

UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

UFR SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

Ecole doctorale Sciences, Technologies, Santé (ED 358)

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie et physico-chimie des polymères

Par

Matthieu GARIN

Le 3 décembre 2012

**Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des
poly(butylène succinate)s linéaire et branché**

Directeur de thèse : Pr. Lan TIGHZERT

M. Luc AVEROUS	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Michel DUMON	Professeur, Université Bordeaux 1	Rapporteur
M. Sinisa MARINKOVIC	Ingénieur R&D, ARD	Examineur
Mme Lan TIGHZERT	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
Mme Isabelle VROMAN	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury

A mes parents

A mon frère

« Science : concept humain consistant à chercher les solutions d'un univers sans problème »

« C'est l'inconnu qui m'attire. Quand je vois un écheveau bien enchevêtré, je me dis qu'il serait bien de trouver un fil conducteur. »
Pierre-Gilles de Gennes

« La connerie c'est la décontraction de l'intelligence »
Serge Gainsbourg

« Cette thèse, comme elle est, c'est pas plus mal que si c'était pire »
Très inspiré par Coluche

REMERCIEMENTS

Cette thèse a débuté au sein du Groupe de Recherche en Sciences Pour l'Ingénieur (GRESPI-EA 4694) et s'est terminée, suite à des regroupements d'équipes, au sein du Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (LISM-EA 4695). Je tiens donc à remercier respectivement Christian Bissieux, ancien directeur du GRESPI, et Jean-Paul Chopart, directeur du LISM, pour leur accueil au sein de leur laboratoire. Je tiens également à remercier Lan Tighzert de m'avoir accepté au sein de son équipe pour que je puisse y réaliser ma thèse. Plusieurs aléas ont fait que cette thèse a duré un peu plus longtemps que prévu mais finalement nous en sommes quand même venus à bout.

Je remercie Luc Avérous, Professeur à l'Université de Strasbourg, ainsi que Michel Dumon, Professeur à l'Université Bordeaux 1, d'avoir accepté, en dernière minute pour M. Avérous, d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci à vous pour vos différentes remarques et conseils.

Je tiens à remercier tout particulièrement Isabelle Vroman qui n'a jamais été officiellement ma co-directrice mais ce fut tout comme. Je te remercie notamment pour ton soutien et pour avoir su me dire si ce que je faisais était bon ou non, de façon un peu « brut de fonderie » parfois, mais au moins les choses étaient dites. Merci pour ta disponibilité lors de cette dernière année de thèse et pour tes conseils linguistiques pour la rédaction de ce mémoire. Enfin, je terminerai en disant que j'ai été très heureux de voir que tu aies pu présider mon jury de thèse.

Je remercie également Sinisa Marinkovic, Ingénieur R&D chez ARD, pour son soutien et ses conseils avisés en chimie organique. Je pense que ce fut une collaboration enrichissante et complémentaire : mes questions et tes réponses en chimie organique et inversement concernant la physico-chimie des polymères. N'oublie pas de te munir du livre de Gnanou et Fontanille, c'est une très bonne introduction au monde passionnant des polymères. Je tiens également à te remercier pour ton accueil et ta disponibilité lorsque je venais chez ARD pour réaliser mes synthèses. J'en profite également pour remercier les personnes de ton bureau avec qui j'ai toujours été très bien reçu.

Je tiens à remercier Frédéric Bohr, Professeur au sein du LISM, pour l'étude théorique sur les mécanismes d'estérification que nous avons engagée lors de cette dernière année de thèse. La chimie quantique était un univers que je ne connaissais pas et le découvrir avec toi a été vraiment très enrichissant. En espérant que ce que nous avons commencé puisse donner suite à de plus amples études, notamment faire le lien entre la pratique et la théorie. Je remercie également Mohammed El Asri, Professeur à l'Université de Fès, pour sa formation,

sa disponibilité et ses conseils avisés sur la méthode des plans d'expériences. Cela a été intéressant de pouvoir mettre en application cette méthode.

Je ne peux évidemment pas écrire ces quelques lignes sans remercier Damien Erre, Herr Direktor « carnivore » de l'ESIEC (désolé mais je n'arrive toujours pas à dire ESI... non, vraiment je n'y arrive pas), pour son soutien, nos discussions sur l'école, la recherche, l'université, la musique, la découverte du tabac brun (à 27 ans, je ne sais pas si je dois vraiment te remercier, mais vive Vincent Manil) etc. Comme quoi, entre chimiste et physicien on arrive tout de même à s'entendre... Et puis, merci de maintenir cet endroit comme tu le fais, c'est-à-dire où les gens ont généralement l'air souriants et plutôt détendus.

Merci également à toi Philippe, l'unique punk à chats connu à ce jour (une espèce très rare). On a mis du temps avant de se connaître mais j'ai passé de très bons moments avec toi et sache que, même sans le savoir, tu as souvent réussi à me remonter le moral lorsque j'en avais marre de cette foutue thèse. Tu réussissais à me redescendre de mon nuage et à me ramener à des choses plus terre à terre, et ça fait du bien. Merci pour ta discographie, je pense que je vais tout brûler en écoutant ça. Burnin' and lootin'...

Je tiens également à remercier tous les membres de l'ESI... (Non, ça ne veut vraiment pas !) pour la bonne ambiance qui règne au sein de l'école et pour avoir contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse :

- les doctorants que j'ai vu arriver au cours de ces années : Sophie, la voisine d'en face, pour qui le sport est devenu une véritable addiction. Il faudra penser à la désintox un jour. Tu verras, je suis sûr que mes sarcasmes te manqueront. Merci d'avoir dynamisé ce bureau et bravo pour tes progrès en langue française. Daliéna qui, en quittant la Martinique, a dû ramener le soleil avec elle en métropole. Toujours de bonne humeur même lorsqu'elle dit que ça ne va pas. Je crois que nous attendons tous avec grand intérêt, pour la science, le jour où tu ne parleras pas. Georges, le transformateur de poudre blanche, et Victor (Oh putain, il y a un physicien dans notre bureau !!!), qui s'amuse à faire tomber des bouteilles à moitié remplies, qui se sont dit qu'avoir un diplôme d'ingénieur d'emballeurs ce n'était pas assez classe, alors ils se sont lancés dans la « formidable » aventure du doctorat. Yempab, la toute nouvelle, que l'on entend à peine lorsqu'elle parle. D'ailleurs, je me demande toujours comment les gens font pour l'entendre au téléphone, mystère. Touria la recycleuse qui, souvent, semble oublier de se nourrir le midi. Comment fait-elle ? Mystère résolu : son bureau est une réserve de gâteaux. Philippe le technicien-

doctorant avec qui on a démonté/remonté plusieurs appareils de l'école. Peut-être, un jour, arriveras-tu à ordonner les mots dans ton cerveau pour finir tes phrases et te faire comprendre de tous. Et conseil pour les autres : pensez au seau si vous l'invitez en soirée chez vous. Enfin, Mickael le papa du bureau, qui n'est pas doctorant et qui, maintenant, se cache derrière son écran d'ordinateur. Assez discret mais quelqu'un avec qui on rigole bien. J'espère sincèrement que tu te sortiras au plus vite de cette situation. Je suis très heureux de voir que, maintenant, ces deux bureaux soient remplis de doctorants. Croyez-moi, ça m'a fait du bien de pouvoir enfin échanger avec d'autres personnes et d'avoir un environnement dynamique. Profitez-en bien.

- Jean-Charles, mon fournisseur de chaussures, que je remercie pour nos tête-à-tête chez le vietnamien et pour son attitude plutôt posée : « t'es à la bourre dans ta rédaction, ce n'est pas grave. Tu viens boire un café et fumer une clope ? ». Et tout simplement parce qu'on se marre bien avec J-C. Merci pour le conseil du casque anti-bruit. On ne sait jamais, si un jour j'ai des enfants ça pourrait me servir.
- Le gang des râleurs-grandes gueules du premier : Pascal le papa de l'école. Et non, à ton grand regret, Dalida ne reviendra jamais. Philou, membre de la société secrète des collectionneurs de montres : « on picole ? » Et Jean-Ba, le souffleur de cuivre et l'homme qui mange pour deux : « ça a l'air bon ce que tu bouffes ». Merci à vous deux lorsque j'avais besoin d'un coup de main pour bricoler. Nathalie C, la maman gâteaux qui a toujours su veiller sur nous. Normalement, je t'ai rendu tout ce que j'avais emprunté. Nathalie D, la petite femme pleine d'énergie avec ses bisous plein de rouge à lèvres. Olivier, mon Amour informaticien, le Big Brother de l'école. Ne déconne pas ou je ramène mes frères pour une fatwa. Marie la tripoteuse de barbe et que l'on peut définir par : Bla bla bla bla bla... Merci pour les soirées qu'on a passées chez toi et pour les blagues que personne, à part nous deux, pouvions comprendre. Son ex-colocataire de bureau, Catherine, qui peut pousser le vice culinaire jusqu'à son paroxysme : « tu prends une tranche de pain, t'étales du beurre puis du beurre de cacahuètes, du Nutella et tu finis avec de la confiture et du sucre glace. Ok, c'est hyper malsain mais c'est trop bon ». Florence, qu'il faut éviter de croiser dans les couloirs lorsqu'elle se retrouve en compagnie d'Isabelle et de Pascal : une véritable cacophonie. Et oui, tu as bien l'âge de ma maman, tu aurais donc pu avoir un grand fils comme moi. Alain, l'homme du sport et des pauses café (cf. la vidéo des élèves) qui doit toujours remettre en fonctionnement ses biofermenteurs. Ça va être compliqué, il y a une sportive déterminée qui s'en sert comme vestiaire. Le couple « bobo » Odoff toujours en quête de nouvelles expériences culinaires et autres. Stéphanie, avec le mari que tu as, tu n'es pas en droit

de paraître choqué devant les blagues salaces de tes collègues de boulot. Pour tout le monde : ne laissez pas traîner vos valises. Merci également à tous les autres : les filles d'en bas, Boussad, Eric, Jaonna.

- Merci également aux gens de l'INRA ou ex-INRA : Patrice le porteur du projet, Polo, François pour la GPC et tous les autres pour les soirées : Greg, Flo, Farouk, Rahimé, Jean-Eudes, Shani, Eva, Youen, Véro. Un remerciement particulier pour Virginie avec qui j'ai de très bons souvenirs et qui a su m'épauler lorsque ça n'allait pas.

Je remercie également les élèves de l'ESIEC qui m'ont rappelé pendant ces années qu'être doctorant c'est aussi être étudiant. Un remerciement particulier pour certains d'entre eux qui sont devenus de véritables amis. Nul besoin de les citer ici, s'ils lisent ces lignes, ils se reconnaîtront d'eux-mêmes. En parlant d'amis, je tiens également à remercier ceux de Lorient qui, quelque part, eux aussi, m'ont toujours encouragé à aller jusqu'au bout de ces années d'études.

Je terminerai en remerciant les personnes qui ont le plus compté pour moi lors de ces neuf dernières années : mes parents et mon frère. Pour mes parents : vous m'avez toujours laissé gérer mes études comme je l'entendais à la seule condition que cela fonctionne. Et preuve en est avec ce mémoire : cela a fonctionné. Je vous remercie pour votre soutien inconditionnel, pour les efforts que vous avez faits, même si ça n'a pas toujours été évident, et pour l'intérêt que vous avez porté, et que vous portez toujours, à ce que je fais. Pour mon frère : le fait que je sois parti n'a pas facilité le développement de notre relation et puis, toi aussi tu commences à faire ta vie maintenant. Mais les choses vont de mieux en mieux et j'en suis très heureux.

Il y a sûrement des personnes que j'ai dû oublier, vous m'en voyez désolé. Ce n'est pas une question d'importance, c'est tout simplement qu'il est difficile, comme ça, de penser à tout le monde en quelques pages. Pour toutes réclamations, contactez-moi.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	IX
MATERIELS ET METHODES	5
1. PROTOCOLES DE SYNTHESSES	7
1.1. Synthèse du poly(butylène succinate) linéaire	7
1.1.1. Protocole de réaction	7
1.2. Synthèse du poly(butylène succinate) branché.....	7
1.2.1. Synthèse du prépolymère fonctionnalisé acide	7
1.2.2. Purification du prépolymère	7
1.2.3. Synthèse du PBS couplé à l'huile de ricin.....	8
1.2.4. Synthèse des PBS couplés au glycérol et au polyglycérol	8
2. CARACTERISATION MOLECULAIRE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	8
2.1. Dosage des fonctions acides	8
2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	8
2.2.1. SEC pour les PBS linéaires	8
2.2.2. SEC pour les PBS branchés.....	9
2.3. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	9
2.4. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)	9
2.5. Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	10
2.6. Analyses rhéologiques.....	12
2.6.1. Généralités sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau	12
2.6.2. Conditions de nos essais	14
PARTIE A : LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE	17
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)	19
3. LES POLYMERES BIODEGRADABLES	21
3.1. Les différentes sources de polymères biodégradables.....	22
3.1.1. Les ressources fossiles.....	23
3.1.2. Les ressources renouvelables	26
4. LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)	28

4.1. Les monomères du poly(butylène succinate)	28
4.1.1. L'acide succinique.....	28
4.1.1.1. Production de l'acide succinique par voie pétrochimique.....	30
4.1.1.2. Production de l'acide succinique à partir d'agroressources	30
4.1.1.3. Industrialisation du procédé biosourcé	32
4.1.2. Le butane-1,4-diol	33
4.1.2.1. Méthodes de production	33
4.1.2.2. Butane-1,4-diol biosourcé	36
4.2. Synthèse du poly(butylène succinate) linéaire et de ses copolymères	36
4.2.1. Polymérisation par transestérification	37
4.2.2. Polymérisation par réaction directe entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol	38
4.2.3. Polymérisation par couplage de chaînes.....	42
4.2.4. Synthèse du PBS par voie enzymatique	43
4.3. Propriétés thermiques du PBS et de ses copolymères	44
4.4. Propriétés mécaniques du PBS et de ses copolymères	49
4.5. Transformation et applications du PBS	50
4.6. Biodégradation du PBS	51
5. CONCLUSIONS.....	53

CHAPITRE II : CINETIQUE DE POLYMERISATION DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE ET INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE SUR SES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES55

1. INTRODUCTION	57
2. SYNTHÈSE DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE.....	59
2.1. Généralités sur les polymérisations par étapes	59
2.1.1. La réaction autocatalysée	61
2.1.2. La catalyse externe	62
2.2. Etablissement du protocole de synthèse	65
2.3. Caractérisation des réactifs et du produit de réaction.....	67
2.3.1. Analyse par spectrométrie IRTF	68
2.3.2. Analyse par RMN ¹ H.....	69
2.4. Techniques expérimentales du suivi de la réaction	70
2.4.1. Suivi de la masse molaire par SEC.....	70
2.4.2. Suivi cinétique par dosage des fonctions acides.....	74
2.4.2.1. Avancement de la synthèse du PBS	75

2.4.2.2. Modélisation cinétique de la synthèse du PBS	77
2.5. Conclusions	83
3. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU PBS	84
3.1. Balayage en déformation	84
3.2. Balayage en fréquence.....	86
3.2.1. Influence de la température	86
3.2.2. Principe de superposition temps-température	88
3.2.3. La viscosité complexe	91
3.2.4. Energie d'activation du PBS fondu	99
3.2.5. Estimation du module du plateau caoutchoutique.....	101
3.3. Conclusions	105
4. PROPRIETES THERMIQUES DU PBS	106
4.1. Cristallisation du PBS à partir de l'état fondu.....	107
4.2. Zone de fusion du PBS	110
4.2.1. Analyse en DSC classique.....	110
4.2.2. Analyse en DSC modulée.....	117
4.3. La température de transition vitreuse	122
4.4. Conclusions	125
5. DETERMINATION DES PARAMETRES DE MARK-HOUWINK-SAKURADA DU PBS.....	126
5.1. Rappels théoriques sur la viscosité en solution diluée	126
5.2. Estimation des paramètres de MHS	127
6. ETUDE THEORIQUE DU MECANISME D'ESTERIFICATION ENTRE L'ACIDE SUCCINIQUE ET LE BUTANE-1,4-DIOL	132
6.1. Introduction	132
6.2. La réaction non catalysée	134
6.2.1. Mécanisme de réaction	134
6.2.2. Profil d'énergie potentielle	135
6.3. La réaction autocatalysée par le monomère acide	136
6.3.1. Protonation du groupement carbonyle du monomère acide	136
6.3.2. Attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool	137
6.3.3. Départ d'une molécule d'eau.....	139
6.3.4. Départ du proton.....	140
6.3.5. Profil d'énergie potentielle	141
6.4. Conclusions	142
7. CONCLUSIONS ET SYNTHESE DES RESULTATS.....	143

PARTIE B : LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE) BRANCHE145

**CHAPITRE III : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYMERES
BRANCHES147**

1. INTRODUCTION	149
2. METHODE DE SYNTHESE DES POLYESTERS BRANCHES.....	149
2.1. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels et de fonctionnalité $f > 2$	149
2.2. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels, de fonctionnalité $f > 2$ et d'un réactif monofonctionnel	156
2.3. Synthèse de polyesters à partir de monomères du type AB en présence de monomères du type A_2B	159
3. CARACTERISATION DES POLYMERES BRANCHES	160
4. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES POLYMERES	162
4.1. Les polymères branchés aléatoirement.....	163
4.2. Les polymères branchés en étoile	168
4.3. Les polymères d'architecture H.....	171
4.4. Les polymères en peigne	174
5. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES THERMIQUES DES POLYMERES.....	176
6. CONCLUSIONS.....	179

**CHAPITRE IV : INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES
PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE)
.....181**

1. INTRODUCTION	183
2. CARACTERISATION DU PREPOLYMERE PBS-COOH.....	185
3. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET L'HUILE DE RICIN	188
3.1. L'huile de ricin	188
3.2. Analyse par RMN 1H de l'huile de ricin	189
3.3. Synthèse du PBS couplé à l'huile de ricin.....	190
3.3.1. Dosage des fonctions acides.....	191
3.3.2. Analyse par RMN 1H des échantillons couplés à l'huile de ricin	192
3.3.3. Mesure de la masse molaire et estimation du taux de branchement par SEC-TD	193

3.4. Propriétés rhéologiques des PBS couplés à l'huile de ricin	200
3.4.1. Balayage en déformation	200
3.4.2. Balayage en fréquence.....	203
3.5. Propriétés thermiques des PBS couplés à l'huile de ricin	207
3.5.1. Cristallisation à partir de l'état fondu	207
3.5.2. Zones de fusion.....	209
3.5.3. La transition vitreuse	212
3.6. Conclusions	214
4. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET LE GLYCEROL OU LE POLYGLYCEROL ..	216
4.1. Le glycérol et le polyglycérol	216
4.2. Les plans d'expériences.....	219
4.2.1. Couplage entre le PBS et le glycérol	221
4.2.2. Couplage entre le PBS et le polyglycérol.....	226
4.3. Conclusions	230
5. CONCLUSIONS ET SYNTHESES DES RESULTATS	232
CONCLUSION GENERALE.....	235
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	243
ANNEXES	265
1. DETAIL DES CALCULS DES EQUATIONS CINETIQUES INTEGREES (E.C.I)	267
.....	
1.1. Modèle de l'auto-catalyse par les fonctions acides	267
1.2. Modèle de la catalyse externe.....	267
2. COURBES DE BALAYAGE EN DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE PBS	268
 LINEAIRES	268
3. AJUSTEMENT NON LINEAIRE DES PICS DE FUSION DU PBS LINEAIRE....	272
4. THERMOGRAMMES EN MDSC DES PBS LINEAIRES	273
5. ANALYSE EN SEC-TD DES PBS COUPLES A L'HUILE DE RICIN.....	276

Polymères

PBAT	poly(butylène adipate téréphtalate)
PBF	poly(butylène fumarate)
PBI	poly(butylene isophtalate)
PBS	poly(butylène succinate)
PBST	poly(butylène succinate téréphtalate)
PBT	poly(butylene téréphtalate)
PCL	poly(ϵ -caprolactone)
PE	polyéthylène
PEA	poly(éthylène adipate)
PES	poly(éthylène succinate)
PET	poly(éthylène téréphtalate)
PGA	poly(glycolique acide) (poly(acide glycolique))
PHA	poly(hydroxyalcanoate)
PLA	poly(lactique acide) (poly(acide lactique))
PLGA	poly(lactique- <i>co</i> -glycolique acide)
PP	polypropylène
PPDO	poly(<i>p</i> -dioxane)
PPS	poly(propylène succinate)
PS	polystyrène
PUR	polyuréthane

Monomères et unités monomères

AT	acide téréphtalique
AS	acide succinique
BA	butylène adipate
BDO	butane-1,4-diol
BF	butylène fumarate
BS	butylène succinate
DMI	diméthyle isophtalate
DMT	diméthyle téréphtalate
ES	éthylène succinate
ET	éthylène téréphtalate
HR	huile de ricin
PG	polyglycérol
TMT	triméthyle téréphtalate

Techniques expérimentales

DDL	diffusion de la lumière
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
IRTF	InfraRouge à Transformée de Fourier
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SEC	Size Exclusion Chromatography (chromatographie d'exclusion stérique)
SEC-TD	SEC Triple Détection

Constantes et paramètres

a	exposant de la relation de MHS
a_T	coefficient de glissement
B_n et B_w	nombre moyen de branchements par chaîne
ΔC_p	différence de capacité calorifique
E	module d'Young ou énergie électronique
E_a	énergie d'activation
g et g'	facteurs de contraction
G^*	module complexe
G' et G''	modules de conservation et de perte
G'_r et G''_r	modules réduits de conservation et de perte
G_c	point de croisement des modules G' et G''
G_0^N	module du plateau caoutchoutique
H	énergie potentielle
ΔH_c	enthalpie de cristallisation
ΔH_{cf}	enthalpie de cristallisation froide
ΔH_f	enthalpie de fusion
$\Delta H_{rév.}$	enthalpie de fusion réversible
ΔH_{ft}	enthalpie totale de fusion
IA	Indice Acide
I_p	indice de polymolécularité
K	constante de la loi de MHS ou de la loi reliant η_0 à M_w
k	constante de vitesse de polymérisation auto-catalysée
k'	constante de vitesse de polymérisation en présence d'un catalyseur
M_a	masse molaire d'un bras d'un polymère en étoile
M_b	masse molaire entre points de branchements
M_c	masse molaire critique d'enchevêtrement
M_e	masse molaire critique entre enchevêtrements
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_w	masse molaire moyenne en masse
N_e	nombre d'enchevêtrements
p et p_{COOH}	degré d'avancement de la réaction
r	ratio des monomères
T_c	température de cristallisation
T_{cf}	température de cristallisation froide
T_f	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
$\Delta T_{0,5}$	intervalle de températures de demi-cristallisation
\overline{X}_n	degré moyen de polymérisation en nombre
$\%X_c$	taux de cristallinité
α	exposant de la loi reliant η_0 à M_w
ε	constante diélectrique
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement
δ	déphasage angulaire
η	viscosité en cisaillement
η_0	viscosité à cisaillement nulle (viscosité limite)
$ \eta^* $	viscosité complexe
$[\eta]$	viscosité intrinsèque

λ	fréquence de branchements
τ_m	temps maximum de relaxation
τ_n	temps moyen, de relaxation
τ_{TBT}	taux de catalyseur
ω	fréquence angulaire
ω_c	fréquence de croisement des modules
ω_r	fréquence de relaxation finale

Divers

C-Y	Carreau-Yasuda
DVEL	domaine visco-élastique linéaire
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
ROP	Ring Opening Polymerization (polymérisation par ouverture de cycle)
TBT	tétrautoxyde de titane
THF	tétrahydrofurane
TTS	Time Temperature Superposition (principe de superposition temps température)

Figure 1 : Modulation de la température autour d'une vitesse moyenne de chauffage [2].	11
Figure 2 : Classement des différentes sources de polymères biodégradables [5].	22
Figure 3 : Exemples de molécules dérivées de l'acide succinique [26].	29
Figure 4 : Synthèse de l'acide succinique à partir de l'anhydride maléique [27].	30
Figure 5 : Synthèse du BDO selon le procédé Reppe.	34
Figure 6 : Synthèse du BDO par acétoxylation du buta-1,3-diène.	34
Figure 7 : Synthèse du BDO par hydrogénation du butane.	35
Figure 8 : Synthèse du BDO à partir de l'isomérisation de l'oxyde de propylène.	35
Figure 9 : Synthèse du BDO à partir de a) l'époxydation du buta-1,3-diène (Eastman Chemical Company) et de b) l'hydrogénation du butane-1,2,3,4-diépoxyde (BASF).	36
Figure 10 : Première étape de transestérification entre le BDO et le diméthylester de l'acide succinique.	38
Figure 11 : Synthèse du PBS par réaction directe entre l'AS et le BDO par a) estérification puis par b) transestérification.	39
Figure 12 : Catalyseurs alcoxymétalliques utilisés pour la synthèse du PBS [70].	40
Figure 13 : Molécules bifonctionnelles utilisées pour le couplage de chaînes de PBS.	43
Figure 14 : Schématisation des deux voies adoptées par Sugihara et al. [97] pour la synthèse du PBS par voie enzymatique.	44
Figure 15 : Thermogrammes de MDSC pour le PBS cristallisé en isotherme à 85°C [104].	46
Figure 16 : Equation générale de la synthèse du poly(butylène succinate)	61
Figure 17 : Mécanisme d'une réaction d'estérification autocatalysée par le monomère acide.	62
Figure 18 : Mécanisme d'estérification en présence de TBT considéré comme un acide de Lewis.	63
Figure 19 : Formation du complexe, considéré comme un acide de Brønsted, entre le TBT et deux monomères alcool, suivie de la protonation du monomère acide.	63
Figure 20 : Mécanisme d'estérification entre l'éthylène glycol et un acide carboxylique en présence de TBT [141].	64
Figure 21 : Spectres IRTF de a) l'eau permutée et des sous-produits de réaction contenus b) dans le piège à vide et c) dans le Dean-Stark	65
Figure 22 : Spectres IRTF a) du butane-1,4-diol et b) du résidu sec contenu dans le Dean-Stark après évaporation de l'eau.	66
Figure 23 : Spectres RMN ¹ H des sous-produits de réaction contenus dans le Dean-Stark et le piège à vide, dans le MeOD.	67
Figure 24 : Spectres IRTF des monomères a) butane-1,4-diol b) acide succinique et c) du PBS.	68
Figure 25 : Spectre RMN ¹ H du PBS dans le CDCl ₃ .	69
Figure 26 : Evolution de la masse molaire M_w en fonction du temps pour les ratios a) $r = 0,98$ et b) $r = 1$ et pour les trois taux de catalyseur différents.	71

Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la masse molaire M_w en fonction du temps entre les deux ratios de monomères pour un taux de catalyseur fixé.	72
Figure 28 : Chromatogramme d'exclusion stérique en phase CHCl_3 d'un PBS linéaire ($r = 1$, τTBT4) de M_n et M_w égales à 63 600 et 178 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement. Réponse réfractométrique.	73
Figure 29 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 d'un suivi de réaction de PBS linéaire ($r = 0,98$, τTBT1) à différents temps : a) 120 min ; b) 180 min ; c) 300 min ; d) 420 min. Réponses réfractométriques.	74
Figure 30 : Avancement de la réaction des groupements COOH en fonction du temps pour a) $r = 1$ et b) $r = 0,98$ aux trois taux de catalyseur différents. $p\text{COOH}$ a été calculé selon l'équation (4).	76
Figure 31 : Evolution de $1/(1-p)^2$ en fonction du temps pour le modèle auto-catalysé à 200°C en utilisant l'équation (5) pour $r = 1$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.	78
Figure 32 : Evolution de $1/(1-p)$ en fonction du temps pour le modèle de la catalyse externe à a) 200°C et b) 220°C en utilisant l'équation (6) pour $r = 1$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.	78
Figure 33 : Evolution de Y_1 en fonction du temps pour le modèle auto-catalysé à 200°C en utilisant l'équation (7) pour $r = 0,98$. La droite représente le lissage des points expérimentaux.	80
Figure 34 : Evolution de Y_2 en fonction du temps pour le modèle de la catalyse externe à a) 200°C et b) 220°C en utilisant l'équation (8) pour $r = 0,98$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.	80
Figure 35 : Evolution des modules de conservation G' (\circ) et de perte G'' (\bullet) en fonction de la déformation à cinq températures différentes pour les échantillons PBSd et PBSj.....	85
Figure 36 : Evolution des modules de a) conservation G' et de b) perte G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le PBSH aux différentes températures.	87
Figure 37 : Courbes maîtresses des modules a) de conservation réduits Gr' et b) de perte réduits Gr'' en fonction de ωaT à 140°C de la série de PBS étudiés	89
Figure 38 : Evolution de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement γ à 140°C du PBS. Les lignes noires représentent la modélisation de la loi de Carreau-Yasuda.....	92
Figure 39 : Evolution de $\ln\eta_0$ en fonction de $\ln M_w$. Les courbes de lissage (lignes noires et pointillées) ont été réalisées sur les carrés blancs. Le carré noir représente la viscosité de l'échantillon PBSj.	94
Figure 40 : Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la masse molaire absolue M_w (points noirs) pour le PBSj. La ligne rouge est une moyenne calculée automatiquement par le logiciel d'exploitation et qui n'a pu être supprimée. Dans ce cas, cette droite n'a pas de réelle signification.	97
Figure 41 : Représentation schématique des hypothèses de branchement lors de la synthèse du PBS : a) couplage d'espèces radicalaires, b) condensation de Claisen et c) branchement à partir du TBT.....	99
Figure 42 : Evolution de $\ln a_T$ en fonction de $(1/T-1/T_0)$ pour la série d'échantillons étudiés.	100

