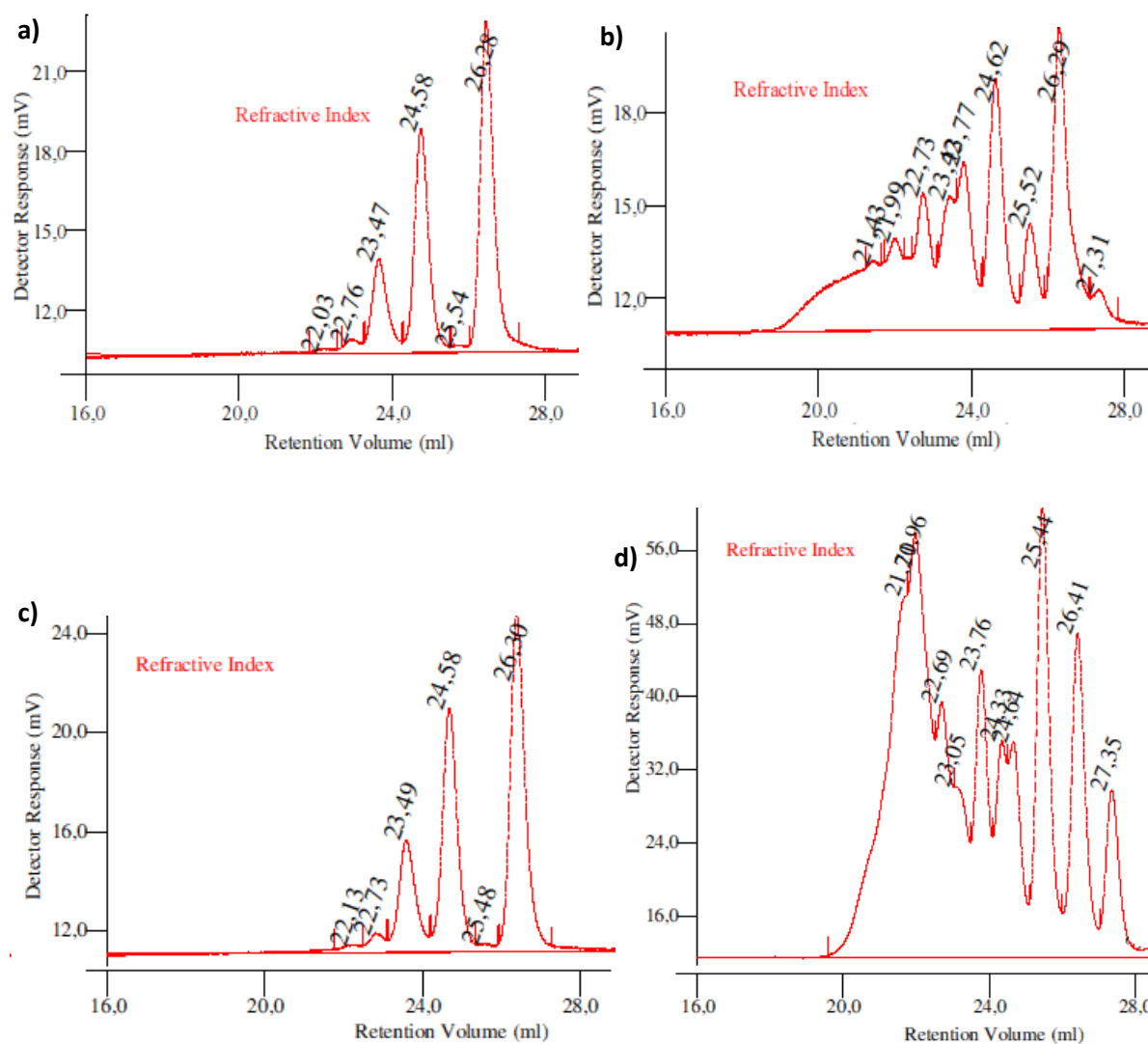


Figure 14 Chromatogrammes des oligomères obtenus après extraction au THF du PBS-800Zr (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide (c) vieilli 601 jours à sec et température ambiante (d) vieilli 601 jours à 40°C sous atmosphère humide

Les chromatogrammes a et c de la Figure 13 et de la Figure 14 sont obtenus pour des polymères qui n’ont pas subi de dégradation après stockage en condition douce, à sec et température ambiante, pendant 285 et 601 jours respectivement et ne montrent pas d’évolution au cours du temps. Il est donc possible d’en conclure que les quatre oligomères majoritaires apparaissant sur ces spectres (représentés par quatre pics à des volumes de rétention de 26,3, 24,6, 23,5 et 22,8 mL) sont directement issus de la synthèse.

Les chromatogrammes b et d qui correspondent aux conditions 40°C sous atmosphère humide après 285 et 601 jours de vieillissement respectivement mettent en évidence l’apparition d’oligomères lors de la dégradation du PBS. Par comparaison des chromatogrammes b après 285 jours de vieillissement, il apparaît clairement que le PBS-400Ti est plus dégradé que le PBS-800Zr puisqu’un

plus grand nombre d'oligomères possédant les masses molaires les plus élevées sont extractibles au THF. Si on compare les chromatogrammes b et d sur chaque figure, une évolution apparaît clairement pour les deux PBS. En effet, l'intensité relative des pics pour des volumes de rétention de 23 à 25 mL diminue au profit de l'intensité des pics dont le volume de rétention est supérieur à 25 mL, c'est-à-dire des pics correspondant aux oligomères de petites masses. Cette observation est en accord avec le fait que la dégradation hydrolytique engendre de plus en plus la formation d'oligomères de petites masses au cours du temps. Le pic aux environs de 21 mL reste très intense puisqu'il correspond aux nombreuses chaînes de polymères coupées par hydrolyse avant d'être plus dégradées encore.

Les valeurs de M_n obtenues à l'aide de cette technique ne sont pas des masses vraies car elles sont calculées à partir d'une calibration avec des étalons de polystyrène. Pour accéder à la masse réelle, les oligomères du PBS-400Ti vieilli à sec à température ambiante et sous humidité à 40°C après 285 jours de vieillissement ont été analysés par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

La spectrométrie de masse MALDI-TOF est une spectrométrie de masse avec technique d'ionisation douce permettant l'analyse des polymères sans les fragmenter. Cette technique permet ainsi d'accéder directement à la masse molaire exacte des oligomères [10, 11].

Sur les spectres obtenus en MALDI-TOF (cf. Figure 15), les pics représentent les espèces qui ont été ionisées, sans avoir été fragmentées, complexées avec des ions H^+ , Na^+ ou K^+ . Les masses qui apparaissent sur les spectres prennent donc en compte ces trois espèces.

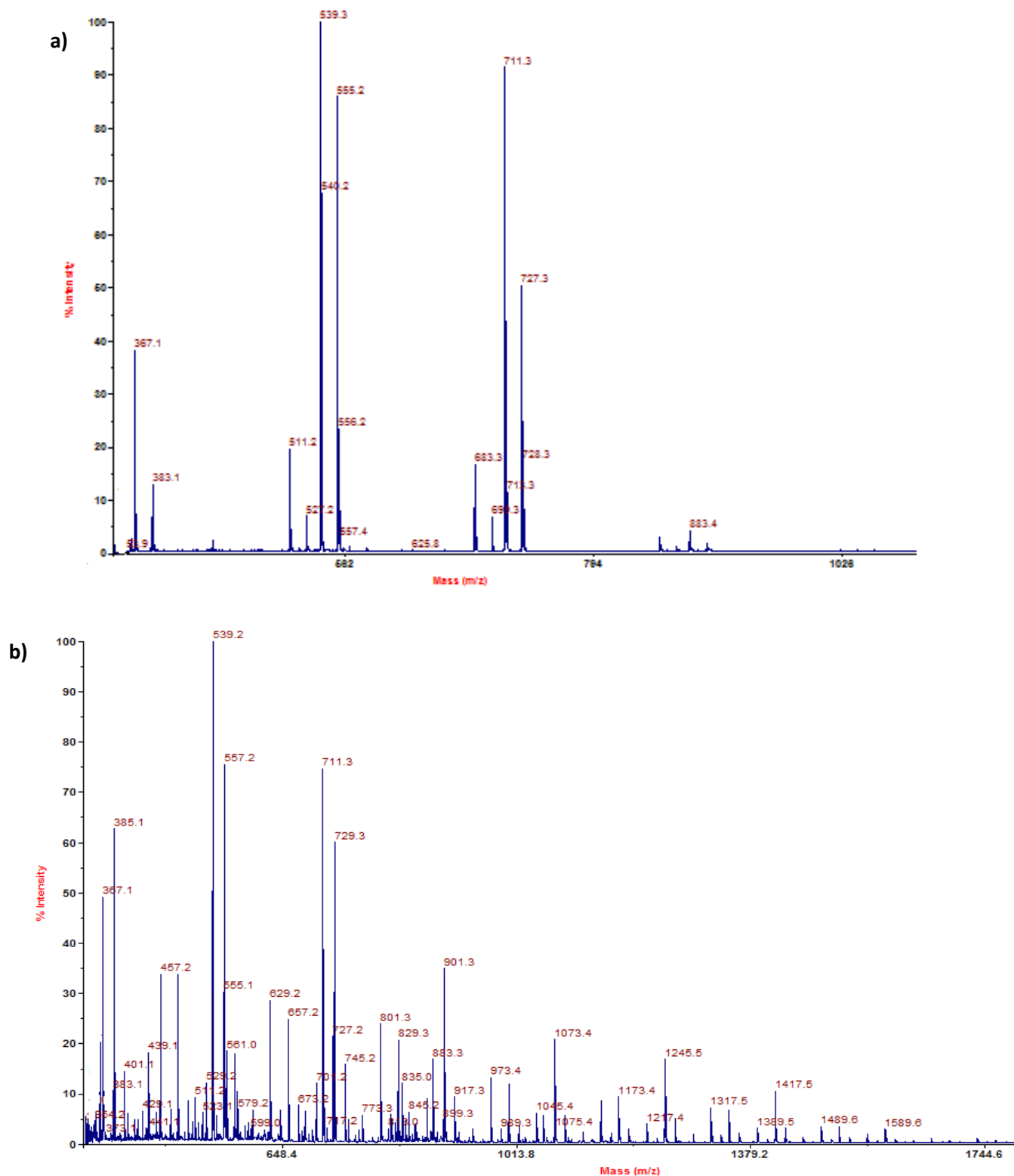


Figure 15 Spectres MALDI-TOF des oligomères du PBS-400Ti (a) vieilli 285 jours à sec et température ambiante (b) vieilli 285 jours à 40°C sous atmosphère humide

D'après ces deux spectres, un profil des différentes espèces obtenues à partir des deux monomères, le 1,4-butanediol et l'acide succinique, a été établi dans le Tableau 8.