Figure 43 : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la masse molaire M_w du PBS. Moyenne (—) et écart moyen (— — —) sur l'intervalle $23\ 800 < M_w < 178\ 800\ \text{g.mol}^{-1}$	100
Figure 44 : Evolution de $\log G'$ en fonction de $\log G''$ pour différents échantillons de PBS.	103
Figure 45 : Thermogrammes lors de la cristallisation des échantillons de PBS.	107
Figure 46 : Evolution du taux de cristallinité du PBS en fonction de la masse molaire M_n	109
Figure 47 : Thermogrammes des différents PBS lors de leur zone de fusion. Les droites représentent l'évolution des différents évènements exothermique et endothermique.	111
Figure 48 : Signal DSC (—), composantes de l'ANL (• • •), ANL complet (— — —) et dérivée seconde (— • • —) du a) PBS1 choisi comme exemple du premier groupe de thermogrammes, b) PBS5 pour le deuxième groupe et c) PBS8 pour le troisième groupe. ...	113
Figure 49 : Evolution des enthalpies de fusion ΔH_{f1} (□) and ΔH_{f2} (▲) en fonction de la masse molaire M_n du PBS.	115
Figure 50 : Evolution des enthalpies totale de fusion ΔH_{ft} (■), de cristallisation ΔH_c (◇) et de cristallisation froide ΔH_{cf} (▲) en fonction de la masse molaire M_n	116
Figure 51 : Thermogrammes des signaux réversible (Rév), non réversible (Non Rév) et total des essais en MDSC pour trois échantillons représentatifs des différents groupes de PBS... ..	118
Figure 52 : Représentation schématique de la balance entre la force d'extraction par la boucle étirée et l'épaississement des lamelles [182].	120
Figure 53 : Evolution de l'enthalpie de fusion réversible du PBS en fonction de la masse molaire.	121
Figure 54 : a) thermogrammes lors du passage de la transition vitreuse pour des PBS de différentes masses molaires et b) évolution de la différence de capacité calorifique ΔC_p en fonction de la masse molaire.	123
Figure 55 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c en fonction de la différence de capacité calorifique ΔC_p liée à la transition vitreuse du PBS.	124
Figure 56 : Evolution de la viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse M_w (points noirs) de l'échantillon PBSP5. La droite rouge correspond à la courbe de régression linéaire tracée par le logiciel.	128
Figure 57 : Evolution de la viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse M_w (points noirs) de l'échantillon a) PBSP6 et b) PBSP7 sur intervalle de masses M_w comprises entre 30 000 et 230 000 g.mol^{-1} . La droite rouge correspond à la courbe de régression linéaire tracée par le logiciel.	130
Figure 58 : Mécanisme d'estérification de Fischer-Speier.	133
Figure 59 : Modélisation des deux monomères : a) 1,4-butanediol et b) acide succinique ...	134
Figure 60 : Etat de transition (TSd) de l'estérification non catalysée entre l'AS et le BDO.	135
Figure 61 : Profil de l'énergie potentielle relative aux réactifs pour l'estérification non catalysée entre l'AS et le BDO. Valeur du haut : $H(0K)$. Valeur du bas : énergie électronique E	136
Figure 62 : Acide succinique protoné A1.	137

Figure 63 : Complexe moléculaire CM formé lors de l'attaque nucléophile de l'oxygène du BDO sur le carbocation de l'AS. Les pointillés illustrent la liaison hydrogène entre l'hydrogène et l'oxygène.....	138
Figure 64 : Etat de transition TS1 lors de l'attaque nucléophile du BDO sur l'AS protoné. Les pointillés illustrent la liaison hydrogène entre l'hydrogène et l'oxygène.	138
Figure 65 : Produit A2 de la réaction entre le BDO et l'AS protoné.	139
Figure 66 : Etat de transition TS2 lors de l'étape du départ de la molécule d'eau.	139
Figure 67 : Produit A3 après le départ de la molécule d'eau.	140
Figure 68 : Ester final issu de la réaction entre le BDO et l'AS.	141
Figure 69 : profil d'énergie potentielle relative aux réactifs pour le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier entre l'AS et le BDO. Valeur du haut : $H(OK)$. Valeur du bas : énergie électronique E	141
Figure 70 : Monomères bi et trifonctionnels utilisés par Manaresi et al. [196] pour synthétiser un PET branché : (a) diméthyle téréphtalate, (b) éthylène glycol et (c) triméthyle trimésate [159].	150
Figure 71 : Agents de branchement utilisés pour la synthèse de PET branché : (a) triméthylolpropane, (b) pentaérythritol et (c) triméthyloléthane [159].	150
Figure 72 : Monomères bi et trifonctionnels utilisés par Munari et al. [199–201] pour la synthèse du PBI branché. (a) diméthyle isophtalate (DMI), (b) butane-1,4-diol (BDO), (c) tri(hydroxyéthyle) isocyanurate (THEIC) [159].	151
Figure 73 : Deux premières étapes de la synthèse du PBA carboxy-téléchélique [203].	152
Figure 74 : Structure et équation de réaction du (a) PBS linéaire et du (b) PBS branché [204].	153
Figure 75 : Schéma de la synthèse du PBS branché en présence de butan-1,2,4-triol [121].	155
Figure 76 : PBS branchés par introduction de chaînes alkyles courtes sur la chaîne principale : a) chaîne éthyle et b) chaîne octyle.	156
Figure 77 : Agents de branchement utilisés par Hudson et al. [211] pour la synthèse de PET branchés : (a) acide de benzène-1,2,4,5-tétracarboxylique, (b) dipentaérythrotol, (c) tripentaérythritol [159].	158
Figure 78 : Réaction du PET branché entre le BHET et l'EBHEB [159].	159
Figure 79 : Réaction du « kinked » PET entre le BHET et l'E3HEB [159].	160
Figure 80 : Réaction du PEOB branché entre l'E4HEB et l'EBHEB [213].	160
Figure 81 : Evolution des indices de branchement g' (◆) et g^* (■) pour un PET modifié avec du TMP, en fonction du nombre moyen de branches par molécule [197].	164
Figure 82 : Evolution de la viscosité dynamique pour les PBS linéaire et branchés, en fonction de la fréquence à 130°C [204].	165
Figure 83 : Evolution de la viscosité dynamique des PBS linéaire (PBSH et PBSL) et branchés (PBSD) à 120°C (à gauche) et des PEA linéaire (PEA) et branchés (PEAD) à 80°C (à droite) en fonction de la fréquence [205].	166
Figure 84 : Comparaison des modules dynamiques de polyisoprènes linéaire (à gauche) et en étoile à 4 branches (à droite) de même viscosité limite [228].	169

Figure 85 : Représentation schématique des différentes étapes de relaxation d'une étoile à trois branches [229].	170
Figure 86 : Evolution du facteur d'accroissement en fonction du nombre d'enchevêtrements par branche pour le PSH (Δ), le PSH mélangé à un PS linéaire ($M_w = 22\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (\diamond) et deux PS en étoile à 3 (Y) et 4 (+) branches [233].	172
Figure 87 : Représentation schématique d'un polymère en H avec trois branches à chaque extrémité [234].	173
Figure 88 : Représentation schématique d'un polymère en forme d'haltère [235].	173
Figure 89 : Illustration de deux polymères en peigne avec des haute (à gauche) et faible (à droite) densités de branchements [238].	175
Figure 90 : Comparaison des données expérimentales (points) et des prévisions théoriques (lignes) de $G'(\omega)$ (Δ) et $G''(\omega)$ (\circ) pour (du bas vers le haut) un polymère en peigne, un polymère en étoile et un polymère en H [237].	175
Figure 91 : structure chimique du polyester branché étudié par Khalyavina et al. [240].	177
Figure 92 : Spectre IRTF du dépôt blanc formé sur le chapeau du réacteur lors de la mise sous vide de la réaction de branchement.	186
Figure 93 : Transestérification entre un alcool et le prépolymère PBS fonctionnalisé acide, suivie de la déshydratation de l'acide succinique.	187
Figure 94 : Triglycéride de l'acide ricinoléique, le composé majoritaire de l'huile de ricin [245].	188
Figure 95 : Spectre RMN ^1H de l'huile de ricin en solution dans le CDCl_3 .	190
Figure 96 : Spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 du PBS couplé à l'huile de ricin.	192
Figure 97 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 du prépolymère, du PHR0 et des échantillons couplés à l'huile de ricin (réponse réfractométrique).	194
Figure 98 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 du PHR0 et des échantillons couplés à l'huile de ricin (réponse en DDL, angle 90°).	195
Figure 99 : Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{br}}$ (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w pour PHR5. La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{\text{lin}}$ d'après les paramètres de MHS.	197
Figure 100 : Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w pour l'échantillon PHR7,5.	198
Figure 101 : Evolution des modules de conservation G' (\circ) et de perte G'' (\bullet) en fonction de la déformation à cinq températures différentes pour les échantillons a) PHR2,5, b) PHR5 et c) PHR7,5.	202
Figure 102 : Courbes maîtresses des modules a) de conservation réduits Gr' et b) de perte réduits Gr'' en fonction de ωaT à 140°C pour les échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5.	203
Figure 103 : Evolution de $\ln a_T$ en fonction de $(1/T - 1/T_0)$ pour les échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5.	204
Figure 104 : Evolution de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 140°C des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5. Les lignes noires représentent la modélisation de la loi de Carreau-Yasuda.	206

Figure 105 : Thermogrammes lors de la cristallisation des PBS couplés à l'huile de ricin...	208
Figure 106 : Thermogrammes lors de la fusion des PBS couplés à l'huile de ricin.	210
Figure 107 : Evolution des enthalpies totale fusion ΔH_f (■) et de cristallisation ΔH_c (◇) en fonction du pourcentage molaire en huile de ricin.	211
Figure 108 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire d'huile de ricin.	212
Figure 109 : Evolution de la différence de capacité calorifique ΔC_p , au passage de la transition vitreuse, en fonction du pourcentage molaire d'huile de ricin.	213
Figure 110 : Structure chimique du polyglycérol.....	217
Figure 111 : Les différentes voies de synthèse du diglycérol à l'échelle du laboratoire [253].	218
Figure 112 : Surface de réponse M_w en fonction des facteurs température et TBT avec des facteurs glycérol et temps fixes.	225
Figure 113 : Surface de réponse M_w en fonction des facteurs température et PG avec des facteurs glycérol et temps fixes.	229
Figure 114 : a) Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{br.}$ (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w . La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{lin.}$ d'après les paramètres de MHS. b) Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w	276
Figure 115 : a) Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{br.}$ (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w . La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{lin.}$ d'après les paramètres de MHS. b) Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w	277

Tableau 1 : Programme de température utilisé en DSC pour l'étude des propriétés thermiques des PBS linéaires et branchés.....	10
Tableau 2 : Producteurs de poly(butylène succinate) et de ses copolymères [24].	37
Tableau 3 : Attribution des spectres IRTF de a) l'acide succinique, b) du butane-1,4-diol et c) du PBS (él. : élongation, déf : déformation).	68
Tableau 4 : Constantes de vitesses de réaction des deux modèles de l'auto-catalyse (k) et de la catalyse externe (k'). k et k' sont multipliées par un facteur 10^5 et sont exprimées en $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement.	82
Tableau 5 : Masses molaires moyennes en masse M_w et indice de polymolécularité I_p des différents échantillons de PBS étudiés en rhéologie.	84
Tableau 6 : Paramètres de la relation de Carreau-Yasuda et viscosité à cisaillement nul η_0 déterminé à partir de l'équation (13).	93
Tableau 7 : Pente x de l'équation et valeur du plateau caoutchoutique G_N^0 déterminés à partir de l'équation (17) pour différents PBS.	104
Tableau 8 : Masses molaires moyennes en nombre M_n et en masse M_w des différents échantillons de PBS étudiés en DSC.	106
Tableau 9 : Enthalpie et température de cristallisation et intervalle de température de demi-cristallisation pour les différents échantillons de PBS.	107
Tableau 10 : Valeurs des paramètres de l'équation de MHS pour le PBS.	128
Tableau 11 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la SEC-TD et celle calculée à partir de la relation de MHS.	131
Tableau 12 : Caractéristiques moléculaires du prépolymère PBS fonctionnalisé acide employé pour la synthèse des PBS branchés.	185
Tableau 13 : Conditions des réactions de couplage entre le PBS et l'huile de ricin.	191
Tableau 14 : Indices Acides du prépolymère et des produits de fin de réaction lors du couplage de l'huile de ricin et du PBS.	191
Tableau 15 : Pourcentages initiaux et finaux d'huile de ricin et rendement de la réaction après purification.	193
Tableau 16 : Caractéristiques moléculaires et viscosité intrinsèque du prépolymère, du PHR0 et des PBS couplés à l'huile de ricin.	195
Tableau 17 : Facteur de contraction g en fonction de M_w pour les trois échantillons PHR5, PHR7,5 et PHR10.	198
Tableau 18 : Nombre de branches B_w et fréquence de branchements λ en fonction de M_w pour les trois échantillons PHR5, PHR7,5 et PHR10.	199
Tableau 19 : Energie d'activation des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5 à l'état fondu.	204
Tableau 20 : Paramètres de Carreau-Yasuda pour les échantillons PHR5 et PHR7,5.	206
Tableau 21 : Température et enthalpie de cristallisation et gamme de température de demi-cristallisation des PBS couplés à l'huile de ricin.	209
Tableau 22 : Niveaux bas et haut fixés pour le plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol.	221

Tableau 23 : Plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol. 222

Tableau 24 : Analyse de la variance du plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol..... 223

Tableau 25 : Définition du tableau d'analyse de la variance. 223

Tableau 26 : Coefficients du modèle de la réponse M_w pour le couplage entre le PBS et le glycérol..... 224

Tableau 27 : Analyse de la variance du plan d'expériences corrigé du couplage entre le PBS et le glycérol..... 224

Tableau 28 : Niveaux bas et haut fixés pour le plan d'expériences du couplage entre le PBS et le PG..... 226

Tableau 29 : Plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol. 227

Tableau 30 : Coefficients du modèle de la réponse M_w pour le couplage entre le PBS et le PG. 228

Tableau 31 : Analyse de la variance du modèle validé pour le couplage entre le PBS et le polyglycérol..... 228

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères naturels ont toujours été utilisés par l'Homme sous forme de matériaux, notamment la cellulose et les protéines via le coton, la laine, ou encore la soie. Sans oublier que le développement et le fonctionnement de tout organisme sont également liés à une macromolécule bien connue, l'ADN. Cependant, depuis les découvertes hasardeuses au 19^e siècle sur la polymérisation du styrène (appelé aujourd'hui styrène) par Marcellin Berthelot ou encore sur la vulcanisation du caoutchouc naturel par Charles Goodyear, la recherche académique et le monde industriel n'ont cessé de développer de nouveaux moyens pour la production des polymères synthétiques. A tel point que, depuis les années 1950 (période qui correspond au début de la production massive de pétrole), la production des matières plastiques connaît une évolution exponentielle. En effet, au niveau mondial, nous sommes passés d'une production d'environ 1,7 millions de tonnes en 1950 à environ 265 millions de tonnes en 2010 [1]. A l'heure actuelle, la société telle que nous la connaissons ne pourrait s'affranchir de l'utilisation de ces matériaux. Il suffit de regarder autour de nous pour s'apercevoir que les polymères sont partout : ils constituent nos vêtements, on les retrouve dans la construction de nos bâtiments, dans nos moyens de locomotion et de communication, dans le domaine de la santé, autour de la plupart des aliments que nous consommons, etc. Depuis cette montée fulgurante dans la production des matières plastiques, notre société se retrouve confrontée à deux problèmes majeurs. D'une part, bien que l'industrie de la plasturgie ne consomme qu'environ 4 % de la production mondiale de pétrole, celle-ci se trouve face aux problèmes de la raréfaction de cette ressource et, par conséquent, à la montée des prix que cela engendre. D'autre part, cette production massive engendre aussi un problème d'ordre environnemental : comment valoriser nos déchets plastiques ? Actuellement, il existe deux grandes solutions pour répondre à cette question : la première consiste à en tirer une valeur énergétique par incinération, tandis que la seconde est fondée sur le recyclage. Si cette seconde solution est intéressante d'un point de vue environnemental, la première ne l'est pas vraiment car elle contribue à l'émission de gaz à effet de serre.

Depuis ces dernières décennies, pour tenter de résoudre les problèmes liés à la valorisation des déchets plastiques, les univers de la recherche et de la plasturgie se sont de plus en plus tournés vers la production des polymères biodégradables. Cependant, cette solution ne résout pas forcément le problème de la dépendance au pétrole, puisque nombre d'entre eux sont encore issus de la pétrochimie. C'est pourquoi il existe un regain d'intérêt envers les polymères biodégradables naturels ou synthétiques issus de ressources renouvelables. Ainsi, on voit de plus en plus apparaître sur le marché des matières plastiques, des sacs plastiques à base d'amidon ou de nombreux produits issus des procédés classiques de la plasturgie. Parmi la classe des polymères biodégradables synthétiques issus de ressources

renouvelables, les polyesters sont sans doute ceux qui ont l'avenir le plus prometteur pour le remplacement des polyoléfines. Parmi eux, on peut notamment citer les poly(hydroxyalcanoate)s ou encore le poly(acide lactique) (poly(lactic acid), PLA) qui est produit à l'échelle industrielle par des sociétés telles que NatureWorks (Etats-Unis) ou PURAC Biomaterials (Hollande). Le poly(butylène succinate) (PBS) est également un polyester très intéressant puisque nombre de ses propriétés sont proches de celles du polyéthylène. Ce polymère est principalement produit sur le marché asiatique par des sociétés comme Showa Denko (Japon), Mitsubishi Chemical (Japon) ou encore Hexing Chemical (Chine). Bien que le PBS soit en majorité issu de la pétrochimie, de nombreux moyens sont développés pour obtenir un PBS en partie ou totalement biosourcé.

C'est dans ce contexte qu'est né le sujet de cette thèse qui s'inscrit dans le cadre du Contrat Plan Etat Région (CPER) MATOREN (pour **MA**Tériaux d'**O**rigine **RE**Nouvelable). Ce projet a démarré en 2006 en lien avec l'agence régionale CARINNA. Les objectifs de ce projet sont divisés en quatre axes : 1° Maîtrise de la qualité de fibres d'origine naturelle, 2° Synthèse de polymères à partir de monomères issus de ressources renouvelables, 3° Polymères naturels extractibles, 4° Biodégradation dans les sols. Plusieurs laboratoires de l'URCA interviennent dans ce projet ainsi qu'une entreprise locale, ARD (Agro-industrie Recherches et Développements, Pomacle). Cette thèse s'inscrit dans l'axe 2 et c'est tout naturellement que le choix du polymère s'est porté sur le PBS, afin d'être en phase avec la stratégie d'ARD pour le développement de la production d'acide succinique (un des monomères du PBS) d'origine végétale via un procédé de fermentation de sucres ou de céréales. En effet, ARD était actionnaire d'une entreprise productrice d'acide succinique d'origine végétale fondée en décembre 2008 sous le nom de DNP Green Technology. Depuis, cette entreprise qui est située à Pomacle près de Reims est devenue totalement autonome et est désormais connue sous le nom de BioAmber.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, dans la majeure partie des cas, les grades commerciaux de PBS sont issus de la pétrochimie. De plus, ceux-ci peuvent contenir des molécules de la famille des isocyanates qui interviennent dans la synthèse du PBS en tant qu'allongeur de chaînes ou comme agent de branchement. En effet, des masses molaires élevées ou une architecture branchée sont une condition essentielle pour assurer la transformation ou la tenue mécanique du PBS. Les isocyanates ont l'avantage d'être très réactifs mais, en contrepartie, ce sont également des composés très toxiques et non respectueux de l'environnement, ce qui va à l'encontre de l'aspect « chimie verte » qu'apporte la biodégradation de ce matériau. Le premier objectif de cette étude est donc de contrôler la

synthèse du PBS de haute masse molaire uniquement à partir de ses deux monomères, l'acide succinique et le butane-1,4-diol. Dans un second temps, il s'agira également de contrôler la synthèse du PBS ramifié en employant des agents de branchement également d'origine naturelle. A chaque fois, les propriétés physico-chimiques de ces deux espèces (linéaire et branché) seront étudiées.

La suite de ce mémoire sera donc séparée en deux grandes parties comprenant chacune une synthèse bibliographique et un chapitre sur les résultats expérimentaux. La première partie, qui sera consacrée à l'étude du PBS linéaire, commencera par une synthèse bibliographique du PBS (**Chapitre I**), des origines de ses monomères jusqu'à sa biodégradation, en passant par ses différentes méthodes de synthèse, ses propriétés physico-chimiques et ses applications.

Au **Chapitre II**, nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus sur le suivi cinétique de la synthèse du PBS linéaire. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de l'influence de la masse molaire sur les propriétés physico-chimiques (propriétés thermiques, rhéologiques et en solution diluée) du PBS linéaire. Nous terminerons par une étude du mécanisme d'estérification entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol par un outil de chimie quantique.

La seconde partie de ce mémoire traitera de l'étude du PBS branché et débutera par l'étude bibliographique des polymères branchés (**Chapitre III**). Nous présenterons dans un premier temps les différentes méthodes de synthèse des polyesters branchés. Dans la suite de ce chapitre nous aborderons l'influence du type de branchement sur les propriétés physico-chimiques des polymères en général.

Enfin, le **Chapitre IV** traitera de la synthèse et de l'étude des propriétés physico-chimiques du PBS branché. Nous aborderons tout d'abord le couplage entre le PBS et l'huile de ricin, puis nous montrerons comment nous avons adapté la méthode des plans d'expériences sur la synthèse du PBS couplé au glycérol dans un premier temps et au polyglycérol dans un second temps.

MATERIELS ET METHODES

1. PROTOCOLES DE SYNTHESSES

Tous les réactifs, le catalyseur et les solvants utilisés dans cette étude ont été employés sans purification préalable.

1.1. Synthèse du poly(butylène succinate) linéaire

1.1.1. Protocole de réaction

L'acide succinique ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) (0,15 mol) et les quantités désirées de butane-1,4-diol (99 %, Sigma-Aldrich) et de tétrabutoxyde de titane (97 %, Sigma-Aldrich) sont introduits dans un réacteur en verre de 250 mL, muni d'une agitation mécanique (ancrage) et surmonté d'un système Dean-Stark/réfrigérant, plongé dans un bain d'huile silicone. Dans un premier temps, la température est montée progressivement de 120 à 200°C pendant 1h sous flux d'azote et le système est maintenu à cette température pendant 1h. L'ensemble Dean-Stark/réfrigérant est retiré et le système est placé sous vide (Pompe à palettes Edwards RV3) en diminuant progressivement la pression afin d'éviter l'ébullition du mélange. Cette étape sous vide est maintenue pendant 2h et jusqu'ici la vitesse d'agitation de l'ancrage est maintenue à 150 trs.min⁻¹. Par la suite, la température est élevée à 220°C jusqu'à l'arrêt de la réaction. Lors de cette dernière étape la vitesse d'agitation de l'ancrage a été ajustée en fonction de la viscosité du milieu afin d'éviter que celui-ci ne remonte sur les parois du réacteur à un niveau plus élevée que le bain d'huile. Dans les cas de viscosité très élevée la vitesse d'agitation a été réduite jusqu'à 25 trs.min⁻¹. En fin de réaction, l'échantillon est déposé sur une plaque de poly(tétrafluoro éthylène) (PTFE) jusqu'à refroidissement complet.

1.2. Synthèse du poly(butylène succinate) branché

1.2.1. Synthèse du prépolymère fonctionnalisé acide

Le protocole de synthèse des prépolymères PBS fonctionnalisés acides est le même que celui énoncé pour le PBS linéaire. Le ratio de monomères introduits est égal à $n_{COOH}/n_{OH}=1,2$ et le taux de catalyseur égal à 0,2 % mol./AS.

1.2.2. Purification du prépolymère

Le prépolymère obtenu sous forme de poudre par broyage mécanique a été purifié par dispersion dans le méthanol (98,5 %, VWR) à 50°C pendant 24h sous agitation magnétique. Le prépolymère a ensuite été filtré et rincé au méthanol sur filtre Büchner puis séché en étuve à 60°C pendant 24h.

1.2.3. Synthèse du PBS couplé à l'huile de ricin

Le prépolymère (10 g), le TBT (0,2 % mass./prépolymère) et la quantité désirée d'huile de ricin (Sigma-Aldrich) sont introduits dans le même montage que celui employé pour la synthèse des PBS linéaires. La température du milieu est maintenue à 150°C pendant 20 min sous flux d'azote afin d'homogénéiser le milieu et la vitesse d'agitation est égale à 150 trs.min⁻¹. La température est ensuite montée à 200°C et le système est placé sous vide pendant 2h. Comme dans le cas de la synthèse des PBS linéaires la vitesse d'agitation de l'ancre a été ajustée en fonction de la viscosité du milieu. En fin de réaction le produit est déposé sur une plaque de PTFE

1.2.4. Synthèse des PBS couplés au glycérol et au polyglycérol

Le prépolymère (10 g), et les quantités désirées de TBT et de glycérol (> 99,5 %, Acros Organics) ou polyglycérol sont introduits dans le même montage que celui employé pour la synthèse des PBS linéaires. La température est tout d'abord maintenue à 150°C pendant 1h sous flux d'azote à une vitesse d'agitation égale à 150 trs.min⁻¹. Par la suite, le système est placé sous vide à une température et pendant un temps qui dépendent du plan d'expériences. De la même manière que précédemment, la vitesse d'agitation de l'ancre a été ajustée en fonction de la viscosité du milieu. En fin de réaction, le produit est déposé sur une plaque de PTFE.

2. CARACTERISATION MOLECULAIRE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

2.1. Dosage des fonctions acides

Le dosage des fonctions acides des PBS linéaire et couplés à l'huile de ricin a été effectué à partir d'une solution de KOH (> 85 %, Sigma-Aldrich) dans le méthanol ($C_{KOH} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). Les échantillons (500 mg) ont été solubilisés à chaud (50°C) dans le chloroforme (> 99 %, Sigam-Aldrich) (20 mL) en présence de phénolphtaléine (en solution à 1 % dans l'éthanol, Carlo Erba Reagents) comme indicateur coloré.

2.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

2.2.1. SEC pour les PBS linéaires

La détermination de la masse molaire et des indices de polymolécularité des PBS linéaires a été réalisée par SEC à partir d'un système HPLC (High Performance Liquid

Chromatography) Waters équipé d'une pompe HPLC Waters 600, un injecteur automatisé Waters 710plus, un four à colonnes Jasco CO-965, un détecteur à indice de réfraction (RI) Waters 410 et un jeu de deux colonnes PLgel 5 μ m MIXED-D 300x7,5 mm. L'éluant employé est du chloroforme à un débit de 1 mL.min⁻¹ et les échantillons ont été préparés à une concentration d'environ 1,5 mg.mL⁻¹. Des échantillons standards de polystyrène ont été employés pour la calibration du dispositif. Le four à colonnes et la cellule RI sont réglés à une température de 35°C. Avant chaque injection, les échantillons sont filtrés au travers d'une membrane de PTFE de porosité égale à 0,45 μ m.

2.2.2. SEC pour les PBS branchés

La détermination de la masse molaire et des indices de polymolécularité des PBS branchés a été réalisée par SEC-Triple Détection. Il s'agit d'un système 390-LC Multi Detector Suite (Varian) équipé d'un module de pompage 290-LC (avec vanne d'injection et dégazeur analytique 2 voies), un four à colonnes GPC PS 510, un détecteur à indice de réfraction 390-LC, un viscosimètre 390-LC 4 capillaires, un détecteur en diffusion de la lumière 2 angles 15°/90° 390-LC ($\lambda = 650$ nm) et un jeu de deux colonnes PLgel 5 μ m MIXED-D 300x7,5 mm. L'éluant employé est du chloroforme à un débit de 1 mL.min⁻¹ et les échantillons ont été préparés à une concentration d'environ 2 mg.mL⁻¹. Avant utilisation, l'éluant est filtré au travers d'une membrane de PTFE de porosité égale à 0,2 μ m. Des échantillons standards de polystyrène ont été employés pour la calibration du détecteur RI et l'établissement de la courbe de la calibration universelle. Le four à colonnes et les détecteurs sont réglés à une température de 30°C. Avant chaque injection, les échantillons sont filtrés au travers d'une membrane de PTFE de porosité égale à 0,45 μ m.

2.3. Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ¹H ont été réalisés sur un spectromètre RMN Brüker Avance I 250MHz à température ambiante. La référence utilisée pour les spectres est le signal des solvants deutérés correspondant : $\delta = 7,26$ ppm pour le CDCl₃ et $\delta = 3,31$ ppm pour le CD₃OD. Ces essais ont été réalisés sur des échantillons d'environ 20 mg dans environ 0,5 mL de solvant deutéré. Tous les spectres ont été obtenus après seize accumulations.

2.4. Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouge ont été obtenus avec un spectrophotomètre infrarouge à Transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400S présentant une résolution de 4 cm⁻¹ et une fenêtre spectrale comprise entre 4 000 et 700 cm⁻¹. Tous les échantillons ont été analysés

qualitativement sur une cellule ATR (Attenuated Total Reflectance) MIRacle ATR (Pike Technologies).

2.5. Calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Les propriétés thermiques des PBS linéaires et branchés ont été étudiées par DSC sur un calorimètre DSC 204 *FI* Phoenix (NETZSCH). Les essais ont été réalisés sur des échantillons d'environ 15 mg dans des capsules en aluminium de 25 μL . Le programme de température utilisé est présenté dans le Tableau 1. La première montée en température élimine l'historique thermique du polymère. Les températures de cristallisation sont relevées sur la première descente en température, tandis que les températures de transition vitreuse et de fusion ont été mesurées sur la seconde montée en température.

Tableau 1 : Programme de température utilisé en DSC pour l'étude des propriétés thermiques des PBS linéaires et branchés.