Tableau 8 Identification des pics MALDI TOF des oligomères extraits du PBS par le THF après un vieillissement du PBS-400Ti pendant 285 jours soit au sec à température ambiante (spectre a), soit à 40°C en atmosphère humide (spectre b)

Masse MALDI avec Na+	Masse MALDI avec K+	Masse réelle	Identification / Nombre de motifs de répétition	Sec/Tamb Spectre a	Hum/40°C Spectre b
367,1	383,1	344	Cyclique / 2	✓	✓
385,1	401,1	362	Linéaire terminé acide alcool / 2		✓
457,2	473,1	434	Linéaire terminé alcool alcool / 2		✓
485,1	501,1	462	Linéaire terminé acide acide / 2		✓
539,2	555,1	516	Cyclique / 3	✓	✓
557,2	573,1	534	Linéaire terminé acide alcool / 3		✓
629,2	645,2	606	Linéaire terminé alcool alcool / 3		✓
657,2	673,2	634	Linéaire terminé acide acide / 3		✓
711,3	727,2	688	Cyclique / 4	✓	✓
729,3	745,2	706	Linéaire terminé acide alcool / 4		✓
801,3	817,3	778	Linéaire terminé alcool alcool / 4		✓
829,3	845,3	806	Linéaire terminé acide acide / 4		✓
883,3	899,3	860	Cyclique / 5	✓	✓
901,3	917,3	878	Linéaire terminé acide alcool / 5		✓
973,4	989,4	950	Linéaire terminé alcool alcool / 5		✓
1001,3	1017,3	979	Linéaire terminé acide acide / 5		✓
1073,4	1089,4	1050	Linéaire terminé acide alcool / 6		✓
1145,6	1161,6	1123	Linéaire terminé alcool alcool / 6		✓
1173,4	1189,4	1150	Linéaire terminé acide acide / 6		✓
1245,5	1261,4	1223	Linéaire terminé acide alcool / 7		✓
1317,5	1333,4	1295	Linéaire terminé alcool alcool / 7		✓
1345,5	1361,4	1323	Linéaire terminé acide acide / 7		✓
1417,5	1433,5	1395	Linéaire terminé acide alcool / 8		✓
1489,6	1505,6	1467	Linéaire terminé alcool alcool / 8		✓
1517,5	1533,5	1495	Linéaire terminé acide acide / 8		✓
1589,6	1605,6	1567	Linéaire terminé acide alcool / 9		✓

Dans le cas du PBS conservé au sec à température ambiante, les quatre pics majoritaires qui étaient présents en CES apparaissent également sur le spectre a de la Figure 15 obtenu en MALDI-TOF. Ces quatre oligomères ont été identifiés comme étant des oligomères cycliques, composés de 2, 3, 4 et 5 motifs de répétition.

Pour un vieillissement à 40°C en atmosphère humide, le spectre b de la Figure 15 montre la présence de nombreux pics qui rappellent le profil obtenu en CES. Les quatre oligomères cycliques observés sur le spectre (a) sont également présents sur le spectre (b) mais on note l'apparition de nombreux oligomères qui se révèlent être des oligomères linéaires. Trois populations d'oligomères linéaires apparaissent sur les spectres, les oligomères linéaires terminés par une fonction acide et une

fonction alcool, ceux terminés par deux fonctions alcool et ceux terminés par deux fonctions acide. Les oligomères ont des longueurs qui varient entre 2 et 9 motifs de répétitions.

Ces mêmes oligomères du PBS-400Ti vieilli 285 jours à sec et température ambiante et à 40°C sous atmosphère humide ont été analysés par spectrométrie RMN ^1H afin de confirmer les analyses précédentes. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 16.

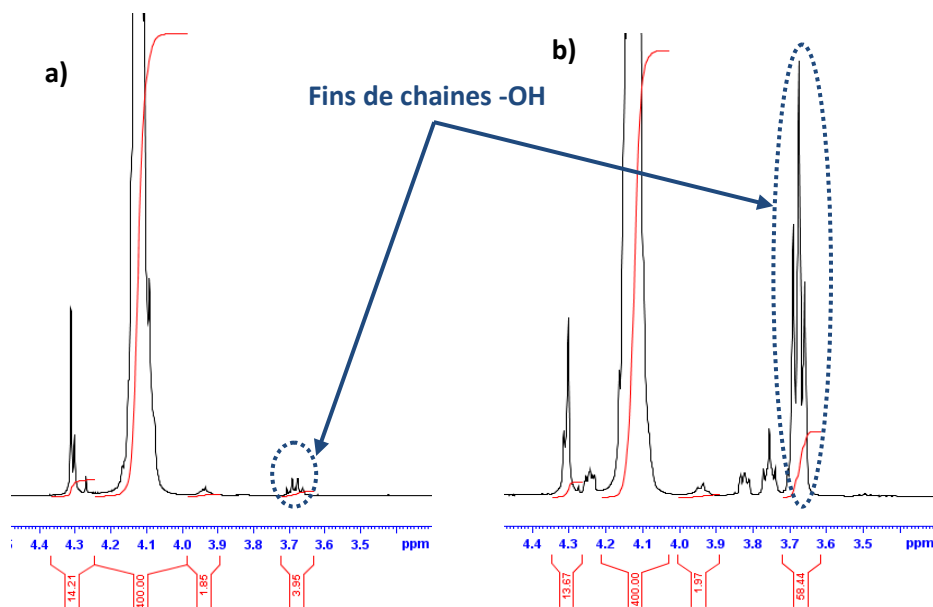


Figure 16 Spectre RMN ^1H (CDCl_3) des oligomères du PBS-400Ti vieilli 285 jours (a) à sec et température ambiante et (b) à 40°C sous atmosphère humide

Les fins de chaines alcool ont été identifiées sur la Figure 16 (signal centré à 3,65 ppm). Le spectre (a) montre la présence d'une faible quantité de fins de chaines alcool alors que le spectre (b) en révèle un grand nombre. Ces observations confirment les analyses précédentes. En effet, les oligomères du PBS vieilli à sec et température ambiante sont majoritairement des oligomères cycliques qui ne possèdent donc pas de fins de chaines. Au contraire, les oligomères du PBS vieilli à 40°C sous atmosphère humide, dont les analyses précédentes ont révélé la présence de nombreux oligomères linéaires, montrent un grand nombre de fins de chaines alcool.

Toutes ces analyses confirment bien la dégradation du PBS par un mécanisme d'hydrolyse chimique et mettent en avant l'influence importante de la température et de l'humidité dans la dégradation.

5. Impact sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques

Les propriétés mécaniques peuvent être grandement modifiées par la dégradation hydrolytique. Afin d'évaluer l'impact sur les grandeurs caractéristiques du PBS telles que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement ou l'allongement à la rupture, des essais mécaniques en traction ont été réalisés sur des éprouvettes injectées à 160°C de deux PBS préalablement séchés, le PBS-400Ti et le PBS commercial Enpol 4560J, puis stockées à 40°C sous atmosphère humide. L'évolution des propriétés est présentée sur la Figure 17.

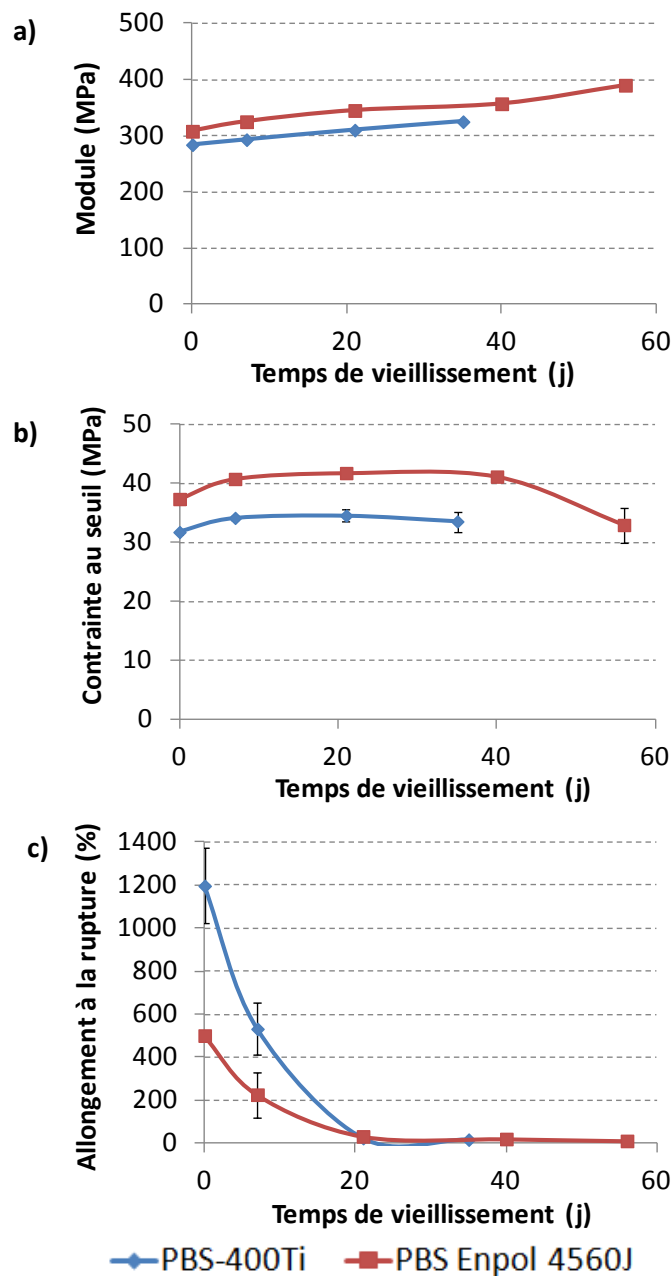


Figure 17 Evolution des propriétés mécaniques en traction du PBS-400Ti et du PBS Enpol 4560J après vieillissement à 40°C/100%HR

(a) Module d'Young (b) Contrainte au seuil d'écoulement (c) Allongement à la rupture

En ce qui concerne le module, on constate une légère augmentation pouvant s'expliquer par une augmentation du taux de cristallinité avec la dégradation hydrolytique, comme cela est décrit par plusieurs auteurs [12-16], et mis en évidence sur la Figure 18. Les variations de la contrainte au seuil sont moins significatives, mais on peut quand même remarquer une légère augmentation lors des 7 premiers jours de vieillissement, puis une stabilisation et enfin une chute, observée pour le PBS Enpol 4560J au bout de 56 jours, due à une dégradation hydrolytique importante du matériau. Au contraire, l'allongement à la rupture est significativement modifié avec la dégradation hydrolytique [17-22]. Plus le polymère est dégradé, et plus l'allongement à la rupture diminue. En effet, la dégradation hydrolytique entraîne des coupures de chaînes et par conséquent la formation de chaînes plus courtes qui limitent les enchevêtrements présents dans le polymère et diminuent l'allongement à la rupture jusqu'à l'observation d'un comportement fragile [22, 23]. Aussi, le vieillissement hydrolytique en phase solide est un phénomène hétérogène et génère de nombreux défauts comme des fissures qui vont également diminuer l'allongement à la rupture [12, 22, 24].