	Température/Plage de températures ($^{\circ}\text{C}$)	Durée/Gradient
Isotherme	30	5 min
Rampe	30 à 150	$10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
Isotherme	150	10 min
Rampe	150 à -70	$10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
Isotherme	-70	10 min
Rampe	-70 à 150	$10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$
Rampe	150 à 30	$20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Le programme de température présenté dans le Tableau 1 concerne l'étude des propriétés thermiques des échantillons en DSC classique. Nous avons également réalisé des essais en DSC modulée en température (MDSC) sur les échantillons de PBS linéaire. La MDSC est une technique de DSC dans laquelle une modulation sinusoïdale est superposée à la rampe linéaire de chauffage (ou de refroidissement) :

$$\frac{dT}{dt} = \beta + A_T \omega \cos(\omega t) \quad (1)$$

Avec : dT/dt la vitesse de chauffage instantanée ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)

β la rampe linéaire de chauffage ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)

A_T l'amplitude de modulation ($^{\circ}\text{C}$)

ω la fréquence de modulation = $2\pi/\text{période de modulation}$ (min^{-1})

t le temps (min)

On obtient alors un profil de montée en température dans lequel la température moyenne de l'échantillon augmente toujours mais de façon non linéaire (Figure 1).

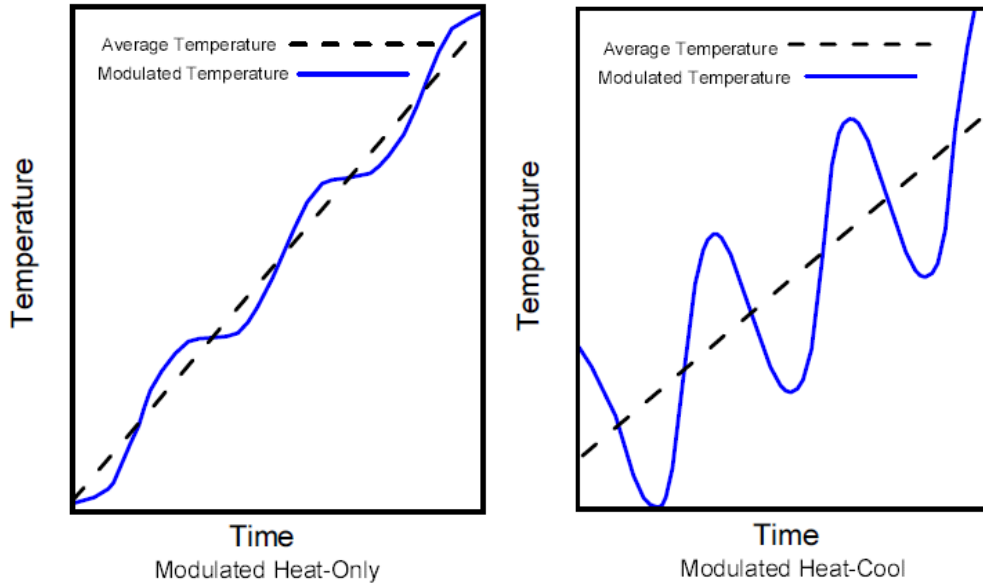


Figure 1 : Modulation de la température autour d'une vitesse moyenne de chauffage [2].

Dans un essai réalisé par DSC ou MDSC le flux total de chaleur dQ/dt , à un instant donné, est défini par :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \beta + f(t, T) \quad (2)$$

Avec : C_p la capacité calorifique

$f(t, T)$ une fonction liée à des processus cinétiques

Comme on peut le voir, ce flux total de chaleur, qui est le seul détecté en DSC classique, est divisé en deux parties. La MDSC permet non seulement de le mesurer mais également de mesurer ses deux composantes. En effet, la rampe linéaire de chauffage permet de mesurer le flux total de chaleur, alors que la perturbation sinusoïdale permet d'avoir des informations sur la capacité calorifique. On appelle alors la composante $C_p \beta$ « flux de chaleur réversible » (Rév) et correspond à des phénomènes réversibles comme la transition vitreuse ou la fusion. La composante $f(t, T)$ est appelée « flux de chaleur non réversible » (Non rév) et correspond à des phénomènes irréversibles comme la cristallisation froide, l'évaporation ou encore les réactions chimiques.

La Figure 1 montre qu'il existe différents types de modulation : le mode *heat-only* où l'oscillation appliquée engendre un chauffage permanent et le mode *heat-cool*, où l'oscillation appliquée permet un refroidissement bien que la vitesse moyenne de chauffage soit toujours positive. Il existe également un troisième mode où la vitesse de chauffage devient nulle (isotherme) à une extrémité de la modulation. Selon les recommandations données par TA Instruments [2], il est préférable de travailler en mode *heat-only* lorsque l'on veut étudier des

phénomènes de fusion et de cristallisation qui ont lieu simultanément. En effet, un refroidissement de l'échantillon (engendré par le mode *heat-cool*) pourrait induire une cristallisation. Et comme nous cherchons à séparer des phénomènes de fusion et de réorganisation, nous avons choisi de travailler selon le mode *heat-only* afin de ne pas favoriser cette réorganisation. De plus, il est recommandé qu'au moins cinq cycles de modulation en température soient réalisés dans la plage de température où les phénomènes thermiques ont lieu [3]. Ainsi, nous avons étudié les phénomènes thermiques de nos échantillons, lors de la deuxième montée en température comme précédemment, à une vitesse moyenne de chauffage égale à $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une période de 60 s et d'amplitude égale à $0,1^{\circ}\text{C}$.

2.6. Analyses rhéologiques

Les analyses rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre à contrainte imposée TA Instruments AR 2000EX en mode oscillation. La géométrie utilisée est du type plan-plan de 25 mm de diamètre avec un entrefer de 1 mm. Dans ce qui suit, nous faisons un bref rappel théorique sur la rhéologie des matériaux viscoélastiques.

2.6.1. Généralités sur les propriétés viscoélastiques d'un matériau

Depuis notre enfance, on nous apprend que les matériaux peuvent se trouver sous trois états différents : solide, liquide ou gaz. Dès lors que l'on s'intéresse aux propriétés mécanique et rhéologique des polymères, on se rend compte qu'ils se comportent, dans certaines conditions, ni tout à fait comme un liquide ni tout à fait comme un solide. Ils se trouvent sous la forme d'un état intermédiaire appelé viscoélastique. La modélisation d'un matériau viscoélastique est basée sur deux modèles élémentaires.

Le modèle de Hooke modélise le comportement d'un solide purement élastique où la déformation ε évolue linéairement avec la contrainte σ appliquée :

$$\sigma_0 = E_0 \varepsilon_0 \quad (3)$$

E_0 est le module d'élasticité ou le module de Young. Lorsque cette contrainte σ est relâchée, l'énergie accumulée est totalement restituée et le solide revient à son état initial. Ce modèle peut être assimilé à un ressort.

Le second modèle peut être assimilé à un amortisseur et il modélise le comportement d'un liquide purement visqueux. Il s'agit du modèle de Newton dans lequel la contrainte σ est proportionnelle à la vitesse de déformation $d\varepsilon/dt$ selon un coefficient de viscosité η :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4)$$

Dans ce cas la déformation est irréversible et ne revient pas à zéro lorsque la contrainte est relâchée.

Lors d'un test dynamique, on applique soit une contrainte σ soit une déformation ε de type sinusoïdale de pulsation ω . Dans le cas d'une déformation imposée on a :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (5)$$

Comme la réponse d'un matériau viscoélastique n'est pas instantanée, il en résulte une contrainte σ elle aussi sinusoïdale mais qui est en déphasage δ par rapport à la déformation imposée :

$$\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (7)$$

En dérivant (5) et à partir de (7), on obtient :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \varepsilon + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{1}{\omega}$$

$$\sigma = E' \varepsilon + E'' \frac{d\varepsilon}{dt} \frac{1}{\omega} \quad (8)$$

Avec les modules de conservation E' et de perte E'' :

$$E' = E_0 \cos \delta \quad (9)$$

$$E'' = E_0 \sin \delta \quad (10)$$

On définit un facteur de perte $\tan \delta$ (ou facteur d'amortissement du matériau) :

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (11)$$

Pour un solide élastique la déformation et la contrainte sont en phase et $\delta = 0$. Pour un fluide visqueux, ces deux paramètres sont en déphasage angulaire de $\pi/2$.

En notation complexe, la déformation et la contrainte dynamiques peuvent être définies par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (12)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (13)$$

On obtient alors un module complexe élastique E^* :

$$E^* = \sigma^* / \varepsilon^* = E_0 e^{i\delta} \quad (14)$$

A partir des équations (9), (10) et (14) le module complexe élastique est finalement défini par :

$$E^* = E_0(\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (15)$$

Comme nous travaillons en cisaillement, la notation de ce module complexe sera :

$$G^* = G' + iG'' \quad (16)$$

Le module de conservation G' est la composante élastique du module complexe. Il représente l'énergie restituée par le matériau. Alors que le module de perte G'' est la composante visqueuse du module complexe. Il représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur par le matériau.

On peut également définir une viscosité complexe η^* à partir de (4) :

$$\sigma^* = \eta^* d\varepsilon^* / dt \quad (17)$$

Avec :

$$d\varepsilon^* / dt = \varepsilon_0 i\omega e^{i\omega t} = i\omega \varepsilon^* \quad (18)$$

On a donc :

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{i\omega \varepsilon^*} = \frac{G' + iG''}{i\omega} = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta'' - i\eta' \quad (19)$$

Dans ce cas, η'' représente la composante élastique de la viscosité complexe et η' la composante visqueuse.

2.6.2. Conditions de nos essais

Nous avons travaillé à cinq températures différentes (120, 130, 140, 150 et 160°C) et tous les échantillons étudiés à une température inférieure à 150°C ont d'abord été chauffés pendant 5 min à 150°C afin d'éliminer tous les cristaux présents. Les échantillons ont d'abord été soumis à un balayage en déformation sur une plage de 0,01 à 500 % à une fréquence angulaire de 10 rad.s⁻¹, afin de déterminer la limite de leur domaine viscoélastique linéaire. Les balayages en fréquence ont été effectués à 10 % de déformation sur une gamme de fréquences angulaires ω de 100 à 0,1 rad.s⁻¹. Tous les échantillons sous forme de granulés ont été séchés en étuve à 60°C avant chaque essai. La fermeture de l'entrefer a été effectuée de

façon exponentielle afin de limiter les effets de cisaillement au sein des échantillons et ainsi éviter sa déstructuration.

PARTIE A :
LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)
LINEAIRE

CHAPITRE I :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)

1. LES POLYMERES BIODEGRADABLES	21
1.1. Les différentes sources de polymères biodégradables.....	22
2. LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)	28
2.1. Les monomères du poly(butylène succinate)	28
2.2. Synthèse du poly(butylène succinate) linéaire et de ses copolymères	36
2.3. Propriétés thermiques du PBS et de ses copolymères	44
2.4. Propriétés mécaniques du PBS et de ses copolymères	49
2.5. Transformation et applications du PBS	50
2.6. Biodégradation du PBS	51
3. CONCLUSIONS.....	53

3. LES POLYMERES BIODEGRADABLES

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. A ce sujet, une publication récente de l'IUPAC permet de clarifier cette terminologie [4]. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles. Cependant, il est important de noter qu'un polymère biosourcé n'est pas nécessairement respectueux de l'environnement, ni biodégradable, ni biocompatible. C'est notamment le cas si celui-ci est similaire à un polymère issu de la pétrochimie [4]. Le caractère biodégradable implique que les macromolécules constituant le matériau polymère soient susceptibles de se dégrader sous une activité biologique par une diminution de leur masse molaire. D'une manière générale, le polymère en question se décomposera sous forme d'eau, de dioxyde de carbone ou de méthane dans des conditions bien spécifiques (aérobie ou anaérobie) et donnera lieu à la création d'une nouvelle biomasse. Cette facette du matériau lui confère un réel avantage en terme de gestion des déchets. En revanche, et comme le montre la Figure 2, les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement issus de ressources renouvelables mais peuvent également être obtenus par voie pétrochimique. Cependant, après considération du caractère épuisable du pétrole, l'aspect durable de la biomasse semble bien plus intéressant.

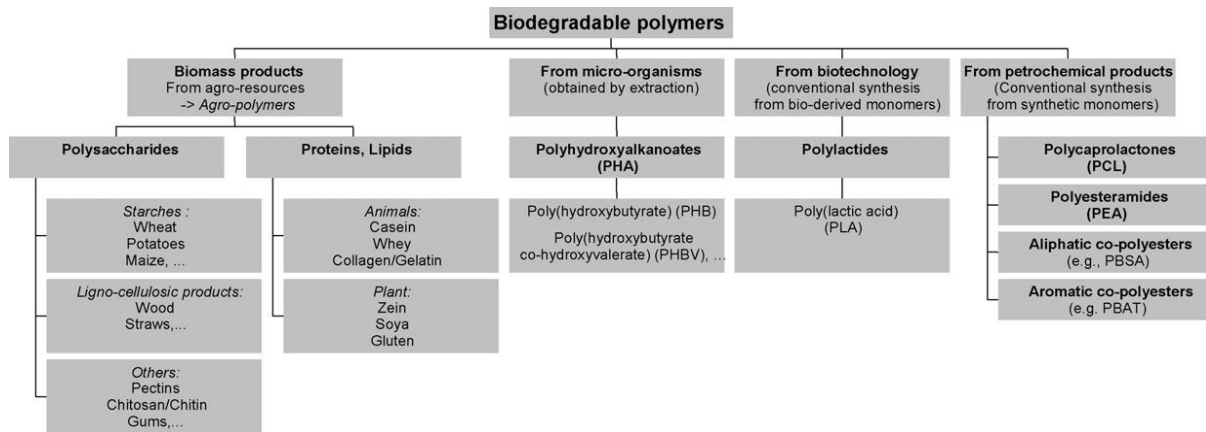


Figure 2 : Classement des différentes sources de polymères biodégradables [5].

Selon l'association professionnelle européenne PlasticsEurope [1], la production mondiale de matières plastiques s'élevait à environ 280 Mt en 2011. Et selon l'association European Bioplastics [6], la capacité de production des plastiques biodégradables et des plastiques biosourcés se chiffraient respectivement à 0,49 et 0,68 Mt. Ces deux derniers chiffres sont en croissance constante et devraient atteindre 0,78 et 5 Mt en 2016, respectivement. Même si cette part du marché reste très faible, les polymères biodégradables ont un champ d'applications assez vaste. On les retrouve principalement dans trois grands secteurs d'activité : le domaine médical, l'emballage et l'agriculture [7,8]. Pour les secteurs médicaux et pharmaceutiques, on peut recenser des applications comme les implants chirurgicaux, la reconstruction de tissus biologiques ou encore comme vecteurs pour le relargage contrôlé de molécules pharmaceutiques. L'emballage alimentaire sous forme de film, de barquette ou de bouteille est également un secteur très concerné par les polymères biodégradables. Ils ouvrent aussi des perspectives intéressantes dans l'agriculture en tant que film de paillage ou comme pots de fleurs ou plantes. Il existe bien sûr d'autres domaines où ces matériaux sont employés comme le secteur automobile et l'électronique.

3.1. Les différentes sources de polymères biodégradables

Comme le montre la Figure 2, il existe quatre grandes voies de production des polymères biodégradables. Cependant, trois d'entre elles sont directement et indirectement issues de ressources renouvelables alors que la dernière est issue de la pétrochimie. De plus, la famille de polymères biodégradables qui est la plus étudiée et exploitée est celle des polyesters qui peuvent être d'origine synthétique ou microbienne. Les deux autres types de polymères biodégradables qui sont largement exploités sont la cellulose et l'amidon qui interviennent souvent dans des mélanges avec d'autres types de polymères.

3.1.1. Les ressources fossiles

Cette catégorie comprend les polymères synthétiques qui possèdent des fonctions hydrolysables comme les fonctions ester, amide ou uréthane. On peut également y classer les polyoléfinés dans lesquelles des additifs, comme des photoamorceurs ou pro-oxydants, y sont incorporés. Néanmoins, la biodégradation de tels polymères est sujette à controverse et on parlera alors plutôt de polymères oxodégradables. Actuellement, les polyesters aliphatiques constituent la classe de polymères la plus intéressante tant la variété de monomères utilisée est large. Les polyesters peuvent être synthétisés par polycondensation à partir de monomères difonctionnels ou par ouverture de cycle (Ring Opening Polymerization, ROP). Cette dernière méthode est préférentiellement réalisée à partir de lactones ou dilactones et a l'avantage de ne pas produire de sous-produits (l'eau par exemple).

Le poly(acide glycolique) (PGA) est le polyester aliphatique le plus simple qui existe. Son grand intérêt est lié à plusieurs facteurs : sa haute masse molaire, ses hautes températures de fusion (224-226°C) et de transition vitreuse (35-40°C) ainsi que son taux de cristallinité élevé. Il est principalement employé dans le secteur médical en tant que fils de suture.

Le poly(acide lactique) (PLA) est obtenu à partir de la polycondensation de l'acide L- ou D-lactique ou encore par ROP à partir du LL- ou DD-lactide. Il est également possible de le synthétiser à partir de la forme mésomérique, le DL-lactide. D'ailleurs, le contrôle du rapport entre ces isomères est une caractéristique importante, qui permet de faire varier les propriétés physico-chimiques du produit final [9]. Par exemple, alors que le poly(acide L-lactique) est un polymère semi-cristallin, le poly(acide DL-lactique) quant à lui est totalement amorphe. Le PLA est un polymère hydrophobe et biocompatible qui peut trouver des applications dans le secteur médical comme fils de suture ou comme prothèses [10]. Il est également possible de copolymériser le L-lactide et le DL-lactide avec l'acide glycolique pour synthétiser le poly(lactique-co-glycolique acide) (PLGA). Cette copolymérisation permet notamment d'améliorer les propriétés de biodégradation du PLA. Il existe de nombreuses compagnies à travers le monde qui produisent du PLA sous le nom de NatureWorks® (Cargill Dow, Etats-Unis), Galacid® (Galactic, Belgique), Lacea® (Mitsui Chem., Japon), Lacty® (Shimadzu, Japon), [7] etc.

Le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est synthétisé principalement par ROP à partir du monomère cyclique, ϵ -caprolactone. Sa biodégradation *in vivo* étant très lente, il pourrait convenir dans des applications comme les dispositifs de relargage contrôlé sur une longue durée (1-2 ans) [11]. Grâce à sa T_g relativement basse, le PCL est souvent employé en tant

que compatibilisant ou bloc souple pour la formulation des polyuréthanes [7]. Le PCL est produit à l'échelle industrielle sous les noms CAPA[®] (Perstorp, Suède), Tone[®] (Dow Chemical, Etats-Unis) ou encore Celgreen[®] (Daicel, Japon).

Le poly(*p*-dioxanone) (PPDO) est un polymère qui a un très grand potentiel pour des applications en tant que film, mousse, pièces moulées, profilés, adhésifs [12] etc. Sa température de transition vitreuse est assez basse et est située entre -10 et 0°C. De plus, les films de PPDO se dégradent assez rapidement par hydrolyse. Son inconvénient majeur est son prix, ce qui explique pourquoi l'étude de ses propriétés est encore assez limitée.

Enfin, le poly(butylène succinate) et ses copolymères constituent une classe de polyesters très intéressante pour le remplacement de certaines polyoléfinés. En effet, le PBS est un thermoplastique semi-cristallin aux propriétés mécaniques assez proches de celles du PE ou PP. De plus, il possède de bonnes conditions de transformation, meilleures que celles du PLA et du PGA. Comme les travaux de cette thèse concernent ce polymère, celui-ci fera l'objet d'une description bien plus complète dans la suite de cette partie bibliographique.

Les polycarbonates constituent également une famille de polymères biodégradables. On peut tout d'abord citer le poly(éthylène carbonate) qui est un polymère amorphe et qui montre une bonne bioabsorption *in vivo*. En revanche, l'introduction d'un groupement méthyle pendant inhibe toute attaque enzymatique sur le polymère (poly(1,2-propylène carbonate)) [13]. Des hautes masses molaires du poly(1,3-triméthylène carbonate) ont été obtenus par ROP du 1,3-propylène carbonate en présence de diéthyle de zinc comme catalyseur. Enfin, du point de vue des réactifs utilisés, le poly(propylène carbonate) est un polymère très intéressant puisqu'il est synthétisé à partir de l'oxyde de propylène et du dioxyde de carbone. Ce polymère a de bonnes propriétés comme sa compatibilité, sa résistance aux chocs, sa transparence, son innocuité etc. Cependant, ses propriétés thermiques ainsi que sa biodégradabilité doivent encore être améliorées [14].

Il existe également des copolyesters aromatiques dans lesquels a été introduit, habituellement, le monomère acide téréphthalique. Ceci permet d'améliorer les propriétés de dégradation des polyesters aromatiques et d'améliorer les propriétés mécaniques des polyesters aliphatiques. On retrouve principalement le poly(butylène adipate téréphthalate) (PBAT) qui est commercialisé sous le nom de Ecoflex[®] par BASF (Allemagne), Easter Bio[®] par Eastman Chemical (Etats-Unis) et Origo-Bi[®] par Novamont (Italie) [7].

Bien que les polyamides aient la même liaison amide que celle présente dans les polypeptides, leur vitesse de dégradation est si lente qu'ils sont souvent considérés comme

non dégradables. En revanche, la dégradation d'oligomères de faible masse molaire par des enzymes et microorganismes a déjà été rapportée [11]. C'est le haut degré de cristallinité de ces polymères, dû à de fortes interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène), qui est à l'origine de cette vitesse très lente de dégradation. Les copolymères avec des groupements amide et ester permettent d'améliorer cette propriété et l'augmentation du taux de liaisons esters permet d'accélérer cette vitesse de dégradation. Ainsi, une série de poly(ester amide)s dérivés du hexan-1,6-diol, de la glycine et de diacides avec un nombre de méthylènes compris entre 2 et 8, a été synthétisée et caractérisée [15]. La dégradation par hydrolyse a été démontrée sur ces polymères hautement cristallins et de faible masse molaire. Une autre série de poly(ester amide)s 12, 10 et 6, 10 s'est dégradée par hydrolyse mais non par voie enzymatique [16]. En 1995 Bayer (Allemagne) a été la première compagnie à produire un polyester-amide sous le nom Bak 1095[®]. Un autre grade a été développé spécialement pour l'injection en 1997 (Bak 2195[®]) car la vitesse de cristallisation lente du premier grade le rendait inapte à ce genre de transformation [7].

Les polyuréthanes (PUR) peuvent être considérés comme ayant les caractéristiques structurales des polyesters et des polyamides, tandis que les polyurées peuvent être vus comme des poly(diamide)s. On peut donc s'attendre à ce que leur sensibilité à la biodégradation soit semblable à celle des polyesters et des polyamides, avec des différences en terme de vitesse [11]. Les PUR sont obtenus à partir de trois composés : un diisocyanate, un extenseur de chaînes et un polyol. Ce sont des polymères composés de segments durs et souples. Les segments souples sont dérivés des polyols qui peuvent être des polyesters ou polyéthers, tandis que les segments durs sont dérivés du diisocyanate et de l'extenseur de chaînes qui est une diamine aromatique ou un diol de faible masse molaire. Les PUR à base de polyéther sont plutôt résistants à la biodégradation, contrairement aux PUR à base de polyesters qui sont facilement attaqués par des microorganismes ou des enzymes. Souvent, les polyesters biodégradables utilisés sont le PLA, le PCL ou le PGA. Des prépolymères, synthétisés à partir de PBS, de poly(éthylène glycol) et d'un diisocyanate, ont réagi avec le butane-1,4-diol pour obtenir un poly(ester uréthane) [17]. Plus récemment, le poly(propylène sébacate) a été fonctionnalisé en bouts de chaîne par deux diisocyanates aromatiques différents, puis l'extension de chaîne a été effectuée en présence de propane-1,3-diol [18]. En comparant les dégradations par hydrolyse, par voie enzymatique et dans le sol, cette dernière était la plus efficace. Les polyols peuvent également être issus de ressources renouvelables à travers des huiles végétales comme l'huile de ricin ou encore l'huile de colza.

Les polyanhydrides sont des polymères intéressants puisqu'ils ont deux sites hydrolysables dans la même unité de répétition. A cause de leur dégradation rapide et de leurs propriétés mécaniques limitées, cette famille de polymères est surtout employée dans le relargage contrôlé à court terme d'agents bioactifs [19]. La vitesse de dégradation des polyanhydrides peut également être contrôlée en ajustant le rapport entre les composants hydrophobe et hydrophile du copolymère. L'augmentation du taux d'unités hydrophobes réduit cette vitesse de dégradation. Les acides gras sont un bon exemple d'unités hydrophobes.

3.1.2. Les ressources renouvelables

Parmi les ressources renouvelables, on peut distinguer deux grandes classes de polymères biodégradables : les polymères directement extraits de la biomasse comme les protéines ou les polysaccharides. Cette dernière famille de polymères est celle qui a été la plus étudiée et la plus exploitée, notamment au travers de l'amidon et de la cellulose. La deuxième classe est constituée par les polymères bactériens, qui sont des polyesters obtenus soit par polymérisation de monomères issus d'un procédé de fermentation (polymère semi-synthétiques), soit directement produits par la culture de microorganismes (polymères microbiens naturels).

Les protéines qui sont employées comme matériaux ne sont, la plupart du temps, ni solubles ni fusibles sans qu'il y ait dégradation, elles sont donc utilisées sous leur forme originelle. Ceci est d'autant plus vrai pour des protéines fibreuses issues de la laine, de la soie ou encore le collagène [11]. Par dénaturation et/ou par dégradation physico-chimique du collagène, il est possible de produire de la gélatine, qui est aussi une protéine [7]. La gélatine, polymère hydrosoluble, est surtout employée pour la microencapsulation et la préparation d'hydrogels biodégradables.

Les polysaccharides peuvent être employés en tant que matériaux plastiques ou comme constituants de mélanges avec d'autres polymères. Les principaux polysaccharides employés en tant que matériaux sont la cellulose et l'amidon. La cellulose, qui est le biopolymère le plus abondant sur Terre, est constituée d'une unité répétitive, la cellobiose. A l'échelle industrielle, on peut distinguer deux groupes de matériaux à base de cellulose : la cellulose régénérée qui permet seulement de fabriquer des fibres ou des films (cellophane, rayonne, fibranne) et la cellulose modifiée chimiquement comme les esters de cellulose (acétate de cellulose, acétate-butyrates de cellulose). Il est important de contrôler le degré de substitution des fonctions hydroxyles présentes sur les unités de répétition car les propriétés mécaniques et

de dégradation en dépendront [8]. Mazzuccheli (M49[®], Italie) et Celanese (Etats-Unis) sont deux sociétés qui produisent de l'acétate de cellulose. L'amidon est un homopolymère avec des unités de glucopyranose mais qui est constitué de deux types de polymère : l'amylose qui est un polymère linéaire et l'amylopectine qui est un polymère hautement ramifié. L'origine botanique de l'amidon (blé, maïs, pomme de terre...) a une grande influence sur le rapport amylose/amylopectine et par conséquent sur ses propriétés physico-chimiques [20]. L'eau peut être employée en tant que plastifiant de l'amidon, mais certains polyols comme le glycérol sont plus couramment utilisés. L'amidon est transformable sous forme de films thermoplastiques pour l'emballage ou l'agriculture. En revanche, ce genre de produits est sensible à l'humidité, cassant et a de faibles propriétés mécaniques. Pour remédier à ces différents inconvénients, l'amidon peut être soit modifié chimiquement (à partir des fonctions hydroxyles ou des liaisons éthers présentes), soit mélangé avec des polymères biodégradables ou non. Plusieurs compagnies fournissent de l'amidon pur ou mélangé à des polyesters sous les noms Mater-Bi[®] (Novamont, Italie), Vegeplast[®] (Végémat, France), CRISP FILM[®] (Ingredion, Etats-Unis), Plantic[®]HP1 et Plantic[®]R1 (Plantic Technologies, Australie) [7]. Enfin, dans la famille des polysaccharides on peut également citer ceux qui sont d'origine marine comme la chitine et le chitosane. Les applications de ces polymères sont assez limitées car ils sont insolubles dans la plupart des solvants. La modification chimique de ces deux polymères est un procédé intéressant, puisque cela n'influe pas leur structure fondamentale et leurs propriétés physico-chimique et biochimique sont ainsi conservées. Cependant, de nouvelles propriétés peuvent être apportées selon la nature du groupement introduit [21]. L'alginate (ou l'acide alginique) est un polysaccharide extrait d'algues brunes constitué de deux monomères : l'acide β -D-mannuronique et l'acide α -L-guluronique. L'acide alginique peut former un gel en présence d'un contre-ion, des cations divalents par exemple, comme Ca^{2+} . Le degré de réticulation du gel dépendra alors de la nature de ce contre-ion.

La plupart des polymères microbiens étudiés à ce jour sont des polyesters de la famille des poly(β -hydroxyalcanoate)s (PHA). En effet, il est connu que de nombreux microorganismes produisent des PHA comme matériaux de réserve intracellulaire. Il existe un grand nombre de microorganismes qui produisent ces PHA et la plupart d'entre eux peuvent en accumuler entre 30 et 80 % par rapport à leur masse de cellules sèches. Dans des conditions bien spécifiques, il est même possible de monter jusqu'à 96 %. Parmi cette classe de polymères, les plus connus sont le poly(hydroxybutyrate) (PHB) et le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV). Le PHB et le PHBV sont produits sous les noms Mvera[®], Mirel[®] (Metabolix, Etats-Unis), Nodax[®] (Procter & Gamble Chemicals,

Etats-Unis et Kaneka corporation, Japon), ENMAT[®] (TianAn, Chine) et Biomer[®] (Biomer, Allemagne).

4. LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)

4.1. Les monomères du poly(butylène succinate)

4.1.1. L'acide succinique

L'acide succinique, également appelé acide butane-1,4-dioïque, tire son nom du latin *succinum* qui signifie succin, aussi connu sous le nom d'ambre jaune. A l'état naturel, ce diacide carboxylique est un métabolite formé par des plantes, des animaux et des microorganismes [22]. Il a été extrait de l'ambre et purifié pour la première fois par Georgius Agricola en 1546 [23]. La production mondiale actuelle d'acide succinique est estimée entre 20 et 30 000 tonnes/an avec une progression annuelle estimée à 10 % [24]. C'est une molécule plateforme (Figure 3) de grand intérêt puisqu'elle intervient dans quatre grands domaines différents [22] : le plus important d'entre eux est celui des surfactants, des détergents ou des agents gonflants pour mousse. Il est suivi par le marché des ions chélateurs pour le dépôt électrolytique des métaux afin d'en limiter la corrosion. Le troisième est le marché agroalimentaire où l'acide succinique est utilisé en tant qu'acidifiant, aromatisant et comme agent antimicrobien. Et il intervient enfin dans le domaine de la santé pour la production de médicaments, antibiotiques, vitamines et des acides aminés. Au-delà de ces quatre grandes applications, l'acide succinique, grâce à sa structure linéaire et saturée, sert également d'intermédiaire dans la synthèse de nombreuses molécules comme le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF), le butane-1,4-diol (le second monomère du PBS), le γ -butyrolactone, l'acide adipique et de nombreux esters aliphatiques linéaires. A eux seuls, ces dérivés de l'acide succinique représentent un marché potentiel estimé à 270 000 tonnes/an [25].

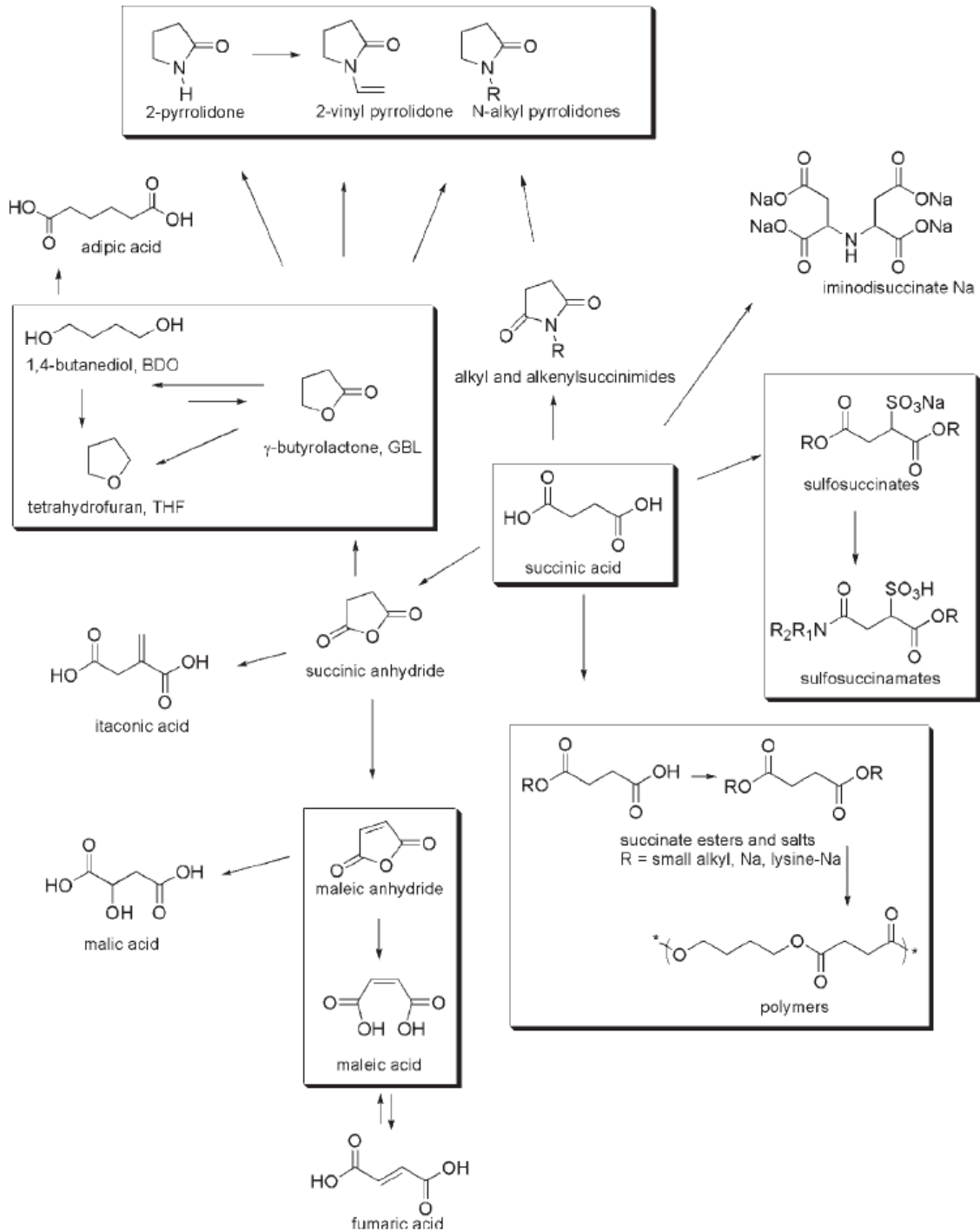


Figure 3 : Exemples de molécules dérivées de l'acide succinique [26].

A l'échelle industrielle, l'acide succinique est en très grande majorité issu de la pétrochimie. Cependant, il existe déjà des moyens de production via la fermentation bactérienne de saccharides mais qui sont exclusivement destinés aux marchés agroalimentaire et pharmaceutique. Ce n'est que depuis quelques années que de nouvelles technologies de

fermentation ont émergé afin d'en améliorer le rendement et de remplacer progressivement l'acide succinique issu de la pétrochimie.

4.1.1.1. Production de l'acide succinique par voie pétrochimique

L'acide succinique issu de la pétrochimie est produit à partir de l'anhydride maléique, lui-même issu de l'oxydation du butane catalysée par des oxydes de phosphore-vanadium. Une méthode plus ancienne passait par l'oxydation du benzène, mais celle-ci a été abandonnée pour des raisons économiques et de sécurité [27]. La Figure 4 montre les deux voies possibles pour la transformation de l'anhydride maléique en acide succinique.

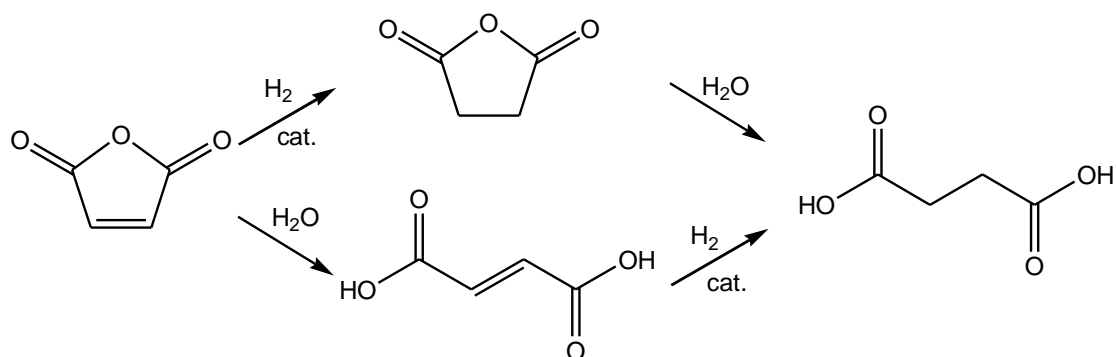


Figure 4 : Synthèse de l'acide succinique à partir de l'anhydride maléique [27].

L'anhydride succinique est synthétisé par hydrogénation de l'anhydride maléique. Dans la plupart des procédés employés cette réaction a lieu en phase liquide à des températures comprises entre 120 et 180°C sous pression entre 5 et 40 bars [28]. Les catalyseurs utilisés sont généralement à base de titane ou de palladium. L'acide succinique est simplement obtenu par hydratation de l'anhydride dissout dans l'eau chaude. Il peut également être synthétisé par hydrogénation de l'acide maléique ou fumarique en solution aqueuse catalysée par le palladium, le rhodium, le ruthénium [29] ou encore le nickel de Raney.

L'acide succinique est également un sous-produit de réaction de l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol ou cyclohexanone puis en en acide adipique. Un mélange de trois diacides est obtenu : succinique (15-25 %mass.), glutarique (45-55 %mass.) et adipique (25-35 %mass.) [28].

4.1.1.2. Production de l'acide succinique à partir d'agroressources

La méthode de production de l'acide succinique, via la fermentation par des microorganismes, est un procédé qui présente de nombreux avantages en termes

environnementaux et économiques. Tout d'abord, ce procédé ne dépend plus des ressources fossiles et les conditions requises sont beaucoup plus douces que celles de la voie chimique. Il contribue également à la consommation du dioxyde de carbone (CO₂) car en théorie, une mole de glucose et deux moles de CO₂ produisent deux moles d'acide succinique. En pratique, le rapport n'est pas aussi bon car il y a toujours la présence de quelques produits secondaires. Et enfin, en considérant les prix à la vente de l'anhydride maléique et du glucose en 2002, Song et Lee ont estimé le prix de revient de l'acide succinique à 1,027\$.kg⁻¹ et 0,428\$.kg⁻¹ issu respectivement de la pétrochimie et de la biomasse [23]. Cette voie, que l'on peut qualifier de biotechnologique, a été explorée il y a quelques décennies sur plusieurs champignons (fungi), des levures et quelques souches bactériennes [30,31]. Cependant, les difficultés rencontrées lors de la fermentation, la séparation, la purification ainsi que la faible productivité des sources fongiques ont limité son utilisation à l'industrie agroalimentaire [23]. Ce n'est que depuis quelques années qu'une recherche intensive est menée sur des souches bactériennes naturelles comme *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Actinobacillus succinogenes* et *Mannheimia succiniciproducens* ainsi que sur une bactérie recombinée, c'est-à-dire dont le patrimoine génétique a été modifié, *Escherichia coli* recombinée, dont les capacités à produire de grandes quantités d'acide succinique sont bien reconnues [23,24,32,33].

A. succiniciproducens est un microorganisme qui produit les acides succinique et acétique comme composants majeurs et de l'éthanol et acide lactique comme composants mineurs issus de la fermentation anaérobie [34,35]. Le glycérol, le glucose, le sucrose, le maltose, le lactose et le fructose peuvent être utilisés comme sources de carbone pour cette souche bactérienne, mais une étude a montré que l'utilisation du glycérol donnait de meilleurs résultats en terme de ratio massique acide succinique/acide acétique (25,8/1) comparé aux résultats obtenus avec le glucose (4/1) [36]. De plus, une méthode de production moins onéreuse a été étudiée à partir du lactosérum (petit-lait) [37] et un mélange d'extrait soluble de maïs et d'hydrolysats de bois [38]. L'institut allemand Fraunhofer UMSICHT situé à Oberhausen optimise depuis 2006 un procédé de fermentation à partir de *A. succiniciproducens* [39].

A. succinogenes est une souche bactérienne qui permet de métaboliser le glucose en acides succinique, acétique et formique en conditions anaérobies [40]. Les avantages de cette souche sont sa capacité à produire des quantités plus élevées d'acide succinique et sa plus grande résistance à l'acide succinique comparée aux autres bactéries étudiées jusque maintenant [41,42]. En revanche, un de ses inconvénients majeurs est la présence de sous-

produits (acide acétique, acide formique, acide propionique et acide pyruvique) en concentration assez élevée (respectivement 12 ; 8,7 ; 2,5 et 4,3 g.L⁻¹) comparée à celle de l'acide succinique (66,4 g.L⁻¹). Les coûts engendrés liés à la séparation de ces différents composés rendent la souche *A. succinogenes* économiquement moins intéressante.

M. succiniciproducens produit également de l'acide succinique comme composant principal et les acides acétique et formique comme seconds produits de fermentation selon les sources de carbone employées dans des conditions anaérobiques. Actuellement, cette souche a permis d'atteindre la productivité la plus élevée en acide succinique (3,9 g.L⁻¹.h⁻¹). De plus, une solution efficace et économique a été réalisée par fermentation d'un mélange petit-lait/extrait soluble de maïs [43] et également à partir de l'hydrolysate de bois [44]. Les différentes études menées sur *M. succiniciproducens* montrent clairement que cette souche est une bonne candidate pour la production d'acide succinique avec des hauts rendements. En revanche, et comme pour les autres bactéries, la formation d'un mélange d'acides est un problème qui doit être résolu.

Enfin, la dernière candidate qui semble être prometteuse en terme de productivité est la souche *E. coli* recombinée. En effet, la souche naturelle *E. coli* ne permettait d'obtenir que des faibles ratios molaires acide succinique/glucose (0,2/1) [32]. En revanche, un procédé de fermentation en deux étapes (phases aérobie puis anaérobie) a conduit à une concentration élevée en acide succinique (99,2 g.L⁻¹) pour une productivité de 1,3 g.L⁻¹.h⁻¹ via l'utilisation d'une souche combinée [45]. En 2007, Berglund et al. [46] ont réussi à atteindre une productivité de 3 g.L⁻¹.h⁻¹ à une concentration comprise entre 45 et 50 g.L⁻¹ par fermentation du glucose et d'un mélange glucose:fructose. Très récemment, Wang et al. [47] ont obtenu des rendements allant jusqu'à 1,9 mol d'acide succinique par mole de sucrose fermenté en conditions aérobiques.

4.1.1.3. Industrialisation du procédé biosourcé

Plusieurs partenariats industriels se sont développés pour la production de l'acide succinique biosourcé [33] :

- BioAmber en 2008 située à Pomacle et issue d'un partenariat entre DNP (Diversified Natural Product) et ARD (Agro-industrie Recherche et Développement). Cet acide succinique est produit à partir du glucose issu du blé et une souche bactérienne *E. Coli*.

- Depuis 2008 entre DSM et Roquette, un producteur français de dérivés d'amidon dont le site de production est implanté à Lestrem, ont développé une technologie basée sur la fermentation de l'amidon par voie enzymatique.
- Depuis 2009 BASF et Purac ont développé une souche bactérienne (*Basfi succiniproducens*) et utilisent du glucose et du glycérol comme matières premières.
- Myriant Technologies va implanter une usine de production en Louisiane. Cette compagnie produit de l'acide succinique à partir d'une souche *E. Coli* et du sucre non raffiné.

4.1.2. Le butane-1,4-diol

Le butane-1,4-diol ou 1,4-butanediol (BDO) est un diol qui, à l'heure actuelle et à l'échelle industrielle, est exclusivement synthétisé à partir de ressources fossiles. C'est une molécule qui présente un grand intérêt puisqu'elle intervient en tant que monomère dans la production de matériaux polymères comme les polyuréthanes, les polyéthers et les polyesters parmi lesquels on peut bien sûr citer le poly(butylène téréphtalate) (PBT) et le PBS. Cependant, une grande partie du BDO est destinée à la synthèse du THF puisqu'à peu près 40 % du volume produit y est consacré [48,49].

4.1.2.1. Méthodes de production

La première méthode créée pour la production du BDO, et qui reste à ce jour la plus utilisée, est le procédé Reppe développé dans le milieu des années 1930 par Walter Reppe chez IG Farben [33]. Cette technologie est basée sur la réaction entre le formaldéhyde (méthanal) et l'acétylène (éthyne), en présence d'un catalyseur à base de cuivre et de bismuth, convertis en but-2-yne-1,4-diol (Figure 5). Le BDO est alors obtenu par hydrogénation du but-2-yne-1,4-diol, traditionnellement en présence de nickel de Raney [50,51] et plus tardivement en présence d'un catalyseur à base de palladium et de zinc [52]. Parmi les grands producteurs de BDO qui utilisent cette technologie, on peut citer BASF, DuPont, GAF Huls Chemicals et ISP.

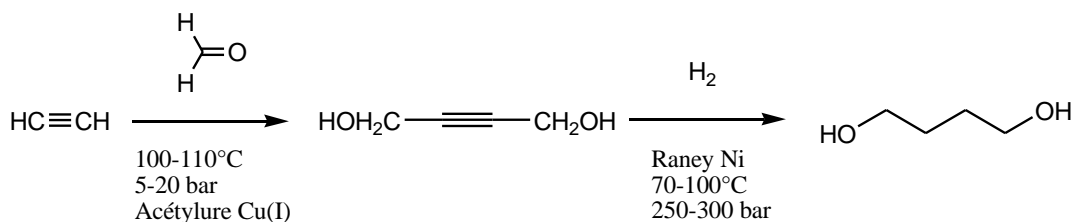


Figure 5 : Synthèse du BDO selon le procédé Reppe.

Bien que le procédé Reppe soit le plus utilisé, plusieurs technologies alternatives ont fait leur apparition pour la production de BDO, notamment pour des raisons environnementales, économiques, de sécurité et de toxicité liées à la manipulation de l'acétylène et du formaldéhyde.

Parmi ces innovations, on citera en premier exemple l'acétoxylation du buta-1,3-diène (Figure 6) qui a été développée par Mitsubishi Chemicals dès 1977 [53].

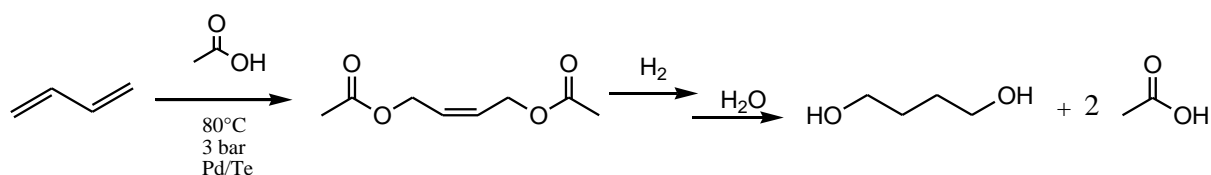


Figure 6 : Synthèse du BDO par acétoxylation du buta-1,3-diène.

Cette méthode a un certain avantage puisque l'acide acétique peut-être recyclé et réutilisé en début de procédé.

Le BDO peut également être produit à partir de l'hydrogénation de l'acide maléique, l'anhydride maléique ou encore des esters maléiques eux-mêmes dérivés du butane ou du benzène. Cette méthode a eu un grand regain d'intérêt ces dernières années en raison de la diminution de la consommation du butane en tant que gaz combustible. Cela tient également au fait que de nombreuses avancées ont été faites au niveau de la sélectivité des catalyseurs pour transformer le butane en anhydride maléique [54]. La Figure 7 décrit les étapes du procédé anhydre qui a été développé par BASF [55] :

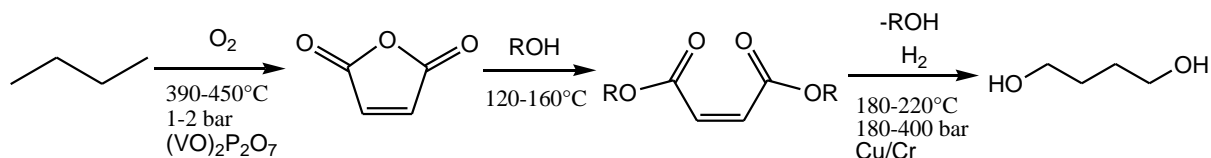


Figure 7 : Synthèse du BDO par hydrogénation du butane.

Le même principe de synthèse a été développé par Davy McKee Limited [56]. Il existe également un autre procédé où l'anhydride maléique est transformé en acide maléique en phase aqueuse. L'hydrogénation de ce dernier en présence d'un catalyseur comme le palladium et d'un co-catalyseur comme l'argent ou le rhénium conduit alors au BDO [54,57]. Cette méthode n'exige pas de travailler dans des conditions anhydres et l'étape d'estérification est supprimée.

Un autre procédé a été breveté par Arco Chemical (intégré par la suite à Lyondell Petrochemical) en 2000 [58]. Cette méthode est divisée en deux étapes : l'isomérisation de l'oxyde de propylène en alcool allylique (2-propèn-1-ol) suivie d'une hydroformylation en présence de Rhodium, de triphénylphosphane et de 1,4-diphénylphosphinobutane (Figure 8).

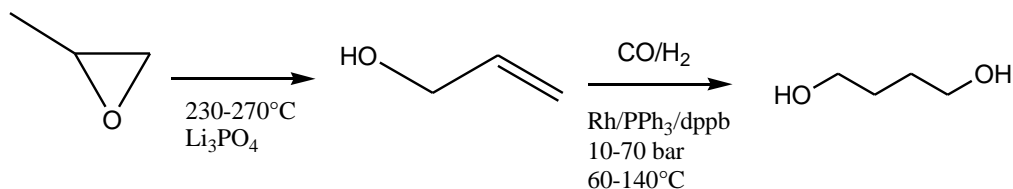


Figure 8 : Synthèse du BDO à partir de l'isomérisation de l'oxyde de propylène.

Le dernier exemple de production de BDO est basé sur l'époxydation du buta-1,3-diène et a été développé par plusieurs groupes comme Eastman Chemical Company [59,60], Dow Chemical [54] et BASF [61] (Figure 9).

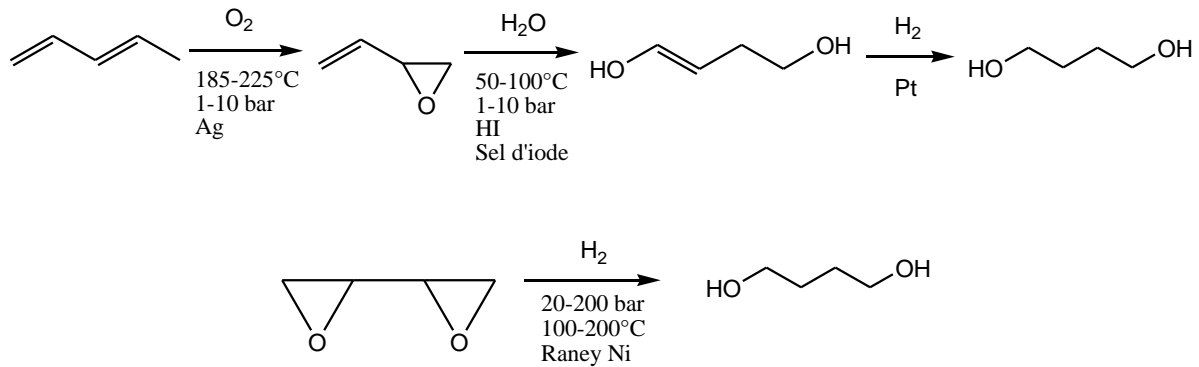


Figure 9 : Synthèse du BDO à partir de a) l'époxydation du buta-1,3-diène (Eastman Chemical Company) et de b) l'hydrogénation du butane-1,2,3,4-diépoxyde (BASF).

4.1.2.2. Butane-1,4-diol biosourcé

Malgré l'origine fossile de la production actuelle, le BDO est également un très bon candidat dans la liste des molécules biosourcées. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (Figure 3), l'acide maléique et l'anhydride maléique font partie des nombreuses molécules qui peuvent être issues de l'acide succinique. De plus, plusieurs études ont montré qu'il était possible de synthétiser le BDO par réduction de l'acide ou de l'anhydride succinique [26,33]. Cette dernière méthode va être mise en place à l'échelle industrielle puisque l'entreprise BioAmber prévoit le lancement d'une plateforme technologique pour la production de BDO biosourcé [62].

En 2009, Genomatica, une compagnie située à San Diego, a annoncé qu'elle était en mesure de produire un BDO à partir d'une souche bactérienne *E. Coli* modifiée génétiquement [63]. Dans un article publié en 2011 [64], cette même équipe a obtenu une concentration de 18 g.L⁻¹ en BDO via la fermentation du glucose par *E. Coli* recombinée. En revanche, même si le diol était le produit majoritaire, des études devront encore être menées car de nombreux produits secondaires, en quantité non négligeable, étaient également présents.

4.2. Synthèse du poly(butylène succinate) linéaire et de ses copolymères

L'utilisation de l'acide succinique en tant que monomère remonte aux années 1930 lorsque les tout premiers travaux sur les polyesters ont été entrepris par Carothers [65] puis Flory [66]. Cependant, les conditions de synthèse de l'époque ne leur permettaient pas d'atteindre des masses molaires assez élevées pour en faire des matériaux aux propriétés mécaniques intéressantes. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que Showa High Polymer, une société japonaise, a démarré la production du PBS sous le nom commercial de Bionolle®.

Depuis, plusieurs compagnies, principalement asiatiques, se sont également lancées dans la production de PBS et de ses copolymères (Tableau 2).

Tableau 2 : Producteurs de poly(butylène succinate) et de ses copolymères [24].

Producteurs	Produit	Monomères	Capacité de production (tonnes/an)
Hexing Chemical, Chine	PBS et copolymères	AS, BDO, acide dicarboxylique branché	10 000
Xinfu Pharmaceutical, Chine	PBS, PBSA ^a	AS, BDO, acide adipique	3 000
Jinfa Tech, Chine	PBSA	AS, BDO, acide adipique	300
BASF, Allemagne	Ecoflex [®]	Acide adipique, acide téréphtalique, BDO	14 000
Eastmann, USA	East Bio [®]	Acide adipique, acide téréphtalique, BDO	15 000
Showa Denko, Japon	Bionolle [®]	AS, BDO, acide adipique	5 000
Mitsubishi Chemical, Japon	GS Pla [®]	Acide lactique, AS, BDO	3 000
Mitsubishi Gas Chemicals, Japon	Iupec [®]	Succinate, carbonate, BDO	
Nippon Shokubai, Japon	Lunare [®]	AS, acide adipique, éthylène glycol	
Ire Chemical, Corée	Enpol [®]	AS, BDO, acide adipique, acide téréphtalique	
SK Chemicals, Corée	Skygreen [®]	AS, BDO, acide adipique, éthylène glycol	

^aPBSA : poly(butylène succinate-*co*-butylène adipate)

4.2.1. Polymérisation par transestérification

La transestérification est une méthode qui est couramment utilisée pour la synthèse du poly(éthylène téréphtalate) (PET). En 1975, un brevet publié par Coquard et al. [67] fait état de la synthèse du PBS à partir du succinate de diéthyle et du BDO en présence d'acétate de zinc et de trioxyde d'antimoine comme catalyseurs. Ils ne donnent pas d'information sur la masse molaire du produit obtenu mais l'objectif était d'obtenir un matériau qui puisse être utilisé comme fils de suture.

Tserki et al. [68] ont synthétisé un PBS par polymérisation en masse entre le succinate de diméthyle et un léger excès (10 %mol.) de BDO en présence de tétrabutoxyde de titane

(IV) comme catalyseur (Figure 10). Montaudo et al. [69] ont réalisé le même genre d'étude avec les esters des acides sébacique et adipique.

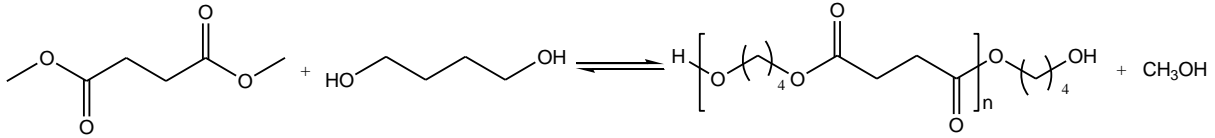


Figure 10 : Première étape de transestérification entre le BDO et le diméthylester de l'acide succinique.

Dans les deux études, les auteurs séparent la réaction en deux étapes : transestérification à 180°C sous flux d'azote où le méthanol est le sous-produit de réaction, suivie de la polycondensation sous vide entre 200 et 240°C. Par cette méthode, Tserki et al. [68] ont synthétisé un PBS avec une masse M_n égale à 59 500 g.mol⁻¹ et une masse M_w égale à 104 100 g.mol⁻¹.

4.2.2. Polymérisation par réaction directe entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol

La réaction entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol est sans doute le moyen le plus simple et le plus direct pour synthétiser le PBS. C'est également la méthode qui a été la plus étudiée au regard du nombre de brevets et d'articles publiés à ce sujet et sur la synthèse des copolymères du PBS.

Le protocole de synthèse utilisé est, dans l'ensemble, commun à toutes ces études. La polymérisation directe de ces deux monomères se déroule selon un procédé en deux étapes. La réaction commence par l'estérification à une température comprise entre 150 et 200°C, soit sous pression atmosphérique en présence d'un gaz inerte, soit sous vide léger. Cette étape est suivie par la polycondensation qui a lieu sous vide poussé et à des températures plus élevées (entre 220 et 240°C), qui correspond généralement à une transestérification où l'alcool est récupéré en tant que sous-produit de réaction [24].

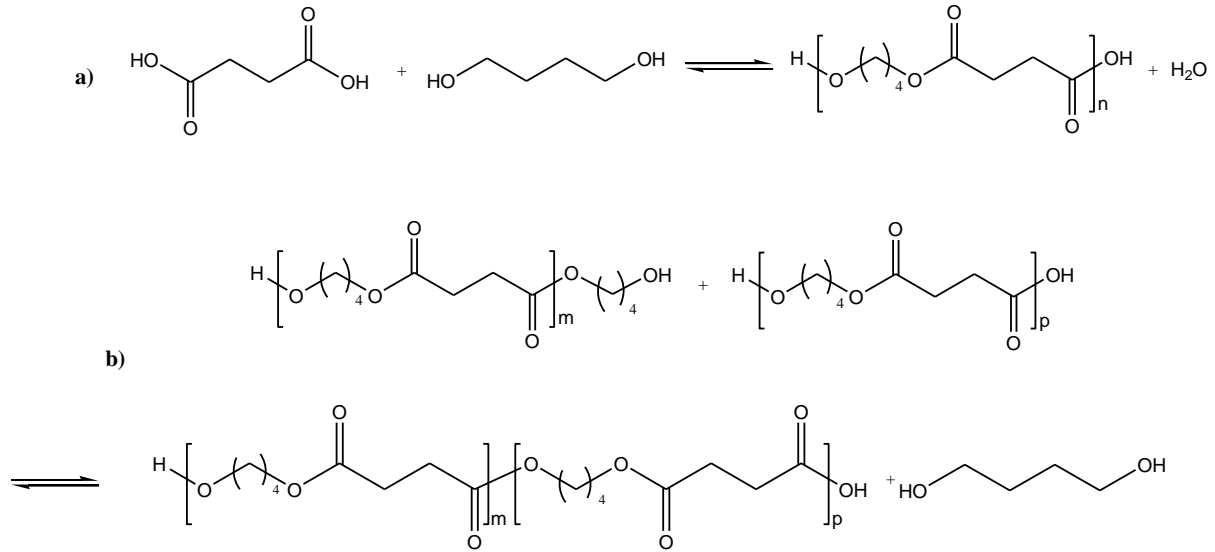


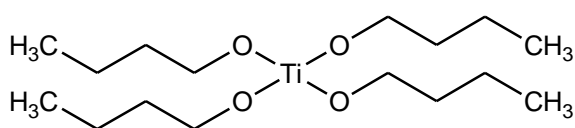
Figure 11 : Synthèse du PBS par réaction directe entre l'AS et le BDO par a) estérification puis par b) transestérification.