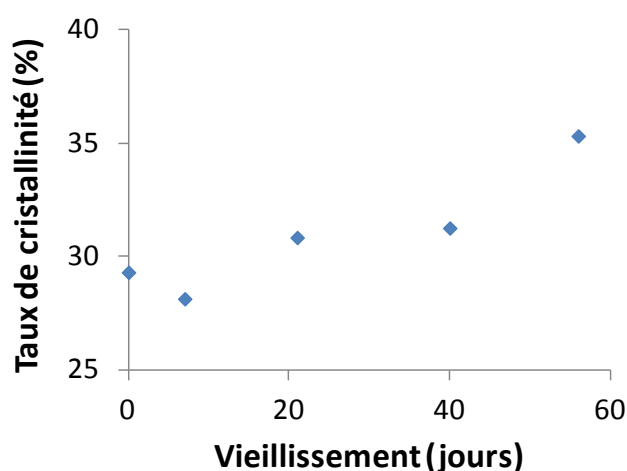


Figure 18 Evolution du taux de cristallinité mesuré à la première montée du PBS Enpol 4560J en fonction du temps d'exposition à 40°C/100% HR

Suite à ces résultats, il semblait intéressant d'établir une corrélation entre l'allongement à la rupture et la viscosité réduite, qui diminuent avec l'avancement du vieillissement hydrolytique. La Figure 19 montre que l'allongement à la rupture devient très faible lorsque la viscosité réduite atteint une valeur d'environ 140 mL/g, correspondant à une masse molaire moyenne en nombre M_n d'environ 24000 g/mol (calculée à l'aide des paramètres MHS déterminés par RMN 1H), qui constitue une valeur critique. La masse molaire initiale du PBS va donc avoir une influence importante sur la conservation des propriétés mécaniques.

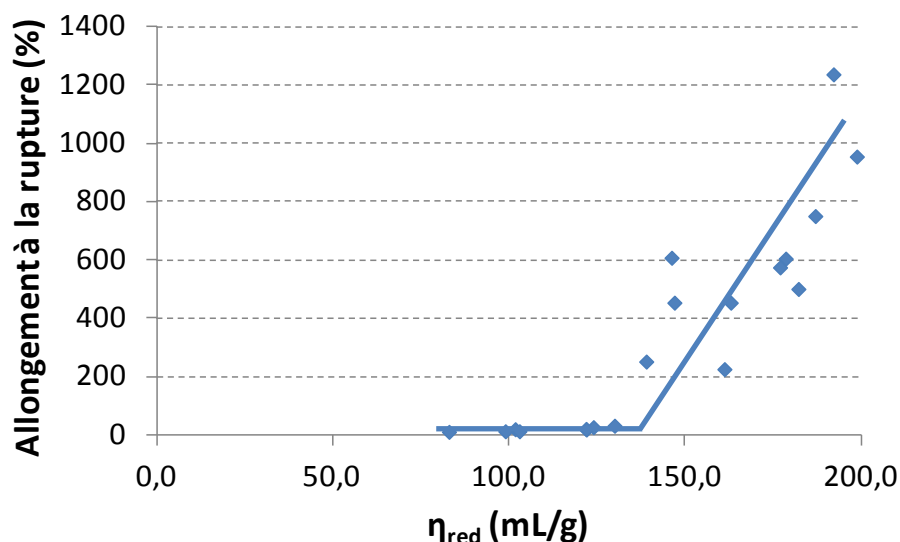


Figure 19 Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la viscosité réduite en solution pour le PBS

Enfin, des analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) en torsion ont été réalisées afin d'évaluer l'influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés du PBS. Les mesures ont été réalisées entre -60 et 100°C à une fréquence de 1 Hz afin de pouvoir observer les relaxations principales $T\alpha$ associées aux températures de transition mécanique des polymères. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 20. Les valeurs de modules G' et G'' montrent une légère augmentation avec le temps de vieillissement jusqu'à 49 jours. Ce phénomène peut être lié à l'augmentation du taux de cristallinité observé avec la dégradation hydrolytique et confirme les résultats obtenus lors des essais de traction. Les courbes de tangente δ montrent une légère diminution de la température de relaxation α avec l'avancement du vieillissement jusqu'à 49 jours. En effet, la $T\alpha$ diminue suite à l'augmentation de la mobilité moléculaire résultant de la diminution de la masse molaire due à la dégradation hydrolytique [21].

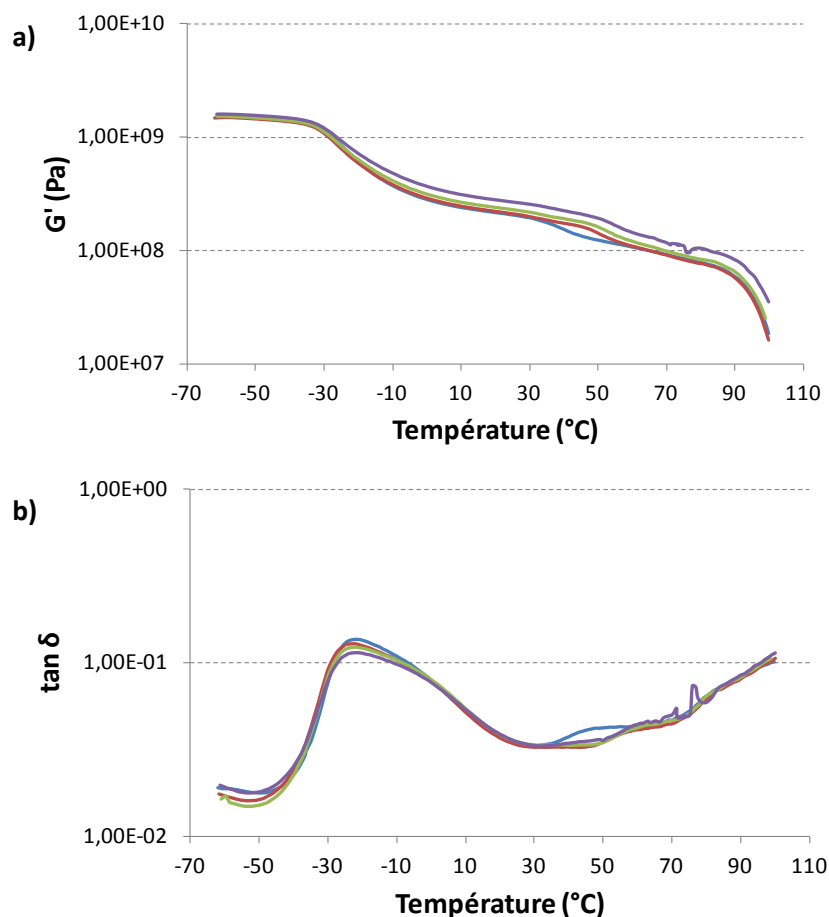


Figure 20 Courbes obtenues en DMA a) G' , b) G'' , c) $\tan \delta$, pour le PBS-400Ti après vieillissement à 40°C 100% HR pendant un temps t – (—) t_0 , (—) t_7j , (—) t_{21j} , (—) t_{49j}

6. Rôle du catalyseur dans la dégradation

Notre étude de vieillissement du PBS a mis en évidence une influence importante du catalyseur dans la dégradation hydrolytique des polyesters. Cependant, les conclusions établies n'ont pas permis de déterminer si la nature du catalyseur influençait directement la dégradation hydrolytique en conditions douces ou si le catalyseur entrait en jeu indirectement en conduisant à la formation d'un taux de fonctions acide plus ou moins important lors de la synthèse du PBS.

a. Elimination du catalyseur

Afin d'éliminer le catalyseur présent dans le PBS, une méthode de solubilisation dans le chloroforme puis précipitation dans le méthanol a été utilisée. Le polymère est ensuite récupéré après trois rinçages au méthanol et filtrations sous vide. En effet, si le catalyseur est sous forme libre dans le PBS, il va se mettre en solution dans le chloroforme lors de la solubilisation du polymère et rester en solution après précipitation du PBS dans le méthanol.

Cependant, en étudiant la dégradation hydrolytique de ce PBS a priori dépourvu de catalyseur, appelé PBS purifié, on ne remarque aucune amélioration au niveau de la stabilité face à l'hydrolyse (cf. Figure 21). Suite à cette observation, une analyse élémentaire a été effectuée pour savoir si le titane a été éliminé du PBS lors de cette purification par solubilisation / précipitation ou bien s'il est resté dans le polymère.

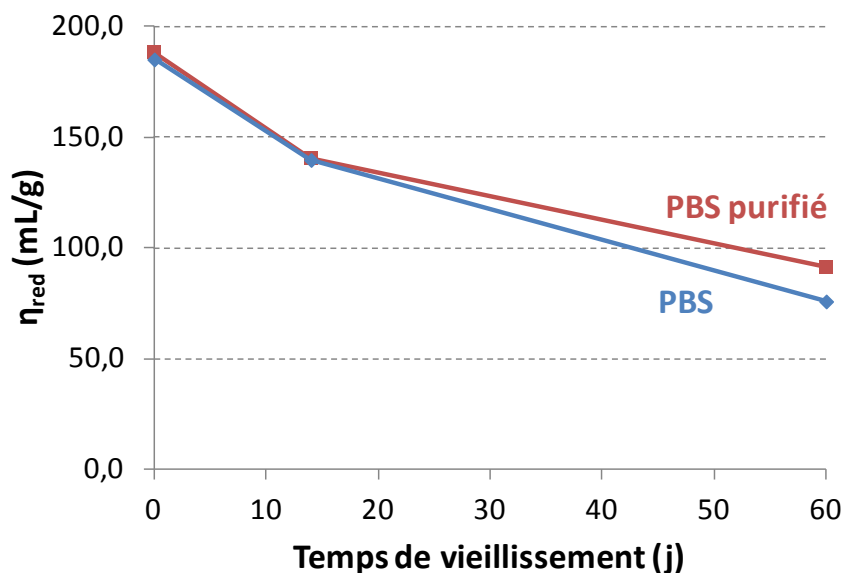


Figure 21 Evolution de la viscosité réduite du PBS-400Ti et du PBS-400Ti purifié en fonction du temps de vieillissement à 40°C/100% HR