Les catalyseurs utilisés pour la synthèse du PBS sont en majorité à base de titane qui est un métal reconnu pour sa grande activité catalytique pour la synthèse des polyesters [70]. Ce sont le tétrabutoxyde de titane (IV) [71–73] et l'isopropoxyde de titane (IV) [74–76] qui sont les plus couramment utilisés.

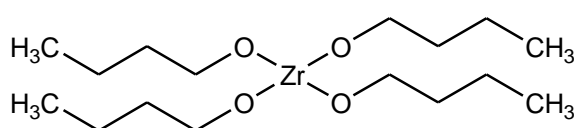
La stratégie adoptée par Han et al. [75] est assez particulière puisqu'elle consiste à faire réagir entre eux des prépolymères fonctionnalisés en bouts de chaîne, soit acide soit hydroxyle. Ceci leur a permis d'atteindre des masses molaires M_n élevées de l'ordre de $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Lim et al. [77] ont préparé des nanocomposites de PBS via un procédé de polymérisation *in situ* en présence d'isobutoxyde de titane (IV) comme catalyseur et de nanoparticules de silice. Mitsubishi Chemicals a breveté l'utilisation d'un mélange de différents catalyseurs [78] et de catalyseurs à base de germanium [79] qui jusqu'ici n'ont été que très peu étudiés, notamment pour la synthèse du poly(éthylène succinate) [80].

Récemment, des triflates de scandium ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$ et $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$) ont été utilisés pour synthétiser des PBS en masse à des températures relativement basses (entre 35 et 160°C) comparées à celles employées habituellement [81,82]. Une masse M_n de $20\,900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été atteinte au bout de 10h de réaction à 160°C , alors que des valeurs comprises entre $5\,000$ et $12\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été atteintes à 35°C pour des temps de réaction supérieurs à 50h entre l'acide 2-méthylsuccinique et le BDO. En contrepartie de ces faibles valeurs de masse molaire, ces catalyseurs peuvent être facilement récupérés par dissolution dans le chloroforme suivie d'une précipitation dans l'eau.

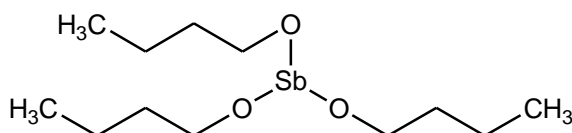
Jacquel et al. [70] ont comparé l'efficacité de plusieurs catalyseurs (Figure 12) alcoxymétalliques (Ti, Zr, Sn, Hf et Bi) et des oxydes de métal (Ge et Sb) sur l'étape de transestérification lors de la synthèse du PBS. Parmi les catalyseurs alcoxymétalliques, celui à base de titane est de loin le plus efficace mais en revanche il semble être à l'origine d'une dégradation et d'un jaunissement plus prononcés du produit final. Les auteurs suggèrent donc que des catalyseurs à base de germanium ou de zirconium pourraient être de bons substituts pour la synthèse du PBS.



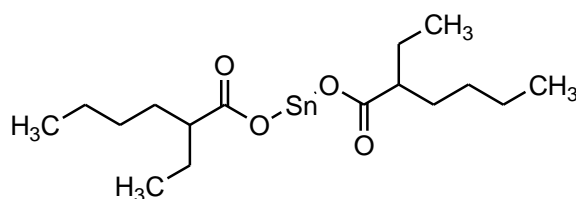
Tétrabutoxyde de titane (IV)



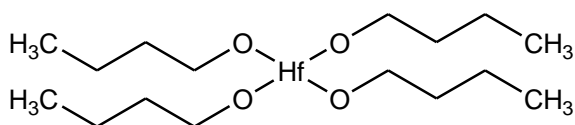
Tétrabutoxyde de zirconium (IV)



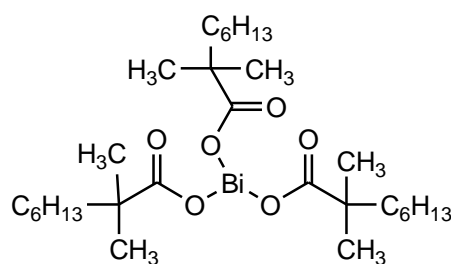
Tributoxyde d'antimoine (III)



2-éthylhexanoate d'étain (II)



Tétrabutoxyde d'hafnium (IV)



Trinéodécanoate de bismuth (III)

Figure 12 : Catalyseurs alcoxymétalliques utilisés pour la synthèse du PBS [70].

Bien que de nombreuses études aient été publiées sur la synthèse du PBS et de ses copolymères, peu d'entre elles s'intéressent au suivi cinétique de la réaction. Park et al. [83] ont réussi à modéliser la formation d'oligomères de PBS pour des températures comprises entre 170 et 190°C en présence ou non d'un catalyseur à base d'oxydes d'étain (oxyde de monobutylétain et oxyde de di-n-butylétain). La réaction non catalysée suivait très bien le

modèle proposé par Flory pour l'estérification alors qu'un modèle plus complexe a dû être développé pour la réaction catalysée.

Bikiaris et Achilias [71,73] ont modélisé séparément les étapes d'estérification et de polycondensation pour la formation d'oligomères de poly(éthylène succinate) (PES), poly(propylène succinate) (PPS) et de PBS en présence de tétrabutoxyde de titane. Pour leurs deux modèles, ils ont travaillé avec un excès de 10 et 20 % molaire en diol, respectivement pour l'estérification et la polycondensation. Les bonnes corrélations obtenues entre leur modèle et leurs données expérimentales leur ont permis de remonter aux constantes de cinétique de formation de ces trois polymères. Contrairement à l'étape de polycondensation, où la réaction d'estérification était majoritaire comparée à la transestérification, la modélisation de l'estérification a montré que la longueur du motif diol n'avait pas d'influence sur la cinétique de réaction. En effet, les constantes de vitesse de polycondensation suivaient l'ordre : PES > PPS > PBS.

De leur côté, Hu et al. [84] ont également modélisé la polyesterification entre le BDO et l'AS (ratio molaire BDO/AS = 1,5) mais en tenant compte des effets de réactions secondaires comme la transestérification et la formation de tétrahydrofurane. Leurs résultats ont montré que la réaction de transestérification ne devrait pas être négligée lors de l'étape supposée de polyesterification. Ceci peut être expliqué par le large excès de BDO employé. De plus, la compilation de leurs données expérimentales et de leur modèle théorique, les ont amenés à conclure que l'augmentation de la température et du ratio diol/diacide avaient tendance à augmenter la vitesse de réaction ainsi que la formation de THF.

Jusqu'ici, les méthodes de polymérisation présentées dans cette partie ont toutes lieu en masse. Cependant, des équipes de recherche se sont également intéressées à la synthèse du PBS en présence de solvants organiques et de différents complexes d'étain comme catalyseurs. Au bout de 72h de réaction, Ishii et al. [85] ont synthétisé un PBS avec des masses molaires M_n et M_w , respectivement égales à 117 000 et 277 000 g.mol⁻¹. La polymérisation était effectuée à reflux dans un mélange biphasique composé du polymère fondu et du solvant (décane) qui, en formant un mélange azéotrope avec l'eau, permettait d'éliminer aisément l'eau formée et ainsi de faire avancer la réaction.

Le diméthylbenzène a aussi été utilisé comme solvant pour la polymérisation du PBS et de ses copolymères [86]. Dans cette étude, le mélange azéotrope formé par l'eau et le solvant passait par un tamis moléculaire avant que le diméthylbenzène ne soit recyclé dans le milieu

réactionnel. Après une polymérisation d'une durée de 59h, le PBS synthétisé atteignait une masse molaire M_n de 31 600 g.mol⁻¹.

4.2.3. Polymérisation par couplage de chaînes

La polymérisation par couplage de chaînes est une autre méthode qui permet de produire des PBS de haute masse molaire. Comparée à la réaction directe des monomères décrite précédemment, cette méthode nécessite une étape de plus qui fait intervenir une molécule de couplage. Idéalement, cette molécule reliera deux prépolymères ou plus (pour les PBS ramifiés ou branchés) fonctionnalisés en bouts de chaîne par des fonctions acide ou hydroxyle.

Bien qu'elle permette de produire des polymères de haute masse molaire, cette méthode présente cependant quelques inconvénients. Tout d'abord, l'addition d'une molécule de couplage peut affecter la biosécurité (sécurité alimentaire par exemple) ainsi que la biodégradation du produit final. C'est pourquoi les PBS issus de cette méthode de synthèse ne peuvent trouver d'applications dans le domaine agroalimentaire [24]. Ensuite, ces procédés se déroulent sur des périodes de temps assez longues. En effet, l'étape de polycondensation entre le BDO et l'AS, décrite dans deux brevets [87,88], dure à peu près 10 h pour atteindre des masses M_n de l'ordre de 25 000 g.mol⁻¹. Par la suite, l'étape de couplage des prépolymères fonctionnalisés hydroxyles par l'hexaméthylène diisocyanate, qui dure entre 1 et 2h, permet d'obtenir un PBS avec une masse M_n d'environ 70 000 g.mol⁻¹ et une masse M_w pouvant aller jusqu'à 300 000 g.mol⁻¹.

Il existe d'autres types de molécules (Figure 13) qui ont également été investies comme les bisoxazolidines [89] pour le couplage des prépolymères fonctionnalisés acides et le carbonate de diphenyle [90,91], les cyclosilazanes [92], les biscaprolactamates [93] qui réagiront avec les prépolymères fonctionnalisés hydroxyles.

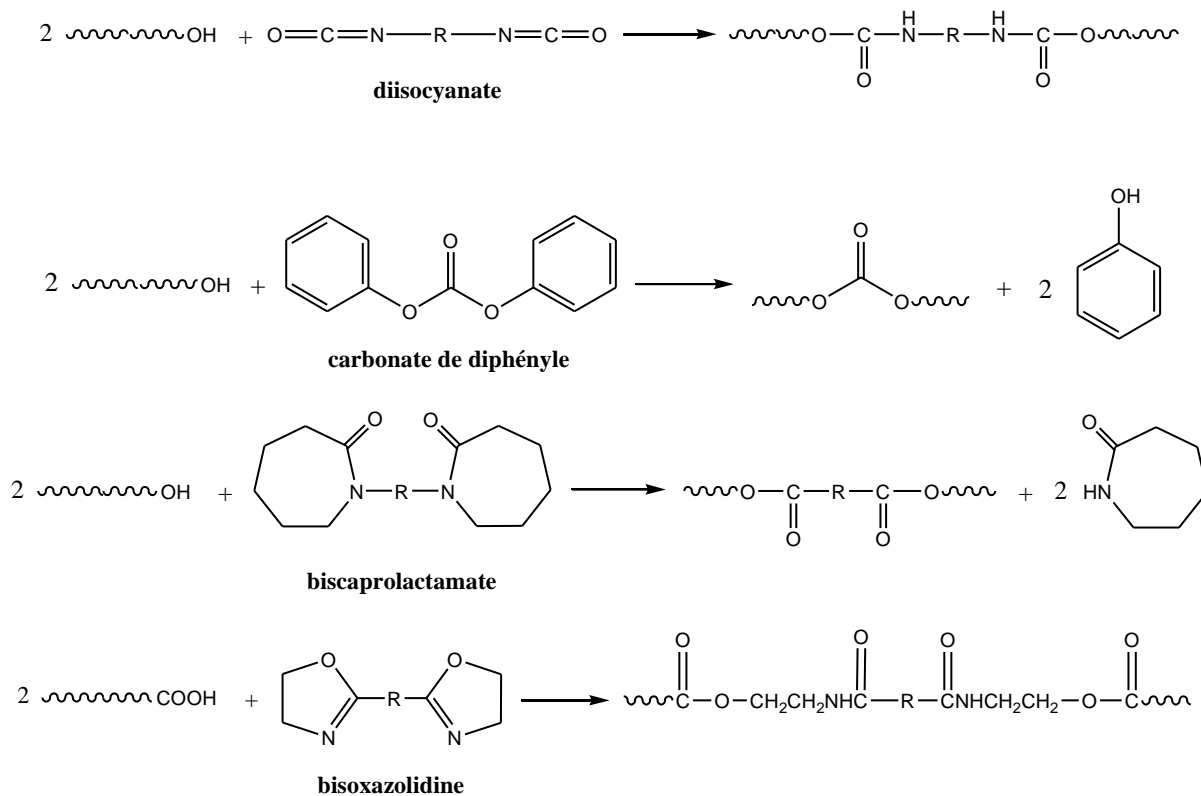


Figure 13 : Molécules bifonctionnelles utilisées pour le couplage de chaînes de PBS.

4.2.4. Synthèse du PBS par voie enzymatique

La synthèse du PBS et de ses copolymères catalysée par des lipases permet de travailler dans des conditions plus douces que les méthodes décrites précédemment et évite également la présence de métaux, issus des catalyseurs, dans le produit final.

En 1995, Linko et al. [94,95] ont rapporté la synthèse du poly(butylène sébacate) à partir du BDO et de l'acide sébacique et de ses dérivés. Les réactions se déroulaient sous vide à 37°C en solution dans l'éther de diphényle et en présence d'une lipase *Mucor Miehei* comme catalyseur. Après 7 jours de réaction, une masse molaire M_w de 42 050 g.mol⁻¹ a été atteinte à partir de l'acide sébacique et une masse M_w égale à 46 600 g.mol⁻¹ à partir de l'un de ses dérivés.

Après 24 h de réaction, Azim et al. [96] ont produit des PBS de faible masse molaire par réaction directe entre le succinate de diéthyle et le BDO. Dans un premier temps, une masse M_n de 7 000 g.mol⁻¹ a été obtenue en travaillant sous vide à 90°C dans l'éther de diphényle et en présence d'une lipase *Candida Antarctica*. La précipitation du polymère a provoqué l'arrêt de la réaction, ce qui explique l'obtention de ces faibles masses molaires. En augmentant la

température à 95°C au bout de 21 h de réaction une masse M_w de 38 000 g.mol⁻¹ et un indice de polydispersité de 1,39 ont été atteints après un temps final de 50 h.

En adoptant une stratégie différente, Sugihara et al. [97] ont obtenu un PBS de M_w égale à 130 000 g.mol⁻¹ à partir du BDO et du succinate de diméthyle via la formation d'un oligomère cyclique de butylène succinate (Figure 14). En comparaison, la polycondensation directe de ces deux monomères a produit un PBS de M_w égale à 43 000.g.mol⁻¹. Cependant, comme pour les autres synthèses réalisées par voie enzymatique, les temps de réaction étaient assez longs. La formation de l'oligomère cyclique suivie de la polymérisation par ouverture de cycle, en présence de la lipase *Candida Antarctica* dans le toluène, duraient en tout 72 h.

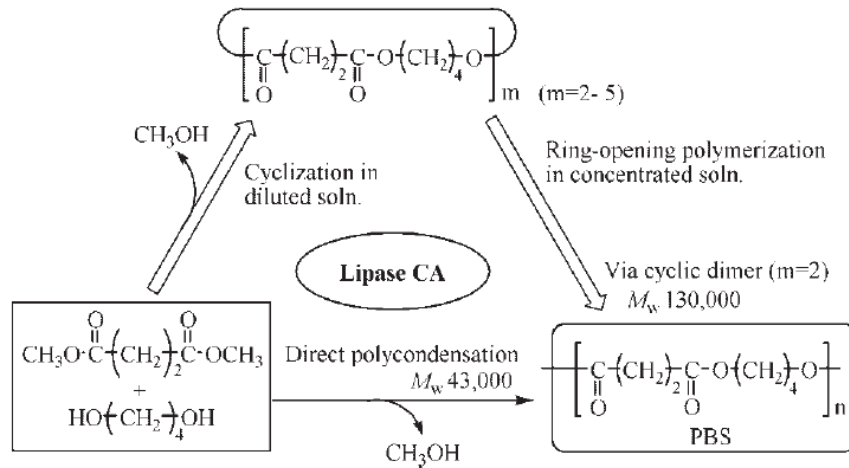


Figure 14 : Schématisation des deux voies adoptées par Sugihara et al. [97] pour la synthèse du PBS par voie enzymatique.

4.3. Propriétés thermiques du PBS et de ses copolymères

Le PBS est un polyester semi-cristallin dont la structure cristalline est du type monoclinique avec les paramètres de maille suivants : $a = 0,523$ nm ; $b = 0,908$ nm ; $c = 1,079$ nm et $\beta = 123,87^\circ$ [98]. D'une manière générale, sa température de transition vitreuse T_g est située aux alentours de -35°C et sa température de fusion T_f peut-être comprise entre 112 et 116°C . Les premières études sur la cristallisation du PBS ont été entreprises par Miyata et Masuko [99]. L'analyse de leur échantillon par DRX a montré que l'apparition d'une cristallisation froide avant le pic fusion était indépendante du polymorphisme. De plus, la vitesse de cristallisation du PBS est si rapide que la vitesse de refroidissement de l'état fondu devrait être supérieure à $150^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour obtenir un échantillon totalement amorphe. Yoo et Im [100] ont étudié l'influence de la température de cristallisation isotherme T_c sur la fusion du PBS. Pour des T_c comprises entre 80 et 100°C , deux endothermes principaux, séparés par

un pic exothermique, ont été identifiés lors de la fusion des échantillons. Ce phénomène était d'autant plus marqué que le temps d'isotherme était augmenté. Le premier endotherme a été attribué à la fusion de lamelles instables formées lors de la cristallisation à partir du fondu, tandis que le second serait lié à la fusion de cristaux formés lors de la montée en température. Ceci signifie qu'une réorganisation ou une formation de cristaux plus stables a eu lieu lors du chauffage de l'échantillon. Un comportement similaire a été observé pour trois PBS de haute masse molaire M_w ($1,1 \cdot 10^5$; $1,8 \cdot 10^5$ et $2,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹) [101]. La température T_c de ces échantillons diminuait grandement avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement ($V_{refr.}$ de 0,2 à 50°C.min⁻¹). De plus, et contrairement à ce qui a pu être observé lors de la fusion, un seul pic de cristallisation a été détecté, ce qui suggère qu'une seule morphologie cristalline et qu'une distribution étroite de la taille des cristaux se forment lors du refroidissement. En observant la zone de fusion des échantillons, refroidis dans des conditions anisothermes, les auteurs ont suggéré que la formation de cristaux instables était plus importante avec l'augmentation de $V_{refr.}$. Cette même augmentation tend également à diminuer l'aire du premier pic endothermique (basse température) observé lors de la fusion du PBS, alors que celle du second pic (haute température) augmente. Pour une vitesse $V_{refr.}$ supérieure à 5°C.min⁻¹ le premier pic endothermique disparaît pour laisser place à un pic exothermique. Ce comportement a été attribué au fait qu'il existe une compétition entre les phénomènes exothermique (réorganisation et/ou recristallisation) et endothermique lors de la fusion du PBS. Enfin, il a été noté que la réorganisation (pic de cristallisation froide) des macromolécules de plus faibles masses se faisait plus facilement que celle des plus hautes masses. La vitesse de recristallisation du PBS augmente donc avec la diminution de la masse molaire. La fusion de la même série d'échantillons a été étudiée après une cristallisation isotherme à différentes températures (de 70 à 97,5°C) [102]. Dans ce cas, un troisième pic, d'une faible intensité, est apparu à une température plus basse que ceux mentionnés précédemment. De plus, un épaulement apparaît sur la première moitié du pic final lorsque l'échantillon a cristallisé aux températures les plus basses. Ce pic était également visible sur certains échantillons refroidis en condition anisotherme [101] mais les auteurs ne donnent pas d'explications précises sur cet événement thermique. Il est à noter que cet épaulement n'apparaît pas pour l'échantillon de plus haute masse molaire ($2,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹).

La DSC modulée en température (MDSC) a également été employée pour décrire le comportement complexe du PBS lors de sa fusion. En effet, cette technique permet de séparer les événements exothermiques comme la cristallisation froide des phénomènes endothermiques comme la fusion réversible. Qiu et al. [103] ont tout d'abord pu confirmer que le double endotherme, séparé par un exotherme, observé lors de la fusion du PBS est bien

dû à un phénomène de fusion-recristallisation-fusion. De plus, Wang et al. [104] ont observé qu'une compétition entre les phénomènes exothermique et endothermique a bien lieu lors de la cristallisation froide du polymère (Figure 15). Selon ces mêmes auteurs, l'épaulement qui apparaît sur la première moitié du pic final de fusion est lié à la fusion de cristaux formés lors du refroidissement de l'échantillon. Il s'agirait donc d'une population de cristaux plus stables que ceux qui fondent (T_{m4}) avant le pic de cristallisation froide. Il est intéressant de préciser qu'un signal de fusion réversible est détecté tout au long de la fusion du PBS, ce qui suggère donc qu'une forme de réorganisation des macromolécules a lieu pendant tout le processus de fusion.

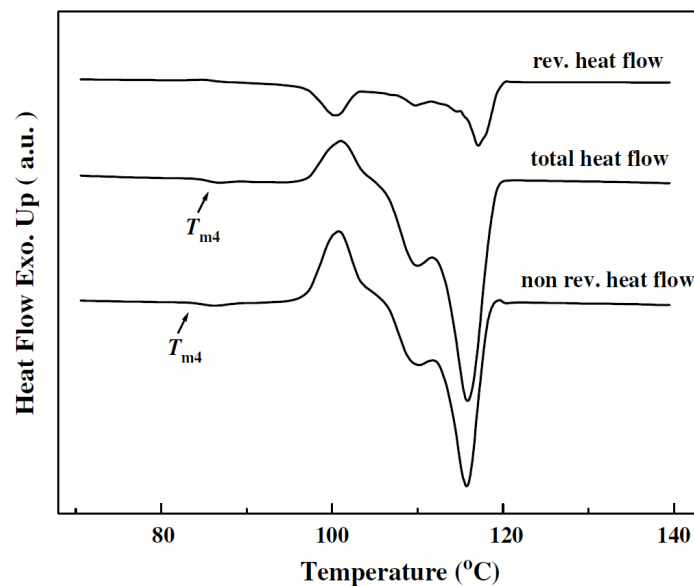


Figure 15 : Thermogrammes de MDSC pour le PBS cristallisé en isotherme à 85°C [104].

Ce phénomène de réorganisation a été confirmé par Papageorgiou et Bikiaris [105]. En effet, deux exothermes, liés à une recristallisation, ont été détectés sur le signal non réversible, ce qui a eu pour effet d'intensifier le signal de la fusion réversible. Ces deux phénomènes sont probablement liés à une fusion partielle et une perfection des cristaux existants, avant leur fusion définitive. Comme le mentionnent les auteurs, la faible masse molaire de leur échantillon ($M_n = 6\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pourrait être à l'origine de ces endothermes multiples.

Habituellement, la copolymérisation aléatoire du PBS a pour conséquence d'abaisser le point de fusion et le degré de cristallinité du copolymère. Lorsqu'un taux d'unités éthylène succinate (ES) compris entre 0 et 53 % est incorporé au copolymère P(BS-co-ES) la T_f chute de 117 à 47°C [80]. Au-delà de 53 %, cette valeur augmente jusqu'à atteindre la température de fusion du PES (104°C). De la même manière, des analyses en DRX ont montré que le taux de cristallinité atteignait un minimum (18,3 %) pour un taux de 53 % en ES. En revanche, la

T_g du copolymère n'a cessé d'augmenter de -35°C (T_g du PBS) à -4°C (T_g du PES) lorsque le taux en ES était compris entre 0 et 100 %. Ce comportement est en accord avec l'équation de Fox qui définit la T_g d'un copolymère aléatoire ainsi :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (20)$$

où w_1 et w_2 sont les fractions massiques des comonomères et T_{g1} et T_{g2} sont les températures de transition vitreuse des homopolymères respectifs.

Des résultats assez similaires ont été obtenus par Cao et al. [106]. Les mêmes auteurs ont également synthétisé des copolymères de PBS en incorporant une unité diéthylène glycol succinate (DEGS). L'augmentation en unités DEGS tend à diminuer la T_f et le degré de cristallinité du copolymère, jusqu'à ce que celui-ci devienne totalement amorphe pour un taux égal à 78 %. Malgré une structure chimique proche de l'unité butylène succinate, la présence d'une liaison éther dans le motif DEGS limite puis empêche la cristallisation des macromolécules. Afin d'améliorer les propriétés thermiques du P(BS-co-ES), Deng et al. [107] y ont incorporé un troisième motif éthylène téréphtalate. Le copolymère P(BS-co-ES-co-ET) a été synthétisé à partir des prépolymères de chaque unité respective. Pour des taux de motifs ET compris entre 0 et 30 % la T_f et l'enthalpie de fusion diminuent jusqu'à l'obtention d'un polymère amorphe. Au-delà de ce pourcentage, ces deux valeurs augmentent : pour un taux en unité ET égal à 60 %, la T_f est égale à 136°C , tandis que l'enthalpie de fusion ΔH_f est égale à $17,5 \text{ J.g}^{-1}$. Les auteurs ont constaté que pour tous les taux de motifs ET introduits, l'enthalpie ΔH_f était toujours inférieure à celle du P(BS-co-ES), contrairement à la T_g qui n'a cessé d'augmenter avec la l'augmentation du taux de motifs ET. L'évolution de la température de fusion du poly(butylène succinate téréphtalate) (PBST) a également montré un minimum ($\sim 75^\circ\text{C}$) pour un taux en acide téréphtalique (AT) égal à 30 % [108]. Là encore, l'introduction de l'AT a fait chuter l'enthalpie ΔH_f ($\sim 15 \text{ J.g}^{-1}$) du copolymère comparée à celle du PBS ($\sim 80 \text{ J.g}^{-1}$), suggérant donc que la croissance des cristaux est perturbée par la présence du motif téréphtalate.

Un comportement assez proche de celui du PBS a été observé lors de la fusion du poly(butylène succinate-co-propylène succinate) (P(BS-co-PS)) [109]. En effet, suite à une cristallisation isotherme, les copolymères présentaient plusieurs endothermes liés à un perfectionnement des cristaux, comme cela a déjà été suggéré pour le PBS ou le PPS. De plus, la vitesse de cristallisation des copolyesters avec un taux élevé en unités PS est plus lente que celle des échantillons avec un taux élevé en unités BS. Des essais en DRX ont également

montré que, jusqu'à un taux en unités PS égal à 60 %, les cristaux du copolymère étaient uniquement formés par les unités BS. A l'inverse, pour un taux en unités PS égal à 88,5 %, les cristaux étaient exclusivement formés par ce dernier. Des résultats similaires ont été obtenus par Xu et al. [110,111], suggérant donc que seule une très faible fraction d'unités PS est incorporée à la phase cristalline du copolymère. La présence du motif PS dans la phase amorphe a pour conséquence d'abaisser la cristallinité du P(BS-*co*-PS) comparée à celle du PBS.

Un minimum pour la T_f du poly(butylène succinate-*co*-butylène adipate) (P(BS-*co*-BA)) a été observé pour un taux d'unités succinates égal à 25 % [112], tandis que le taux de cristallinité le plus bas a été mesuré pour le copolymère composé à 50/50 d'unités BS et BA. Lors de la deuxième montée en température en DSC, les échantillons contenant 25 et 50 % d'unités BS étaient totalement amorphes. Ceci est principalement lié à l'étape précédente de refroidissement qui a été effectuée à une vitesse trop élevée ($40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). En revanche, plusieurs endothermes ont été détectés sur ces mêmes échantillons refroidis dans les mêmes conditions, lorsqu'ils ont été analysés dix jours après, pendant lesquels la cristallisation a eu lieu. Tserki et al. [113] ont observé les minimums de T_f et de ΔH_f pour un taux d'unités succinates à peu près égal à 40 %. Ces diminutions sont dues au fait que les segments BS et BA agissent comme des impuretés au sein des chaînes macromoléculaires du copolymère. Cela a pour effet de diminuer la taille des cristaux formés ainsi que le taux de cristallinité comparés à ceux des homopolymères respectifs, tandis que la diminution de la T_g avec l'augmentation en unités BA est attribuée aux quatre groupements méthylènes du motif adipate, qui agit comme un segment plus souple. Dans une autre étude [114], les mêmes auteurs ont synthétisé un P(BS-*co*-BA) (BS/BA : 80/20) de haute masse molaire par extension de chaînes en présence de diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI). La T_f et la ΔH_f diminuaient avec l'augmentation du taux de HMDI et du temps de réaction d'extension de chaînes. Il semblerait que ces diminutions soient liées à la présence de HMDI qui agit également comme une impureté. Bien qu'il s'agisse d'une réaction entre des entités bifonctionnelles, les auteurs ont attribué l'augmentation de la T_g à la formation de branchement et à la faible réticulation du système. Ceci est possible car les groupes isocyanates peuvent dimériser et trimériser entre eux pour former des cycles : urétidinedione, urétonéimine et isocyanurate. Enfin, il est intéressant de noter que, selon Xu et Guo [33], des P(BS-*co*-BA) avec des taux d'unités BA compris entre 5 et 15 % ont des taux de cristallinité plus élevés que le PBS. Ce phénomène pourrait être expliqué par une cocrystallisation des unités BA au sein du réseau cristallin formé par le PBS.