Tableau 9 Taux de titane mesuré par analyse élémentaire dans les échantillons PBS-400Ti et PBS-400Ti purifié

Référence échantillon	Taux de titane (ppm)
PBS-400Ti	398
PBS-400Ti purifié	376

Les résultats des analyses élémentaires (cf. Tableau 9) montrent que le catalyseur n'a pas été éliminé par cette méthode, montrant alors qu'il est probablement inclus dans la chaîne de polymère et ne permet pas de conclure quant au rôle du catalyseur dans la dégradation hydrolytique du PBS.

b. Neutralisation du catalyseur

La méthode de solubilisation / précipitation décrite précédemment ne permettant pas d'éliminer le catalyseur, cette partie a pour objectif d'ajouter des composés destinés à le neutraliser. Pour cela, des composés à base de phosphore, capable de former un complexe avec le catalyseur métallique,

sont utilisés [25, 26]. Ces composés sont décrits dans la littérature [25, 27-29] et largement utilisés en industrie au cours de la synthèse des polyesters [30, 31]. Deux phosphites ont été sélectionnées, la tris(nonylphenyl phosphite) (TNPP) et l'hypophosphite de sodium (NaPH_2O_2) (cf. Figure 22). Ces phosphites ont été ajoutées dans le réacteur en fin de synthèse du PBS, en quantité équivalente de phosphore par rapport au titane, soit 400 ppm de phosphore pour 400 ppm de titane.

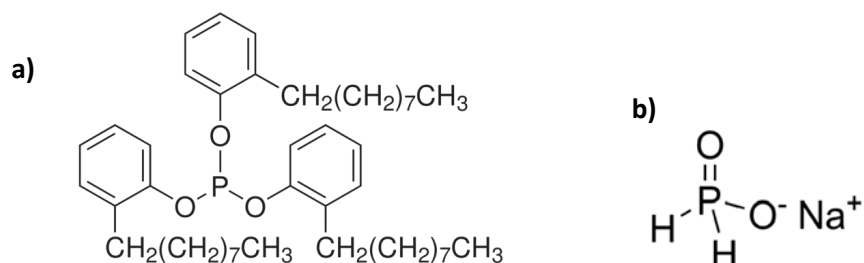


Figure 22 Formules chimiques (a) de la tris(nonylphenyl phosphite) (TNPP) et (b) de l'hypophosphite de sodium (NaPH_2O_2)

La dégradation hydrolytique des polymères synthétisés a été étudiée à 40°C sous atmosphère humide (cf. Figure 23). Les résultats montrent que la stabilité du PBS face à l'hydrolyse n'est pas améliorée avec l'ajout des phosphites. Ces informations ne permettent pas non plus de mettre en évidence le rôle du catalyseur. En effet, si les phosphites n'ont pas joué le rôle attendu de neutraliseur de catalyseur, aucune amélioration ne peut être observée. Au contraire, si les phosphites ont joué leur rôle, cela signifie que le catalyseur n'a pas de rôle immédiat sur la dégradation hydrolytique en conditions douces mais que c'est le taux de fins de chaînes acide engendré lors de la synthèse du PBS qui entre en jeu. Des expériences supplémentaires faisant varier le taux de phosphite ajouté pourrait peut être permettre de conclure sur ce sujet.

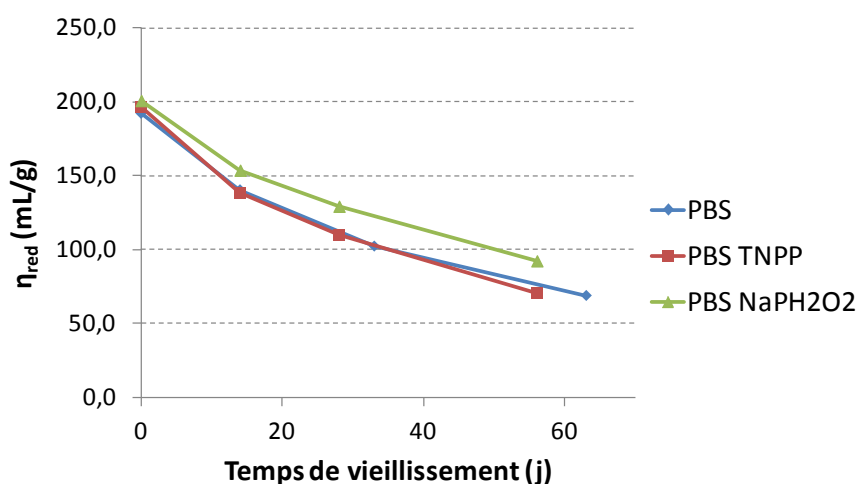


Figure 23 Evolution de la viscosité réduite du PBS-400Ti et des PBS-400Ti modifiés avec la TNPP et la NaPH_2O_2 (400 ppm de phosphore) en fonction du temps de vieillissement à $40^\circ\text{C}/100\% \text{ HR}$

III. Conclusion du chapitre 2

Cette étude de vieillissement a permis de comprendre le comportement du PBS lors du stockage. Dans un premier temps, l'hypothèse de l'hydrolyse chimique du polyester en tant que mécanisme principal de dégradation a pu être validée. La présence combinée de chaleur et d'humidité conduit à une dégradation très rapide du PBS.