Park et al. [115,116] ont substitué, à hauteur de 5, 10 et 20 %, l'acide succinique par de l'acide 2-méthylsuccinique (AMS) dans le but d'étudier l'influence d'un groupement méthyle pendant sur la chaîne du PBS. L'introduction de ce comonomère a fait chuter la température de fusion d'un cristal de taille infinie T_{f0} du copolymère comparée à celle du PBS pur (140°C). Pour un taux d'AMS égal à 20 %, celle-ci a chuté de 30°C. De plus, des analyses réalisées en DRX ont montré que la phase cristalline était uniquement constituée des unités butylène succinate.

Comparé aux exemples cités précédemment, le poly(butylène succinate-co-butylène fumarate) (P(BS-co-BF)) fait figure d'exception [117]. En effet, pour des taux en unités BF compris entre 5 et 20 %, la température de fusion du copolymère ne varie pas ou très peu (entre 0,1 et 1,8°C) par rapport à celle du PBS. Bien que ces augmentations ne soient pas significatives, les auteurs ont attribué cette tendance à la rigidité de la double liaison, via le motif BF, introduite au sein du copolymère. En revanche, ils ont observé une diminution du taux de cristallinité.

Une étude plus récente sur le P(BS-co-BF) a montré que la température T_f du copolymère augmente de façon linéaire avec le taux en unités BF introduites : de 113,3°C pour le PBS à 138,6°C pour le poly(butylène fumarate) (PBF) [118]. De plus, l'enthalpie de fusion ΔH_f est constante aux alentours de 77 J.g⁻¹ pour l'ensemble des copolymères étudiés. Des analyses en DRX ont montré que le PBS, le PBF et les copolymères P(BS-co-BF) possèdent la même structure cristalline avec des paramètres de maille légèrement différents. Ces observations ont été attribuées au fait que les motifs succinate et fumarate adoptent la même conformation trans dans la maille cristalline. Ceci a pour conséquence d'inclure ces deux motifs dans la même maille cristalline, contrairement au copolyester poly(butylène succinate-co-butylène maléate) (P(BS-co-BM)) où le motif maléate, de par sa configuration cis, est exclu de la maille cristalline du PBS. Cette même étude a également montré que l'addition de PBF (de 0,5 à 4 %mass./PBS) au sein du PBS augmente la température T_c de ce dernier de 77,5 à 92°C. De plus, les vitesses de cristallisation et de nucléation du PBS sont également augmentées.

4.4. Propriétés mécaniques du PBS et de ses copolymères

Le PBS possède une bonne résistance en traction ainsi qu'aux chocs et à température ambiante c'est un polymère assez rigide et souple à la fois. Les valeurs caractéristiques mécaniques en traction du PBS dépendent de plusieurs facteurs : la masse molaire, le taux de cristallinité, les conditions de l'essai ainsi que la géométrie de l'échantillon. Ainsi, son

module d'Young E peut être compris entre 300 et 500 MPa, son allongement à la rupture ε_{max} entre 150 et 700 % et sa contrainte maximum admissible σ_{max} entre 35 et 60 MPa [24,106,109,119–121]. Tout comme ses propriétés thermiques, les propriétés mécaniques du PBS vont être largement influencées par l'introduction d'un comonomère. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente sur les propriétés thermiques du PBS, la copolymérisation de ce dernier a tendance à abaisser son taux de cristallinité. Une telle tendance s'accompagne généralement d'une diminution de la contrainte σ_{max} et de l'augmentation de l'allongement à la rupture. Par exemple, la contrainte au seuil d'écoulement du poly(butylène succinate-co-propylène succinate) chute jusqu'à se stabiliser à partir d'un taux en unités propylène succinate égal à 60 %mol. Le module d'Young de ce copolymère a également évolué de la même manière [109]. L'introduction d'unités éthylène succinate, jusqu'à hauteur de 50 %mol., abaisse également le module E du copolymère, tandis qu'au-delà celui-ci augmente. De plus, pour des taux en unités ES égaux à 50 et 80 %mol., l'allongement à la rupture dépasse 1000 % [106]. De même, l'introduction d'un groupement latéral méthyle sur la chaîne du PBS réduit le module d'élasticité du copolymère et augmente de façon considérable sa ténacité [116]. Enfin, la diminution du taux de cristallinité due à l'introduction d'un groupement aromatique, a engendré une diminution de la contrainte σ_{max} et du module E du copolymère P(butylène succinate-co-butylène téréphtalate) jusqu'à un taux en unités acide téréphtalique égal à 40 %. A l'inverse, ε_{max} a augmenté et la tendance de ces trois paramètres s'est inversée pour un pourcentage en unités AT plus élevé [108].

4.5. Transformation et applications du PBS

Le PBS peut être transformé sur les mêmes machines de transformation que celles employées pour les polyoléfines, à des températures comprises entre 160 et 200°C voire 230°C dans des conditions particulières. Cependant, la stabilité thermique du PBS dépend de plusieurs facteurs comme le taux d'humidité, le taux de fonctions acides terminales ou encore la structure moléculaire des chaînes de polymère. Après une exposition de 30 min à une température égale à 210°C, la viscosité en cisaillement du PBS diminue de moitié par rapport à sa valeur initiale [33]. C'est pourquoi l'introduction d'un comonomère comme l'acide téréphtalique peut être pratique pour améliorer la stabilité thermique du PBS aux hautes températures. En effet, une étude a montré que l'addition d'AT améliore significativement la tenue thermique du PBS [122]. La cohésion du PBS à l'état fondu peut être améliorée en employant soit un PBS de haute masse molaire soit un PBS branché. Cette dernière solution est privilégiée car la présence d'enchevêtrements autour des longues chaînes branchées permet une meilleure extension à l'état fondu. Ainsi, ce genre de grades pourra servir à la

fabrication de bouteilles soufflées, de plaques de mousses ou encore de mousses hautement expansées [123]. Le PBS est également soluble dans plusieurs solvants comme le chloroforme, le dichlorométhane, le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol ou encore le *o*-chlorobenzène. Ces propriétés permettent de fabriquer des mats non tissés de fibres très fines par filage électrique (electrospinning) de solutions de PBS. Le PBS et ses copolymères ont été et sont employés dans le domaine de l'emballage dans les fast-food, comme bouteilles, sacs de supermarché, pour les produits hygiéniques jetables, comme films pour le paillage agricole, sacs pour le compost etc [123–125]. Les oligomères du PBS peuvent également servir comme bloc dans la synthèse des élastomères polyuréthanes [126].

4.6. Biodégradation du PBS

Le PBS et ses copolymères peuvent se dégrader en eau et CO₂ à partir d'enzymes et de microorganismes naturels. Il existe plusieurs méthodes de dégradation du PBS : par hydrolyse, par voie enzymatique et dans des milieux comme le sol, le compost ou encore les boues activées. En revanche, la vitesse de biodégradation du PBS et de ses copolymères va être influencée par la structure chimique du polymère, la structure à l'échelle microscopique (taux de cristallinité, épaisseur des lamelles cristallines), la forme de l'objet et les conditions de dégradation.

Selon Li et al. [127] la dégradation du PBS en solution saline a lieu selon un clivage aléatoire des chaînes par hydrolyse des fonctions esters, dans un processus autocatalysé par la formation de bouts de chaînes acides carboxyliques. Cette hydrolyse sera largement influencée par la morphologie et la cristallinité du PBS. La dégradation se fait plus rapidement dans la phase amorphe car les molécules d'eau peuvent y diffuser plus facilement que dans la phase cristalline. De plus, en comparant des échantillons de même cristallinité, Cho et al. [128] ont montré que la dégradation se faisait plus rapidement pour un échantillon refroidi en isotherme à 60°C comparé à un échantillon refroidi par trempe. Ceci est dû à une densité de fibrilles moins élevée pour ce premier. L'introduction d'un comonomère abaisse le taux de cristallinité du PBS et devrait donc le rendre plus sensible à l'hydrolyse. Or l'introduction d'acide adipique a retardé la dégradation du P(BS-*co*-BA) en raison du caractère plus hydrophobe du copolyester par rapport au PBS [129]. A partir d'une série de différents poly(propylène alcanedicarboxyalate)s, Bikiaris et al. [130] ont montré que la dégradation hydrolytique de ces polyesters est beaucoup plus rapide en présence d'enzymes. Par exemple, la perte de masse sans enzyme du poly(propylène subérate) était inférieure à 1 % après 24h, alors qu'en présence d'enzymes la dégradation était quasiment complète au bout de 36h. Selon Taniguchi et al. [131] la dégradation enzymatique du PBS n'est pas uniquement

liée au taux de cristallinité X_c mais également à l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe. En effet, pour un taux X_c quasiment identique, un film de PBS se dégrade plus rapidement qu'une fibre. En revanche, la dégradation enzymatique n'est pas influencée par la masse molaire du PBS, ce qui signifie que les lipases employées attaquent les chaînes polymères de façon aléatoire [24].

Kasuya et al. [132] fournissent un tableau comparatif de la biodégradation, en eaux douce et salée, de plusieurs polyesters aliphatiques (PHA, PCL, PES, PBS, PBA et PEA) et, parmi ces différents polymères, le PBS est celui qui se dégrade le plus lentement. Naturellement, dans le sol, il existe entre 0,2 et 6 % de bactéries, par rapport à l'ensemble des colonies existantes, qui peuvent dégrader le PBS. Parmi celles-ci le genre *Roseateles* montre une grande activité de dégradation [133]. Ishii et al. [134] ont isolé une souche naturelle de champignon (*Aspergillus fumigatus*) qui, dans le sol, a dégradé un film de PBS (100 μm d'épaisseur) qui, après trente jours, a perdu 80 % de sa masse initiale. L'analyse des résidus a révélé que la masse M_w est restée quasiment identique à celle de l'échantillon de départ. Cette observation ainsi que celles réalisées en microscopie électronique montrent que la dégradation a débuté à la surface du matériau.

La dégradation du PBS et de ses copolymères par des boues activées est plus rapide que dans le sol. La biodégradation du PBS dans un tel milieu est influencée par la masse M_w et la structure chimique du PBS. Après douze semaines, un PBS d'une viscosité intrinsèque $[\eta]$ égale à 1,05 $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ aura perdu 80 % de sa masse initiale alors qu'un PBS d'une $[\eta]$ égale à 1,79 $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ en aura perdu 16 %. S'agissant du copolymère P(BS-co-BA), celui-ci se dégrade plus rapidement que le PBS du fait d'une diminution du taux de cristallinité. La biodégradation du copolyester P(BS-co-BT) (BT à 10 et 15 %mol.) devient quasiment insignifiante après quelques semaines (entre 4 et 6). Cette observation indique que les groupements aromatiques limitent la biodégradation du polymère comparé aux groupements aliphatiques [24].

Enfin, la biodégradation du PBS dépend de la forme et de la taille des échantillons étudiés. Les échantillons sous forme de poudre (surface spécifique $A = 1\,134\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) sont ceux qui se dégradent le plus rapidement, suivis par les films ($A = 400\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) puis par les granulés ($A = 16\ \text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) [135]. En revanche, cette différence n'est plus apparente pour des échantillons de P(BS-co-BA), sous forme de film et de poudre, après une vingtaine de jours en compost. Ceci est dû au fait que l'échantillon sous forme de film est rapidement fragmenté en petits morceaux, ce qui augmente sa surface de contact [136].

5. CONCLUSIONS

La première partie de cette étude bibliographique nous a tout d'abord permis de nous rendre compte des nombreuses ressources disponibles pour la production de polymères biodégradables. Parmi cette classe de matériaux, les polymères synthétiques sont sûrement ceux qui présentent le plus d'intérêt pour le remplacement des polyoléfines. Bien que la majeure partie de ces polymères soit encore issue des ressources fossiles, de nombreuses études sont également menées sur l'exploitation des agroressources. De plus, il est également possible de les mélanger à des polymères d'origine naturelle comme l'amidon, pour la production de matériaux d'emballage par exemple.

La suite de ce chapitre était entièrement consacrée au poly(butylène succinate) depuis ses origines jusqu'à sa biodégradation, en passant par ses différentes méthodes de synthèse, ses propriétés physico-chimiques et le potentiel de ses applications. Comme la plupart des polyesters biodégradables, celui-ci est principalement issu de ressources fossiles mais de nombreux moyens sont développés pour qu'il puisse être entièrement biosourcé, notamment au travers de l'acide succinique qui, au-delà d'être un des monomères du PBS, est une molécule plateforme dont les applications touchent de nombreux domaines. Cependant, bien que de nombreuses recherches menées en laboratoire s'intéressent à la synthèse directe entre l'AS et le BDO, l'industrie inclut souvent des molécules peu respectueuses de l'environnement comme des isocyanates pour atteindre des masses molaires très élevées. Nous avons également vu que les propriétés thermiques du PBS sont souvent associées à des phénomènes assez complexes, notamment lors de la fusion. Ce dernier point est principalement lié à l'hétérogénéité de la taille des cristaux formés lors du refroidissement à partir de l'état fondu. Or la cristallinité d'un polymère semi-cristallin peut avoir des conséquences significatives sur ses propriétés mécaniques. Pour ce dernier point, l'introduction d'un comonomère au sein du PBS tend à assouplir le matériau : diminution du module d'Young et augmentation de l'allongement à la rupture. D'une manière générale, cette veille bibliographique nous montre que malgré l'intérêt porté sur le PBS, certaines de ses propriétés ont été peu explorées (rhéologie, en solution...) ou restent encore inexplicables (propriétés thermiques). C'est à partir de ce constat que nous avons tenté de répondre à cette problématique comme nous allons le montrer dans ce qui suit.

CHAPITRE II :

CINETIQUE DE POLYMERISATION DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE ET INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE SUR SES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

1. INTRODUCTION	57
2. SYNTHÈSE DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE.....	59
2.1. Généralités sur les polymérisations par étapes	59
2.2. Etablissement du protocole de synthèse	65
2.3. Caractérisation des réactifs et du produit de réaction.....	67
2.4. Techniques expérimentales du suivi de la réaction	70
2.5. Conclusions	83
3. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU PBS	84
3.1. Balayage en déformation	84
3.2. Balayage en fréquence.....	86
3.3. Conclusions	105
4. PROPRIETES THERMIQUES DU PBS	106
4.1. Cristallisation du PBS à partir de l'état fondu.....	107
4.2. Zone de fusion du PBS	110
4.3. La température de transition vitreuse	122
4.4. Conclusions	125
5. DETERMINATION DES PARAMETRES DE MARK-HOUWINK-SAKURADA DU PBS.....	126
5.1. Rappels théoriques sur la viscosité en solution diluée	126
5.2. Estimation des paramètres de MHS	127
6. ETUDE THEORIQUE DU MECANISME D'ESTERIFICATION ENTRE L'ACIDE SUCCINIQUE ET LE BUTANE-1,4-DIOL	132
6.1. Introduction	132
6.2. La réaction non catalysée	134
6.3. La réaction autocatalysée par le monomère acide	136
6.4. Conclusions	142
7. CONCLUSIONS ET SYNTHÈSE DES RESULTATS.....	143

1. INTRODUCTION

Le premier objectif de ce chapitre est le contrôle de la cinétique de polymérisation du PBS linéaire de haute masse molaire. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique sur le PBS, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'obtenir un PBS linéaire ayant une masse molaire élevée par polycondensation entre l'AS et le BDO. Cependant, aucune d'entre elles ne mentionne le suivi cinétique de cette synthèse. A l'inverse, quelques articles ont proposé des modèles cinétiques de polymérisation du PBS mais ces études sont limitées par les faibles masses molaires obtenues en fin de réaction, ceci étant lié au large excès d'un des deux monomères introduits dans le milieu réactionnel. Nous avons donc décidé de réaliser une étude sur la cinétique de polycondensation entre l'AS et le BDO en faisant varier plusieurs paramètres comme le ratio de monomères, le taux de catalyseur et la température de réaction, ceci afin de remonter aux constantes de vitesse de polymérisation.

Par la suite, nous avons mené une étude sur l'influence de la masse molaire du PBS linéaire sur ses propriétés physico-chimiques, à savoir les propriétés rhéologiques à l'état fondu, thermiques et en solution diluée. En effet, jusqu'ici l'étude des propriétés rhéologiques du PBS, pur ou sous forme de composite, est souvent limitée à des échantillons commerciaux de haute masse molaire. Ainsi, nous avons voulu mettre en avant l'influence des enchevêtrements sur les propriétés viscoélastiques du PBS fondu. Effectivement, pour les polyméristes, il est bien connu que l'apparition d'enchevêtrements au sein d'un polymère change radicalement ses propriétés de résistance à l'écoulement.

Nous avons également constaté que de nombreuses études ont été menées pour décrire le comportement du PBS lors de sa fusion. La majeure partie d'entre elles ont été réalisées sur des échantillons de faible masse molaire alors que quelques-unes s'intéressent à des PBS de haute masse molaire. Notre objectif est donc d'observer l'évolution complexe de ce comportement sur une gamme complète partant des faibles jusqu'aux hautes masses molaires, ceci par des analyses en DSC « classique » et par un outil plus récent, la DSC modulée en température. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des autres transitions thermiques qui apparaissent au sein d'un polymère comme la transition vitreuse et la cristallisation.

La troisième partie de ce chapitre sera consacrée à la mesure des paramètres de la relation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PBS en solution dans le chloroforme. En effet, cette relation permet d'estimer la masse molaire d'un polymère en solution à partir de la mesure de sa viscosité intrinsèque, ce qui peut être utile pour suivre l'avancement de la

synthèse ou de la dégradation d'un polymère. De plus, il n'existe, à l'heure actuelle, aucune information sur les paramètres liés à la relation de MHS pour le PBS. Ainsi, nous verrons comment nous avons pu les déterminer à partir d'essais réalisés en SEC-Triple Détection.

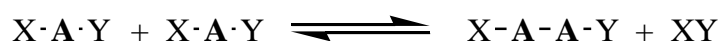
Enfin, nous finirons ce chapitre par une étude qui a été entreprise lors de la dernière année de cette thèse et au cours de laquelle nous nous sommes intéressés à la modélisation de la réaction entre l'AS et le BDO par un outil de chimie quantique. L'objectif principal de cette partie sera la retranscription des différentes étapes du mécanisme d'estérification de Fischer-Speier sur les deux monomères du PBS.

2. SYNTHÈSE DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE) LINEAIRE

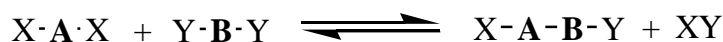
Dans ce premier chapitre, nous allons aborder le contrôle et le suivi cinétique de la synthèse du PBS linéaire. Nous ferons tout d'abord un bref rappel sur les polymérisations par étapes avant de nous intéresser à l'établissement du protocole de synthèse. Enfin, nous verrons comment certains paramètres comme le ratio de monomères ($r = [OH]_0/[COOH]_0$), le taux de catalyseur (τ_{TBT}) ou encore la température influencent l'avancement de la réaction. Ces résultats seront d'abord présentés par le suivi de la masse molaire en fonction du temps puis nous remonterons aux constantes de vitesse de réaction à partir du titrage des fonctions acides.

2.1. Généralités sur les polymérisations par étapes

D'une manière générale, les polymérisations par étapes permettent de synthétiser des polymères dont les unités répétitives sont liées entre elles par des groupements fonctionnels comme des liaisons amide, ester, uréthane, sulfure, carbonate etc. Ce genre de polymérisation se déroule habituellement entre deux groupes fonctionnels différents comme, par exemple, entre une fonction acide carboxylique et une fonction alcool ou encore entre une fonction alcool et une fonction isocyanate. Pour conduire à un polymère, les réactions doivent être appliquées à des molécules de valence $\nu \geq 2$ et deux familles de monomères remplissent ces conditions. La première est celle des monomères dans lesquels les deux fonctions réactives X et Y sont portées par la même molécule. C'est le cas, par exemple, des amino-acides ou des hydroxy-acides. La polymérisation entre de telles entités peut être schématisée par :



L'autre famille est celle des monomères portant un seul type de fonctions réactives X-A-X et Y-B-Y. La réaction entre ces entités ramène au cas précédent :



puis,



Ici **A-B** peut être considéré comme l'unité répétitive formée [137]. L'illustration donnée ici concerne les réactions équilibrées qui nécessitent l'élimination d'un produit secondaire (H₂O, HCl...) au fur et à mesure de la réaction pour que l'équilibre soit déplacé vers la

formation du polymère. C'est le cas des amidifications et des estérifications. Mais il existe également des exemples de réactions non équilibrées comme celles menant à la formation des fonctions uréthanes, pour lesquelles aucun produit secondaire n'est formé.

Il est plus difficile de synthétiser des polymères de masses molaires élevées que des petites molécules par polymérisation par étapes car celles-ci ne sont atteintes que lorsque les taux de conversions p sont également élevés ($> 98-99\%$). De plus, le rapport stœchiométrique r entre les groupes fonctionnels est également un facteur qui influence largement la masse molaire du polymère. En effet, le degré de polymérisation moyen en nombre \bar{X}_n est défini par :

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (21)$$

De plus, les taux de conversion élevés ne peuvent être atteints que sous certaines conditions : un bon déplacement de l'équilibre de réaction, l'absence de cyclisation et autres réactions secondaires. On peut donner deux exemples pour illustrer l'équation (21) et ainsi montrer l'influence des deux paramètres p et r . Dans le cas où il y a une différence de 0,1 et 1 % molaire dans la stœchiométrie (soit des rapports r égaux à 1000/1001 et 100/101 respectivement), à 100 % de conversion les valeurs pour \bar{X}_n sont égales à 2001 et 201 respectivement. \bar{X}_n diminue à 96 et 66 pour une conversion p égale à 99 %, et à 49 et 40 pour une conversion p égale à 98 %.

D'un point de vue terminologique, seules les polymérisations par étapes menant à la formation d'un sous-produit devraient être qualifiées de polycondensation. Dans le cas où aucun produit secondaire n'est formé on parlera alors de polyaddition. La synthèse du PBS rentre dans le cadre de la polycondensation puisqu'il s'agit d'une réaction entre l'acide succinique (diacide) et le butane-1,4-diol (diol) où l'eau est formée en tant que produit secondaire. L'équation générale de la réaction peut s'écrire de cette manière :

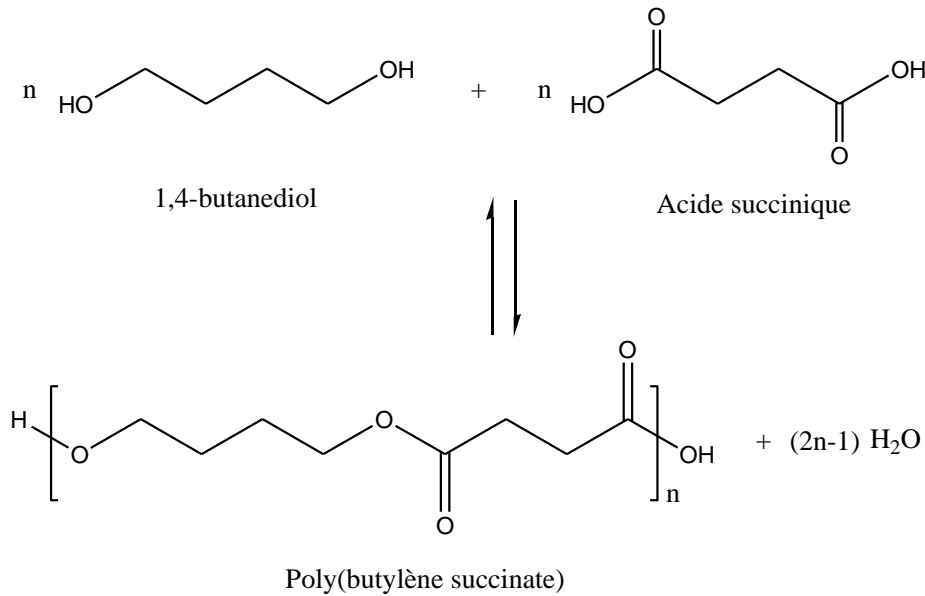


Figure 16 : Equation générale de la synthèse du poly(butylène succinate)

Plus précisément, il s'agit d'une polyestérification qui est une réaction équilibrée, et le déplacement de l'équilibre réactionnel se fait simplement par élimination de l'eau formée au cours de la réaction par l'action de la chaleur et/ou en appliquant un vide dans le milieu réactionnel. Les travaux menés par Flory [66,138,139] ont montré que le mécanisme de la polyestérification pouvait être séparé en deux catégories : la réaction autocatalysée par les fonctions $-\text{COOH}$ du monomère diacide et la réaction en présence d'un catalyseur externe. Il existe également une troisième voie non-catalysée mais qui peut-être considérée comme négligeable et qui ne sera pas abordée ici.

2.1.1. La réaction autocatalysée

Le mécanisme que l'on retrouve le plus fréquemment pour la réaction autocatalysée est celui de Fischer-Speier et qui est initié par la protonation du groupe carbonyle de la fonction carboxyle du monomère acide par un proton d'un second monomère acide (Figure 17).

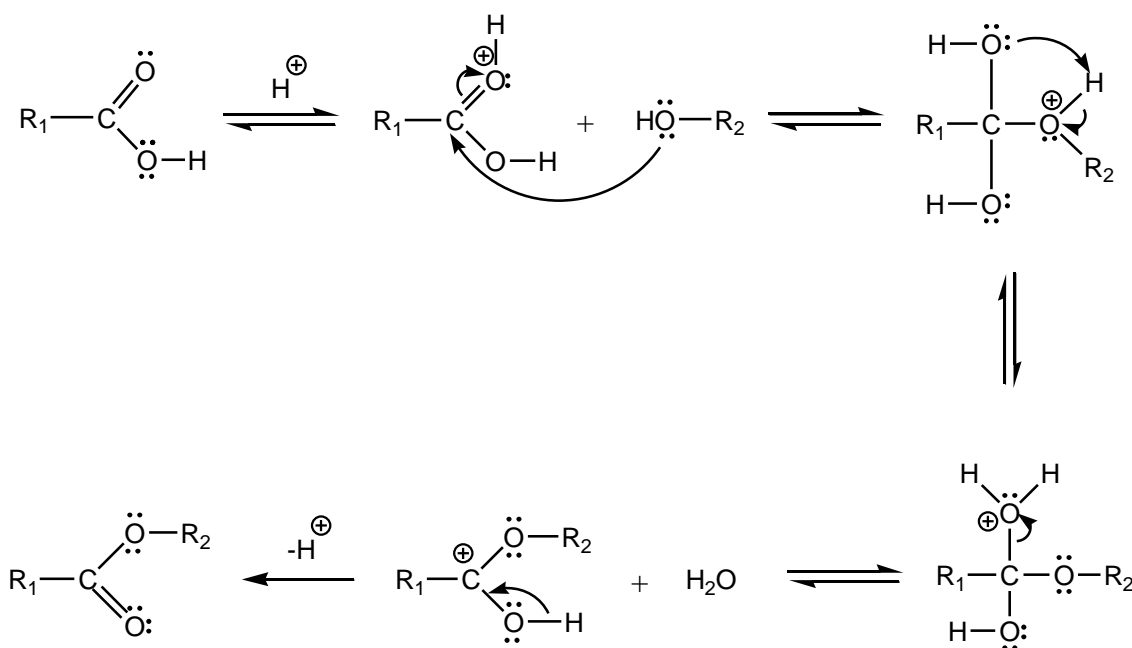


Figure 17 : Mécanisme d'une réaction d'estérification autocatalysée par le monomère acide.

La seconde étape est une addition nucléophile de l'oxygène de l'alcool sur le carbone du groupement carboxyle de l'acide protoné. Il y a ensuite un transfert du proton issu de l'alcool sur un des groupements hydroxyles (étape appelée prototropie). L'étape suivante, qui correspond au départ de l'eau, est cinétiquement déterminante. Et enfin, le mécanisme se termine par une déprotonation pour former la fonction ester.

2.1.2. La catalyse externe

En présence d'un catalyseur ajouté au milieu réactionnel, l'action auto-catalytique du monomère acide est souvent négligée. Les catalyseurs externes employés peuvent être des acides forts comme l'acide sulfurique ou l'acide paratoluènesulfonique et on retrouve alors le même mécanisme que celui présenté dans la Figure 17 (la protonation est initiée par un atome d'hydrogène du catalyseur acide et non plus par celui d'un second monomère acide).

De nombreux catalyseurs métalliques se sont également avérés être très efficaces pour la polyestérification. Il s'agit plus particulièrement de composés contenant des éléments issus des groupes IV, VB et VIIA du tableau périodique. Parmi ces composés, les tétraalkoxytitanes, et plus particulièrement le tétrabutoxyde de titane (TBT), sont les catalyseurs qui présentent la plus grande activité catalytique [140]. Bien qu'ils soient largement employés, le mécanisme d'estérification en présence de ce genre de catalyseurs est toujours discuté. Tout d'abord, le TBT peut-être considéré comme un acide de Lewis qui forme un complexe avec le groupement carboxyle du monomère acide par coordination entre

l'oxygène du carbonyle et le titane. La réaction avec un alcool a lieu via la formation d'un complexe intermédiaire (étape cinétiquement déterminante) qui, par la suite, se dissociera pour former l'ester d'une part et régénérer le catalyseur d'autre part [140,141] (Figure 18).

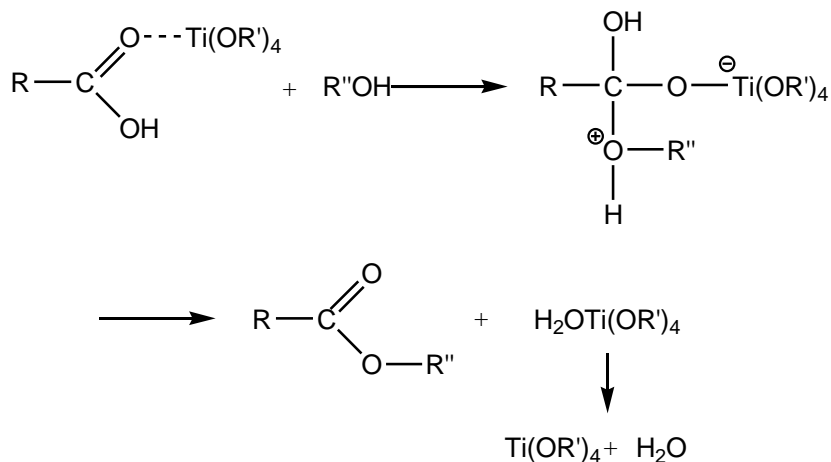


Figure 18 : Mécanisme d'estérification en présence de TBT considéré comme un acide de Lewis.

Un autre mécanisme [140,141] est basé sur la formation d'un complexe entre le TBT et le monomère alcool qui se comportera alors comme un acide de Brønsted (Figure 19).

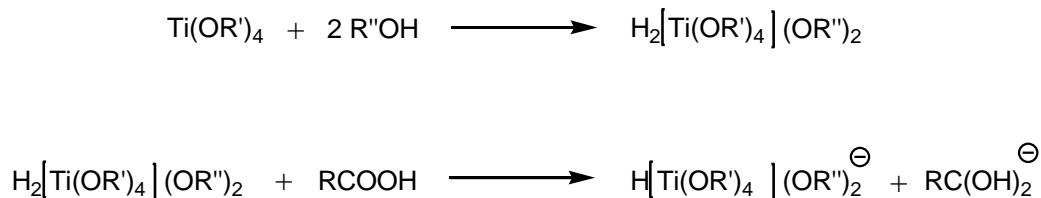


Figure 19 : Formation du complexe, considéré comme un acide de Brønsted, entre le TBT et deux monomères alcool, suivie de la protonation du monomère acide.

Comme on peut le voir sur la Figure 19, ce mécanisme passe également par une étape de protonation du monomère acide par ce complexe. La formation de la fonction ester peut donc être décrite par la Figure 17, l'étape cinétiquement déterminante étant l'attaque du monomère alcool sur l'acide protoné.

Plus récemment, Evtushenko et al. [141] ont proposé un mécanisme d'estérification entre un acide carboxylique et l'éthylène glycol (éthane-1,2-diol ; EG) en présence de TBT. Dès le départ de la réaction, leur mécanisme implique la formation d'un complexe entre les deux monomères et le catalyseur. La différence notable avec les deux mécanismes précédents tient au fait que les deux groupements hydroxyles de l'EG sont coordonnés au titane.

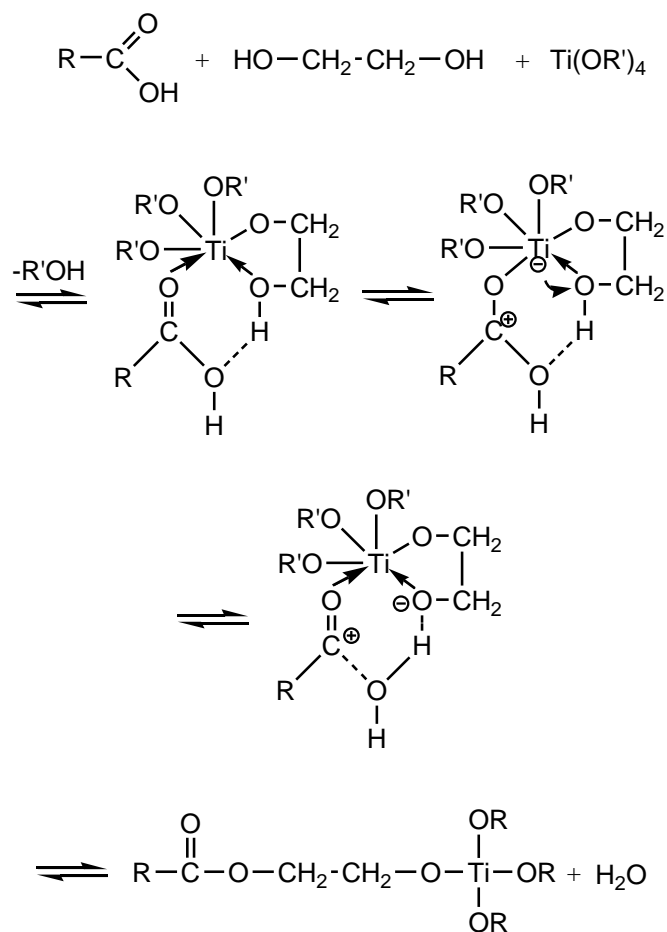


Figure 20 : Mécanisme d'estérification entre l'éthylène glycol et un acide carboxylique en présence de TBT [141].

Un inconvénient majeur du TBT est sa grande sensibilité à l'hydrolyse, ce qui aura pour effet de former des espèces oligomères par condensation. De plus, la concentration en eau requise pour hydrolyser ce catalyseur est très faible : moins de 0,5 ppm. Cependant, la désactivation possible de ce catalyseur lors d'une polycondensation est un sujet encore très discuté, puisqu'il semblerait que sa forme oligomère soit toujours catalytiquement active [142]. Fradet et Maréchal [140] ont également remarqué que l'activité catalytique du TBT dépendait de la composition du milieu réactionnel. Quand l'alcool est en excès, le catalyseur est plus stable car le titane est complexé par deux monomères alcools. A l'inverse, un excès d'acide aura tendance à former des espèces condensées qui auront une activité catalytique réduite.

2.2. Etablissement du protocole de synthèse

Le protocole de synthèse (voir partie expérimentale) a été premièrement inspiré de la littérature puis ajusté suite aux observations faites en termes de perte de réactifs et d'aspect du produit final qui seront décrites par la suite.

Dans un premier temps, la température est montée progressivement de 120 à 200°C pendant 1h sous flux d'azote et le système est maintenu à cette température pendant 1h, puis celui-ci est placé sous vide en diminuant progressivement la pression afin d'éviter l'ébullition du mélange. Cette étape sous vide est maintenue pendant 2h et la température est élevée à 220°C jusqu'à l'arrêt de la réaction.

Pour une température finale supérieure à 220°C le produit de réaction montrait des signes de dégradation. Et compte tenu de la température de réaction et de la volatilité probable du BDO ($T_{eb} = 230^{\circ}\text{C}$) et des oligomères formés en début de réaction, il était important d'évaluer la perte de ces espèces que ce soit lors de la première étape sous flux d'azote ou, par la suite, sous vide. La Figure 21 montre que les spectres IRTF des sous-produits contenus dans le Dean-Stark et le piège à vide, pour un ratio $r = 0,98$ et un taux de catalyseur $\tau_{TBT} = 0,1 \text{ \%mol/molAS}$, sont comparables à celui de l'eau permutée.

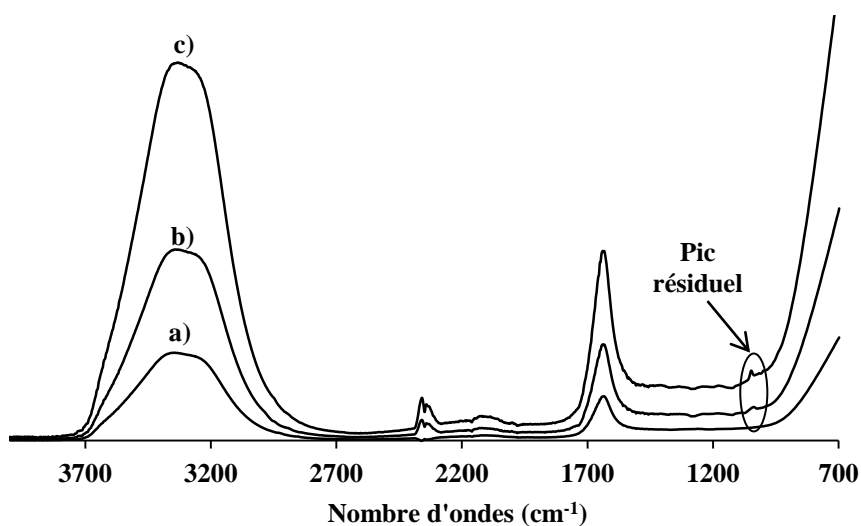


Figure 21 : Spectres IRTF de a) l'eau permutée et des sous-produits de réaction contenus b) dans le piège à vide et c) dans le Dean-Stark

On note simplement la présence d'un pic d'une très faible intensité à $1\,040 \text{ cm}^{-1}$. Le rapport entre l'absorbance de ce pic et celle du pic de référence situé à $3\,330 \text{ cm}^{-1}$ est plus élevé pour le spectre Dean-Stark (0,21) que pour le spectre piège (0,17). Le résidu est donc présent en

plus grande quantité dans le Dean-Stark. Le spectre IRTF d'un résidu sec présent dans le Dean-Stark, après évaporation de l'eau, est présenté dans la Figure 22.

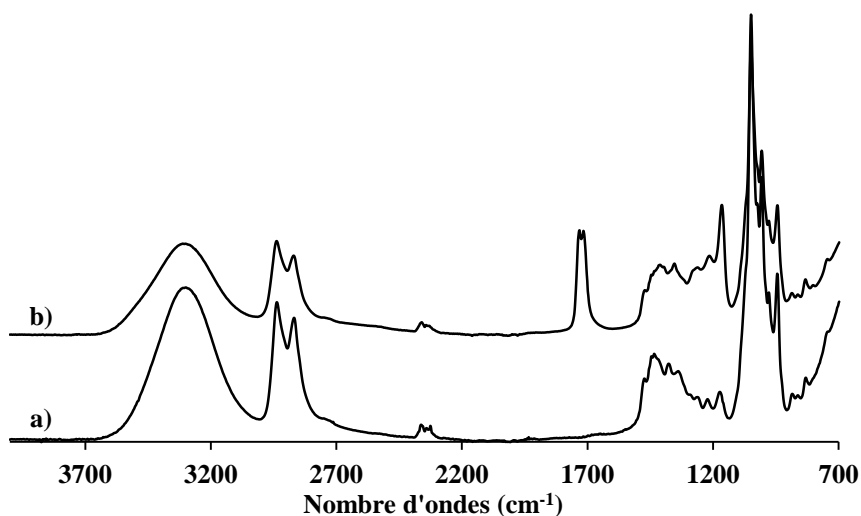


Figure 22 : Spectres IRTF a) du butane-1,4-diol et b) du résidu sec contenu dans le Dean-Stark après évaporation de l'eau.

Ce spectre IRTF montre que le résidu a une structure chimique proche de celle du butane-1,4-diol, avec la présence d'un double pic aux alentours de 1725 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation du groupement carbonyle de l'acide succinique d'une part et de la fonction ester formée d'autre part. De plus, plusieurs pics liés aux fonctions esters apparaissent également : un pic à 1165 cm^{-1} attribué à l'élongation asymétrique du groupement C-O-C ainsi qu'un massif aux alentours de 1400 cm^{-1} attribué à l'agitation de la fonction CH_2 , rattachée aux fonctions esters, du motif alcool. Le pic résiduel évoqué sur la Figure 21 situé à 1040 cm^{-1} apparaît comme le pic de plus grande intensité sur la Figure 22 et est attribué à l'élongation C-O du BDO.

L'analyse par RMN ^1H de ces mêmes sous-produits montre également que l'eau en est le composé majoritaire (Figure 23). Cependant, on observe également des pics de très faible intensité attribués à deux groupements méthylènes du BDO (3,6 ppm) et aux groupements méthylènes du THF (à 1,9 et 3,7 ppm) qui est issu de la déshydratation du BDO. Le pic situé à 1,6 ppm peut être attribué aux groupements méthylènes soit du BDO soit du motif alcool de l'ester formé. Enfin, un pic situé à 2,6 ppm a été attribué aux groupements méthylènes soit de l'AS soit du motif acide de l'ester formé.

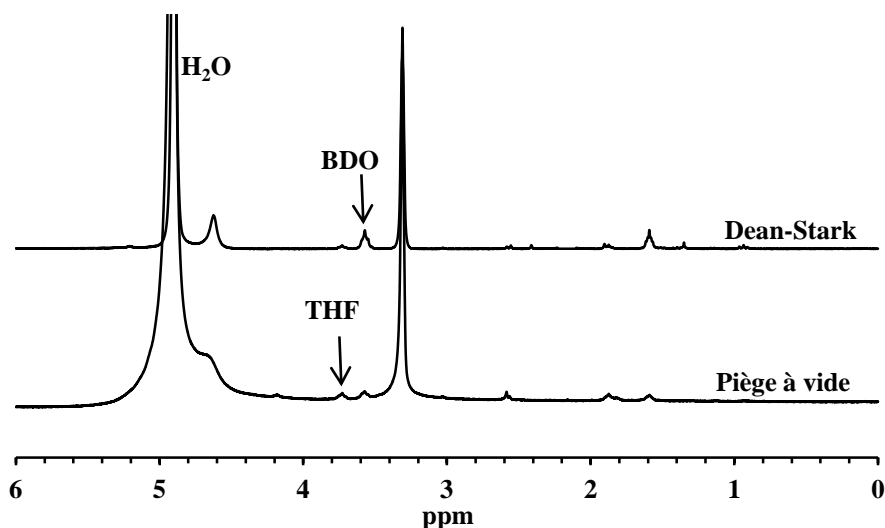


Figure 23 : Spectres RMN ^1H des sous-produits de réaction contenus dans le Dean-Stark et le piège à vide, dans le MeOD.

La surface des pics attribués au BDO et au THF nous a permis d'évaluer un rapport molaire entre ces produits résiduels et l'eau. Ainsi, le THF est présent à hauteur de 2 et 4 mmol/mol H_2O dans le Dean-Stark et le piège à vide, respectivement. Tandis que le BDO a été estimé à 9 et 4 mmol/mol H_2O dans le Dean-Stark et le piège à vide, respectivement.

Ces deux analyses laissent supposer que ces produits résiduels sont composés d'un mélange de BDO, de THF et de petites entités issues de la réaction entre les deux monomères. Toutefois, si l'on considère que ces pics résiduels ne sont liés qu'au BDO et à sa déshydratation sous forme de THF, les pertes en BDO, par rapport à la quantité initiale, s'élèveraient aux alentours de 4 % molaire. Comme nous l'avons mentionné plus haut, une simple déviation de 1 % molaire par rapport à la stœchiométrie ($r = 1$) peut réduire grandement le degré \overline{X}_n théorique attendu.

2.3. Caractérisation des réactifs et du produit de réaction

Le produit de réaction entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol a été analysé par IRTF et RMN ^1H afin de valider la structure chimique du PBS. L'échantillon analysé a été synthétisé dans les conditions suivantes : $r = 0,98$ et $\tau_{BT} = 0,2$ mmol/molAS. Il s'agit du produit de fin de réaction et sa masse molaire M_n est égale à 50 000 g.mol $^{-1}$. Les spectres des autres échantillons synthétisés sont identiques à ceux présentés ici.

2.3.1. Analyse par spectrométrie IRTF

La Figure 24 représente les spectres IRTF de l'acide succinique, du butane-1,4-diol et du produit de réaction, le PBS. Les attributions des principales bandes d'absorption de ces spectres sont regroupées dans le Tableau 3.

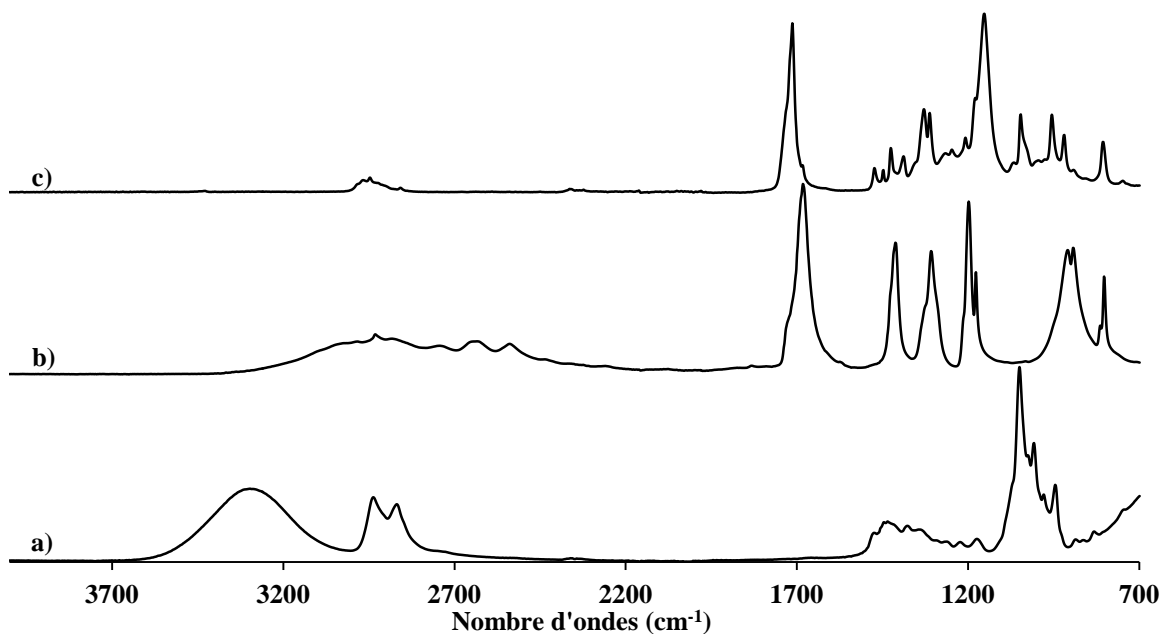


Figure 24 : Spectres IRTF des monomères a) butane-1,4-diol b) acide succinique et c) du PBS.

Tableau 3 : Attribution des spectres IRTF de a) l'acide succinique, b) du butane-1,4-diol et c) du PBS (él. : élongation, déf : déformation).

a)

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3 600-3 000	él. OH
2 938	déf. asym. CH ₂ -OH
2 868	déf. dym. CH ₂ -OH
1 376	déf. plan OH
1 049	él. C-O
944	torsion CH ₂ -OH

b)

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
2 930	él. CH ₂
2 750	él. OH
2 640	
2 540	él. C=O
1 680	
1 410	déf. CH ₂ CO
1 308	déf. OH
1 198	él. C-O
909-893	déf. hors du plan OH

c)

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3 000-2 800	él. CH ₂
1 712	él. C=O
1 473	déf. O-CH ₂
1 447	cis. CH ₂
1 424	déf. asym. CH ₂
1 388	déf. sym. CH ₂
1 152	él. asym. C-O-C
1 045	él. sym. C-O-C

Les différences observées entre ces trois spectres permettent de valider la formation de fonctions esters. On observe bien une disparition des pics attribués aux groupements hydroxyles des monomères (3 600-3 000 cm⁻¹ pour le BDO et 2 750, 2 640, 2 540 et 1 308 cm⁻¹ pour l'AS) ainsi que le décalage du pic attribué au groupement carbonyle du monomère acide (1 680 cm⁻¹ pour l'AS et 1 712 cm⁻¹ pour le PBS). On voit également apparaître un pic de grande intensité à 1 152 cm⁻¹ qui est typique des fonctions esters.

2.3.2. Analyse par RMN ¹H

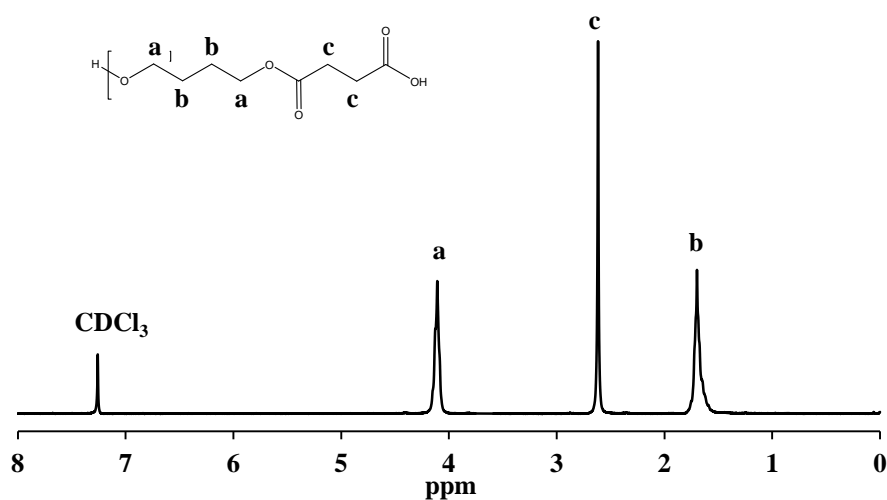


Figure 25 : Spectre RMN ¹H du PBS dans le CDCl₃.

Le spectre du PBS représenté dans la Figure 25 met bien en évidence les déplacements chimiques des groupements méthylènes associés aux unités acides ($\delta = 2,6$ ppm) et alcool ($\delta = 1,7$ et $4,1$ ppm) [143].

2.4. Techniques expérimentales du suivi de la réaction

Deux ratios de monomères différents ($r = [COOH]_0/[OH]_0 = 1$ et 0,98) et trois taux de catalyseur différents ($\tau_{TBT} = 1, 2$ et 4 mmol/molAS notés τ_{TBT1} , τ_{TBT2} et τ_{TBT4} , respectivement) ont été employés pour étudier la cinétique de polymérisation du PBS. Dans un premier temps, l'évolution de la masse molaire au cours du temps a été suivie par Chromatographie d'Exclusion Stérique (Steric Exclusion Chromatography, SEC, voir partie expérimentale). Puis un dosage des fonctions acides situées en bout de chaîne a également été réalisé afin de remonter aux constantes de vitesse de polymérisation du PBS. Ces deux analyses n'ont débuté qu'à partir de 90 min de réaction car en-deçà, les échantillons de trop faible masse molaire sont insolubles dans le chloroforme. Par la suite, des échantillons ont été prélevés toutes les 30 min lors de la réaction.

2.4.1. Suivi de la masse molaire par SEC

Les deux premiers exemples donnés sur la Figure 26 permettent d'évaluer l'influence du taux de catalyseur sur l'évolution de la masse molaire du PBS pour un ratio de monomères fixé.

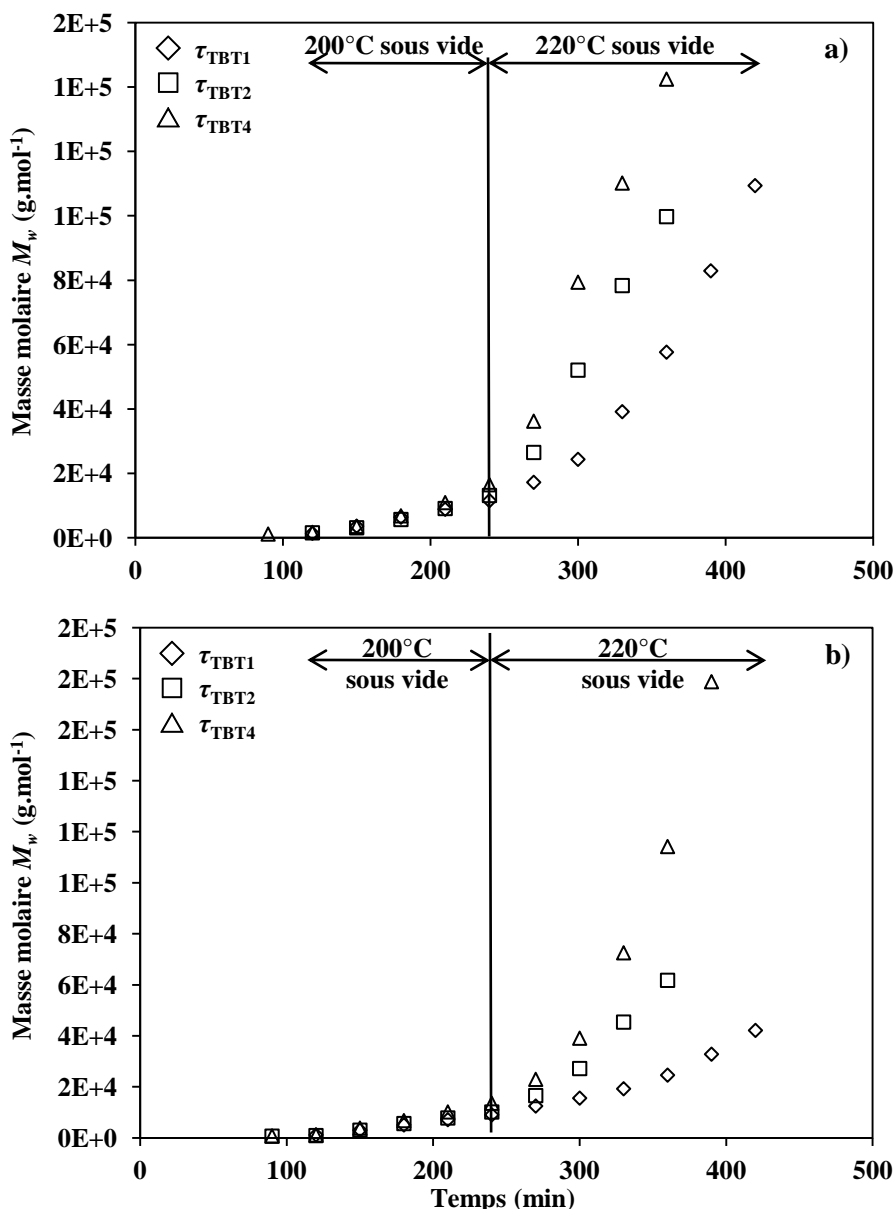


Figure 26 : Evolution de la masse molaire M_w en fonction du temps pour les ratios a) $r = 0,98$ et b) $r = 1$ et pour les trois taux de catalyseur différents.

D'une manière générale, on peut séparer la réaction en deux parties bien distinctes qui dépendent principalement de la température. Les masses molaires évoluent significativement de la même manière pour les deux ratios de monomères mis à part pour τ_{TBT1} lorsque r est égal à 1 où la différence de pente entre les deux parties de la réaction est beaucoup moins marquée. Pour les deux ratios r , on observe une évolution lente, et assez semblable pour les trois taux de catalyseur, de la masse molaire dans la partie où la température est égale à 200°C. Au bout de 120 min de réaction, la masse M_w est à peu près égale à 1 200 g.mol⁻¹ et à 240 min de réaction celle-ci est comprise entre 9 000 et 16 000 g.mol⁻¹. Par la suite, M_w évolue beaucoup plus rapidement lorsque la température est augmentée à 220°C. C'est

également à partir de ce moment que l'on observe une nette influence du taux de catalyseur puisque l'augmentation de ce dernier s'accompagne d'une évolution plus rapide de la masse molaire avec le temps.

De la même manière, les deux ratios de monomères ont été comparés pour un taux de catalyseur fixé (Figure 27).

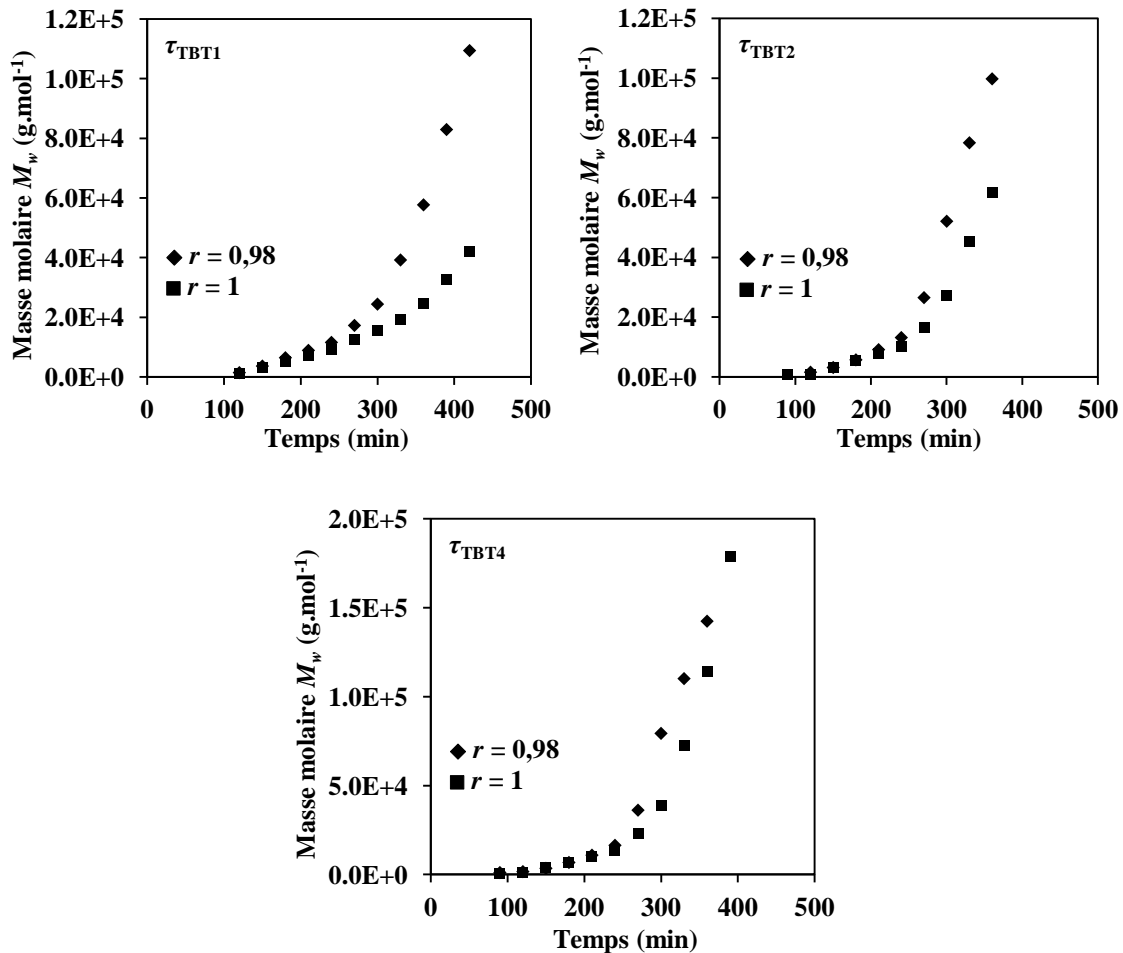


Figure 27 : Comparaison de l'évolution de la masse molaire M_w en fonction du temps entre les deux ratios de monomères pour un taux de catalyseur fixé.