La dégradation du PBS par hydrolyse a montré une forte diminution des masses molaires et l'apparition d'oligomères.

Les oligomères présents dès la fin de la synthèse ont été identifiés comme étant des oligomères cycliques (présents à hauteur de 1 à 2% en masse dans le PBS), alors que la dégradation par hydrolyse va engendrer la formation d'oligomères linéaires.

Le rôle du catalyseur dans la dégradation hydrolytique n'a pas pu être clairement identifié, il n'a pas été possible de conclure si celui-ci entre directement en jeu en catalysant la dégradation ou indirectement en conduisant à un nombre de fins de chaînes acide plus ou moins important lors de la synthèse.

Les propriétés mécaniques sont affectées par la dégradation hydrolytique et en particulier l'allongement à la rupture qui diminue de 50% après 7 jours de vieillissement à 40°C/100%HR et qui devient très faible après 21 jours. Ces observations ont permis de déterminer une masse molaire critique, de 24000 g/mol déterminée à partir des paramètres MHS par RMN ^1H , à partir de laquelle le PBS devient cassant.

D'après cette étude, il apparaît important de trouver des solutions efficaces permettant de limiter la dégradation du PBS par hydrolyse, ce qui constituera l'objectif du prochain chapitre.

Références bibliographiques

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Papageorgiou, G.Z.; Achilias, D.S.; Bikiaris, D.N., *Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions*. Macromol. Chem. Phys., 2007. **208**(12): p. 1250-1264.
5. Cha, Y.; Pitt, C.G., *The biodegradability of polyester blends*. Biomaterials, 1990. **11**(2): p. 108-112.
6. Scott, G., *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 2002: Kluwer Academic Publishers.
7. Burgoyne, C.; Merii, A., *On the hydrolytic stability of polyester yarns*. J. Mater. Sci., 2007. **42**(8): p. 2867-2878.
8. 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.
9. Hakkarainen, M.; IS, A., *Degradation Products of Aliphatic and Aliphatic-Aromatic Polyesters*. Chromatography for Sustainable Polymeric Materials: Renewable, Degradable and Recyclable, 2008. **211**: p. 85-116.
10. Pasch, H.; Rode, K., *Use of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for molar mass-sensitive detection in liquid chromatography of polymers*. Journal of Chromatography A, 1995. **699**(1-2): p. 21-29.
11. Pasch, H.; Schrepp, W., *Maldi-Tof Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*. 2003: Springer.
12. 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.
13. 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.
14. Ballara, A.; Verdu, J., *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab., 1989. **26**(4): p. 361-374.
15. 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.
16. 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.
17. Jacques, V.; Emmanuel, R., *Vieillessement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
18. Sheikhzadeh, M.; Ghaeli, I.; Pirzadeh, E.; Bateni, F., *The effect of hydrolytic and thermal degradation on mechanical properties of industrial polyester yarns*. J. Appl. Polym. Sci., 2010. **116**(4): p. 1929-1932.
19. Datye, K.V.; Palan, B.H., *Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters*. J. Appl. Polym. Sci., 1989. **38**(8): p. 1447-1468.

20. Brown, D.W.; Lowry, R.E.; Smith, L.E.; Science, C.f.M.S.P.; Division, S.; Archives, N., *Prediction of the long term stability of polyester-based recording media*. 1982: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, Center for Materials Science, Polymer Science and Standards Division.
21. 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.
22. Fayolle, B.; Verdu, J., *Effet du vieillissement chimique sur les propriétés mécaniques des polymères*. Matériaux et techniques, 2000. **88**(11-12): p. 3-10.
23. Verdu, J.; Richaud, E., *Vieillissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation*. Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, 2011. **base documentaire : TIB152DUO**(ref. article : am3151).
24. Verdu, J., *Vieillissement des plastiques*. 1984: Association française de normalisation.
25. Hamid, S.H., *Handbook of Polymer Degradation, Second Edition*. 2000: Taylor & Francis.
26. Murugavel, R.; Choudhury, A.; Walawalkar, M.G.; Pothiraja, R.; Rao, C.N.R., *Metal Complexes of Organophosphate Esters and Open-Framework Metal Phosphates: Synthesis, Structure, Transformations, and Applications*. Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.), 2008. **108**(9): p. 3549-3655.
27. Golovoy, A.; Cheung, M.F.; Carduner, K.R.; Rokosz, M.J., *The influence of aging on the effectiveness of an organophosphite in suppressing transesterification in polymer blends*. Polym. Bull. (Berlin), 1989. **21**(3): p. 327-334.
28. Cicero, J.A.; Dorgan, J.R.; Dec, S.F.; Knauss, D.M., *Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of polylactide*. Polym. Degrad. Stab., 2002. **78**(1): p. 95-105.
29. Lehermeier, H.J.; Dorgan, J.R., *Melt rheology of poly(lactic acid): Consequences of blending chain architectures*. Polym. Eng. Sci., 2001. **41**(12): p. 2172-2184.
30. 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
31. Chung, H.S.; Lee, J.W.; Kim, D.H.; Jun, J.N.; Lee, S.W., *Polyester resin and a process for preparing the same*, (Ire Chemical Ltd.) US6063895A