Là encore, on observe des différences d'évolution de M_w en fonction du temps. Cette différence est surtout marquée pour les deux plus faibles taux de catalyseur τ_{TBT1} et τ_{TBT2} où la masse M_w évolue plus rapidement lorsque r est égal à 0,98, tandis qu'elle devient moins perceptible pour le taux de catalyseur τ_{TBT4} . Ces premières observations nous montrent clairement que l'augmentation de la valeur des paramètres température et taux de catalyseur augmentent de manière significative la masse molaire du PBS en fonction du temps de réaction. En revanche, l'augmentation du ratio r a l'effet inverse sur la masse molaire et tend

plutôt à la diminuer pour un temps donné. Nous verrons par la suite comment ce ratio r influence la cinétique de polymérisation du PBS à partir du dosage des fonctions acides.

Les masses molaires maximales atteintes sont de l'ordre de $180\,000\text{ g.mol}^{-1}$ pour M_w et de $64\,000\text{ g.mol}^{-1}$ pour M_n au bout de 6h30 de réaction, tandis que l'indice de polymolécularité I_p , qui augmente avec la masse molaire, en fin de réaction, était compris entre 2,2 et 2,8. Par comparaison, les données fournies dans la littérature nous ont montré que des masses molaires du même ordre de grandeur, voire plus élevées, ont également été atteintes par réaction directe entre l'AS et le BDO mais pour des temps plus longs. Ahn et al. [129] ont synthétisé un PBS linéaire de M_n égale à $77\,000\text{ g.mol}^{-1}$ au bout de 10 h tandis que Han et al. [75] ont réussi à obtenir une M_n de $58\,300\text{ g.mol}^{-1}$ après 9 h de réaction. Dans notre étude, nous nous sommes limités à ces résultats pour des raisons techniques. En effet, les viscosités très élevées atteintes en fin de réaction ne permettaient plus d'assurer une agitation homogène du milieu réactionnel. Ces fortes viscosités sont liées à l'apparition d'une seconde population de macromolécules de très haute masse molaire observée sur les chromatogrammes (Figure 28). Ce phénomène n'a été rencontré que pour les échantillons de M_w supérieure à environ $150\,000\text{ g.mol}^{-1}$.

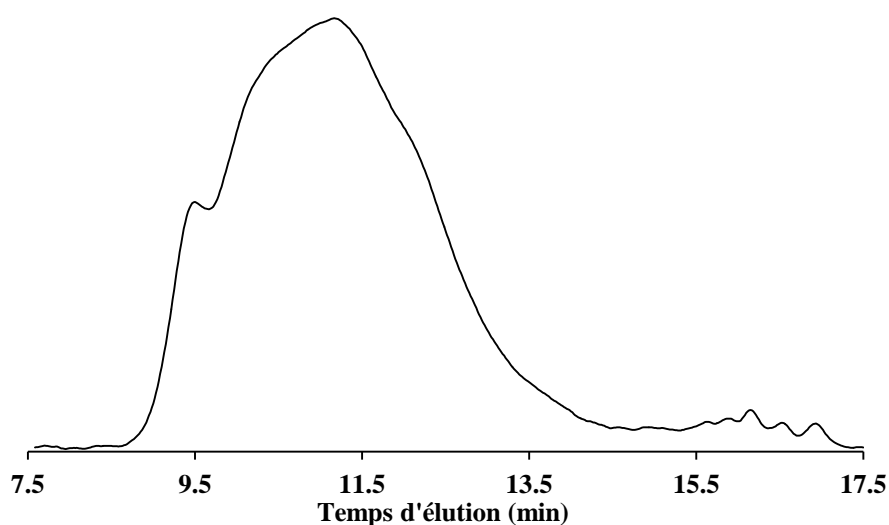


Figure 28 : Chromatogramme d'exclusion stérique en phase CHCl_3 d'un PBS linéaire ($r = 1$, τ_{TBT4}) de M_n et M_w égales à $63\,600$ et $178\,800\text{ g.mol}^{-1}$ respectivement. Réponse réfractométrique.

On a pu également observer la présence d'une population d'oligomères dont la proportion a été estimée entre 2 et 3 % à partir de la surface des chromatogrammes (Figure 29).

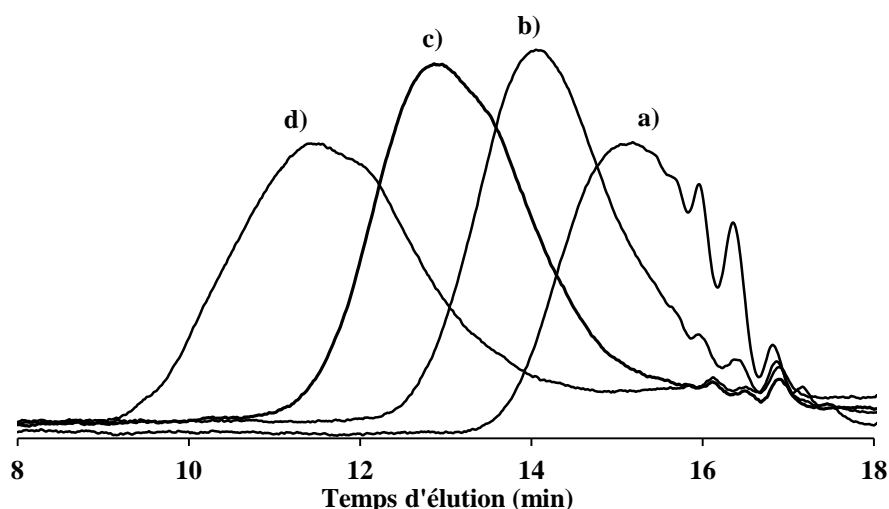


Figure 29 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 d'un suivi de réaction de PBS linéaire ($r = 0,98$, τ_{BT1}) à différents temps : a) 120 min ; b) 180 min ; c) 300 min ; d) 420 min. Réponses réfractométriques.

Comme on peut le voir sur la Figure 29, cette population d'oligomères se forme dès les premiers stades de la réaction et n'évolue plus à partir de 300 min de réaction (chromatogramme c)). Il semblerait donc que, après avoir été formés, ces oligomères ne participent plus à la réaction. Ces observations peuvent s'expliquer par la formation d'oligomères cycliques qui est un phénomène connu lors des polymérisations par étapes. Plusieurs travaux ont montré que la proportion en espèce cyclique pouvait atteindre des valeurs comprises entre 1 et 3 % dans le cas des polyestérifications et polyamidifications [144]. La majeure partie des oligomères cycliques se forment selon un procédé appelé *backbitting* qui, dans notre cas, correspondrait à l'attaque nucléophile intramoléculaire d'un groupement hydroxyle situé en bout de chaîne sur le groupement carbonyle d'une fonction ester.

2.4.2. Suivi cinétique par dosage des fonctions acides

La concentration en fonctions acides C_{COOH} a été déterminée par une méthode de titrage par une solution de KOH/méthanol ($C_{\text{KOH}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de phénolphtaléine comme indicateur coloré (voir partie expérimentale). La concentration C_{COOH} et l'avancement de la réaction des fonctions acides p_{COOH} ont été calculés selon les équations (22) et (23) :

$$C_{\text{COOH}} = \frac{C_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}}}{m_s} \quad (22)$$

$$p_{\text{COOH}} = \frac{(n_{0,\text{COOH}} - C_{\text{COOH}} m)}{n_{0,\text{COOH}}} \quad (23)$$

avec V_{KOH} le volume de la solution de KOH versé pour titrer l'échantillon de masse m_s , $n_{0,\text{COOH}}$ la quantité initiale en fonction acides dans le milieu réactionnel de masse m_0 . Le titrage n'ayant débuté qu'au bout de 90 min de réaction, nous avons supposé que la majeure partie de l'eau était déjà formée lors de la première partie de la réaction sous balayage d'azote. Cela nous a amenés à considérer que la masse m du milieu réactionnel était constante et définie par $m = m_0 - (18n_{\text{H}_2\text{O}})$ avec $n_{\text{H}_2\text{O}}$ la quantité théorique d'eau formée pendant la réaction.

2.4.2.1. Avancement de la synthèse du PBS

L'avancement de la réaction p_{COOH} en fonction du temps de réaction est représenté sur la Figure 30 pour les deux ratios de monomères et les trois taux de catalyseur.

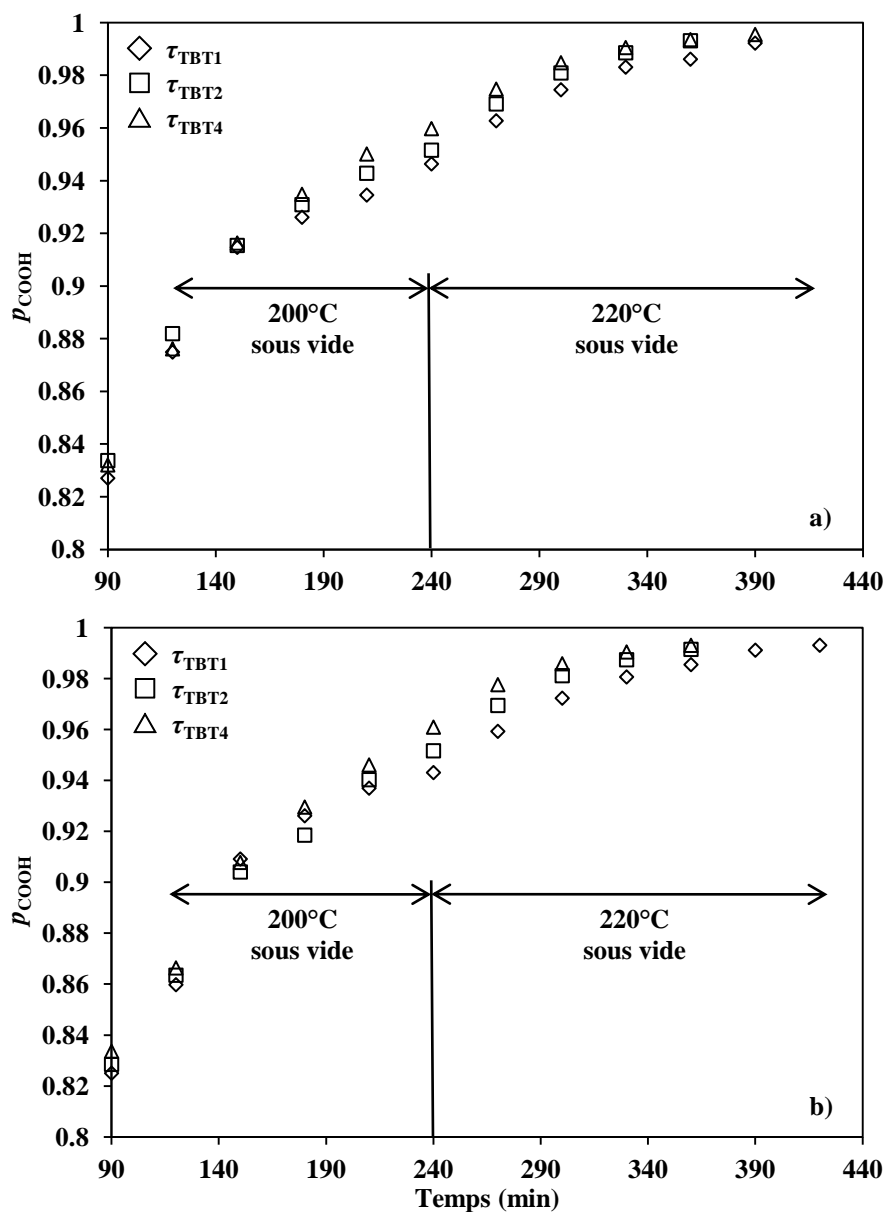


Figure 30 : Avancement de la réaction des groupements COOH en fonction du temps pour a) $r = 1$ et b) $r = 0,98$ aux trois taux de catalyseur différents. p_{COOH} a été calculé selon l'équation (23).

Les données représentées sur la Figure 30 correspondent aux 30 dernières minutes de la réaction sous balayage d'azote et à la période complète sous vide à 200 et 220°C. Toutes ces courbes débutent à un avancement $p_{\text{COOH}} \approx 0,83$, ce qui montre clairement que la majeure partie des fonctions acides a été consommée après 90 min de réaction. De plus, on observe bien l'influence du taux de catalyseur à partir de 200 min de réaction puisque p_{COOH} augmente avec l'augmentation de τ_{TBT} . En revanche, cette différence n'est plus observable pour les deux taux τ_{TBT2} et τ_{TBT4} quand $p_{\text{COOH}} > 0,99$.

2.4.2.2. Modélisation cinétique de la synthèse du PBS

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, lors d'une polyestérification, il est généralement admis que l'activité auto-catalytique des fonctions acides peut être négligée lorsque la réaction a lieu en présence d'un catalyseur. Mais nous avons également précisé que la sensibilité du TBT à l'hydrolyse pouvait diminuer son activité catalytique. Afin d'évaluer l'efficacité de ces deux mécanismes d'estérification, nous avons considéré deux modèles cinétiques pour l'étude de notre système : l'auto-catalyse par les fonctions acides et la catalyse externe. De plus, comme la cinétique d'une polymérisation par étapes est très sensible au ratio r , nous avons traité séparément la cinétique du mélange stœchiométrique et du mélange non stœchiométrique. Ces différents traitements seront réalisés sur la partie de la réaction sous vide à 200 et 220°C.

- *Premier cas : rapport stœchiométrique des groupements fonctionnels*

Les travaux de Flory [145] ont montré que la polyestérification auto-catalysée par le monomère acide est d'ordre 2 par rapport au monomère acide et d'ordre 1 par rapport au monomère alcool. Alors que dans le cas d'une catalyse externe, la réaction est d'ordre 1 pour chacun des deux monomères. Pour un équilibre stœchiométrique des groupements fonctionnels, l'équation cinétique d'une réaction auto-catalysée est définie par :

$$1/(1-p)^2 = 2[M]_0^2 kt + 1 \quad (24)$$

et celle d'une réaction en présence d'un catalyseur externe par :

$$1/(1-p) = [M]_0 k' t + 1 \quad (25)$$

où $[M]_0$ est la concentration initiale en fonctions acide ou hydroxyle et k et k' sont les constantes de vitesse de réaction pour la réaction auto-catalysée et celle en présence d'un catalyseur externe, respectivement. Dans le cas de l'équation (25) la concentration du catalyseur est une constante intégrée dans k' . Alors que l'équation (25) doit être employée avec précaution lorsque p est supérieur à 99 %, l'équation (24) n'est généralement valable que lorsque p est compris entre 80 et 93 %. En dehors de ces bornes, on observe une déviation de la linéarité de l'évolution des points expérimentaux, souvent pour des raisons liées à la variation de la constante diélectrique ou de la viscosité du milieu réactionnel [144]. Le degré d'avancement p est équivalent à p_{COOH} de l'équation (23) et l'évolution des deux relations (24) et (25) est représentée sur les Figure 31 et Figure 32.

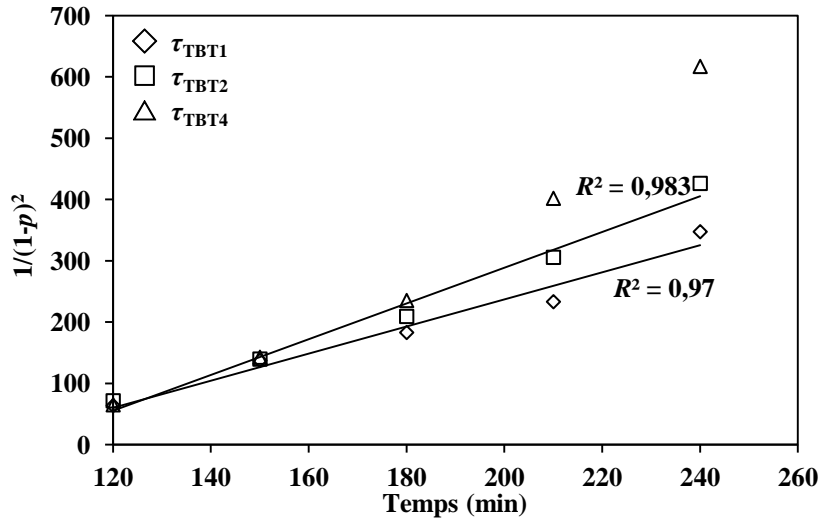


Figure 31 : Evolution de $1/(1-p)^2$ en fonction du temps pour le modèle auto-catalysé à 200°C en utilisant l'équation (24) pour $r = 1$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.

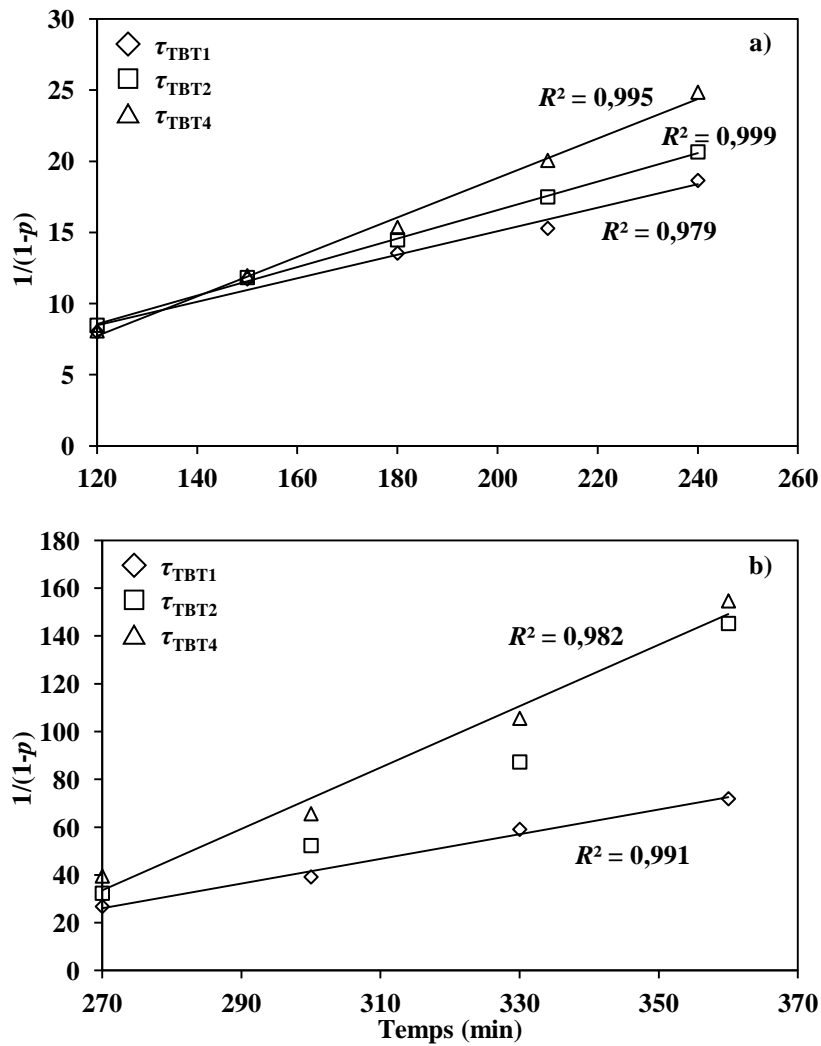


Figure 32 : Evolution de $1/(1-p)$ en fonction du temps pour le modèle de la catalyse externe à a) 200°C et b) 220°C en utilisant l'équation (25) pour $r = 1$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.

Le lissage des points expérimentaux a seulement été représenté pour un coefficient de régression linéaire $R^2 \geq 0,97$. Alors que l'évolution des points expérimentaux du taux τ_{TBT4} pour le modèle de l'auto-catalyse est courbée, on observe une bonne évolution linéaire des données expérimentales pour deux autres taux de catalyseur τ_{TBT1} et τ_{TBT2} . Il est intéressant de noter que ce comportement linéaire est étendu jusqu'à un taux d'avancement à peu près égal à 0,95. A partir de ces premières observations, on peut supposer que l'effet auto-catalytique de l'AS n'est pas négligeable pour les deux plus faibles taux de catalyseur τ_{TBT1} et τ_{TBT2} introduits dans le milieu réactionnel. Comme un degré d'avancement à peu près égal à 0,95 est atteint à partir de 240 min de réaction, nous n'avons pas représenté l'évolution de ce modèle à 220°C.

La vitesse de réaction étant dépendante de la température, nous avons séparé les données du modèle de la catalyse externe sur deux figures (Figure 32 a) et b)). On observe tout d'abord une bonne évolution linéaire des points expérimentaux à 200°C pour les trois taux τ_{TBT} (Figure 32 a)). En revanche, cette évolution est seulement linéaire pour τ_{TBT1} et τ_{TBT4} à 220°C et la courbe τ_{TBT2} dévie de cette linéarité au-delà de 330 min de réaction. Cette déviation peut être liée au haut degré d'avancement p atteint dans cette partie de la réaction. En effet, pour les points τ_{TBT1} p atteint 0,99 à partir de 360 min de réaction tandis qu'il devient supérieur à cette valeur au-delà de 300 min de réaction pour les données τ_{TBT2} et τ_{TBT4} .

- *Second cas : rapport non stœchiométrique des groupements fonctionnels*

Comme nous l'avons précisé plus haut, la cinétique d'une polymérisation par étapes est dépendante du rapport r , c'est pourquoi nous l'avons pris en compte dans les modèles cinétiques où $r = 0,98$. Nous ne présenterons ici que les équations finales de ces modèles cinétiques, le détail des calculs est donné en Annexe 1. L'équation cinétique intégrée (E.C.I) du modèle de l'auto-catalyse est définie par :

$$Y_1 = A \left(\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_0} \right) + \ln \frac{[COOH]([COOH]_0 + A)}{[COOH]_0([COOH] + A)} = A^2 kt \quad (26)$$

et celle du modèle de la catalyse externe est définie par :

$$Y_2 = \frac{1}{A} \ln \frac{[COOH]_0([COOH] + A)}{[COOH]([COOH]_0 + A)} = k't \quad (27)$$

où A représente $(1-r)[OH]_m$, avec $[OH]_m$ la concentration initiale en fonctions hydroxyles ramenée à la masse réduite m . Les concentrations en fonctions acides $[COOH]$ sont calculées à partir de l'équation (22) et les évolutions de $Y_1 = f(t)$ and $Y_2 = f(t)$ sont représentées sur les Figure 33 et Figure 34.

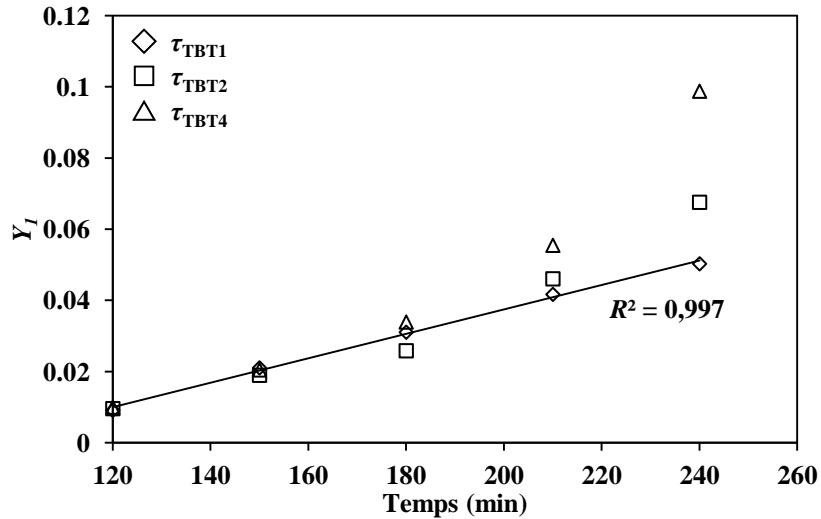


Figure 33 : Evolution de Y_1 en fonction du temps pour le modèle auto-catalysé à 200°C en utilisant l'équation (26) pour $r = 0,98$. La droite représente le lissage des points expérimentaux.

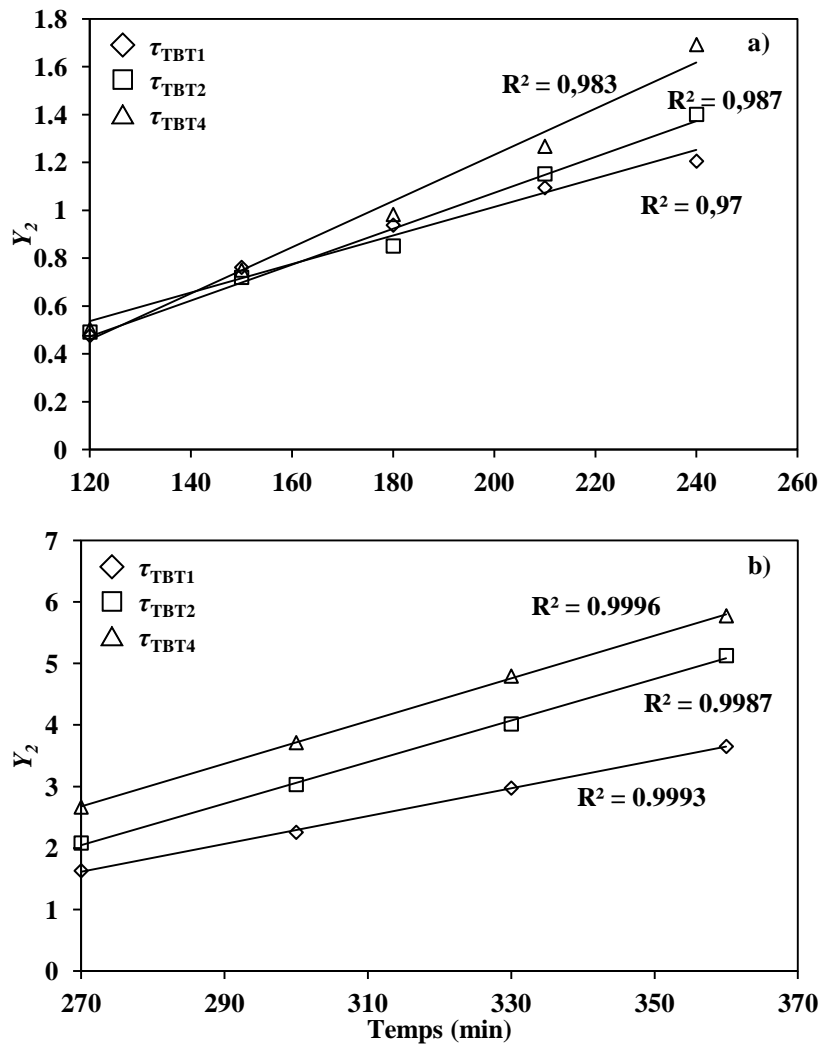


Figure 34 : Evolution de Y_2 en fonction du temps pour le modèle de la catalyse externe à a) 200°C et b) 220°C en utilisant l'équation (27) pour $r = 0,98$. Les droites représentent le lissage des points expérimentaux.

On observe uniquement une évolution linéaire des points expérimentaux en fonction du temps pour $\tau_{\text{TBT}1}$ pour le modèle de l'auto-catalyse Y_1 à 200°C, alors que la grande déviation de cette linéarité montre clairement que ce modèle n'est pas du tout adapté pour $\tau_{\text{TBT}2}$ et $\tau_{\text{TBT}4}$ (Figure 33). En revanche, l'évolution linéaire de Y_2 en fonction du temps montre bien que le modèle de la catalyse externe est adapté aux trois τ_{TBT} pour la partie de la réaction à 200°C (Figure 34 a)). Ces résultats montrent une fois de plus que l'effet auto-catalytique de l'AS est significatif lorsque le plus faible taux de catalyseur $\tau_{\text{TBT}1}$ est introduit dans le milieu réactionnel. Enfin, on constate également que ce même modèle est très bien adapté pour l'ensemble des τ_{TBT} à 220°C. Toutefois, il faut noter que le degré d'avancement p est inférieur à 0,99 pour $\tau_{\text{TBT}1}$ sur cette gamme de temps, alors qu'il n'atteint cette valeur qu'à partir de 360 et 330 min pour $\tau_{\text{TBT}2}$ et $\tau_{\text{TBT}4}$, respectivement.

Suite à ces observations, nous pouvons d'abord constater qu'en dépit des taux assez élevés en catalyseur qui sont introduits dans le milieu réactionnel, les fonctions acides de l'AS jouent un rôle catalytique significatif dans la synthèse du PBS. Ceci est remarquable pour les taux $\tau_{\text{TBT}1}$ et $\tau_{\text{TBT}2}$ lorsque $r = 1$ et pour $\tau_{\text{TBT}1}$ lorsque $r = 0,98$ quand le degré d'avancement p est compris entre 0,82 et 0,95. D'un autre côté, on remarque aussi que le modèle de la catalyse externe est aussi adapté dans ces mêmes conditions. Ce comportement peut être expliqué par la diminution de l'activité catalytique du TBT due à l'eau formée pendant la réaction, comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre. Cependant, bien que le TBT soit hydrolysé, nous pouvons dire que son rôle de catalyseur n'est pas totalement inhibé.

Malgré la linéarité observée pour $\tau_{\text{TBT}4}$ lorsque $r = 1$ (Figure 32 b)), la déviation des points expérimentaux de $\tau_{\text{TBT}2}$, par rapport à l'évolution linéaire attendue, montre que le modèle de la catalyse externe n'est pas tout à fait adapté pour un avancement p supérieur à 0,99. Cette déviation positive, qui est constatée par l'augmentation de la pente de $\tau_{\text{TBT}2}$, signifie également que la réaction a plutôt tendance à s'accélérer. On peut imaginer plusieurs raisons d'un tel comportement. Tout d'abord, l'hypothèse de l'isoreactivité des groupements fonctionnels n'est peut-être plus applicable lorsque la viscosité du milieu devient très élevée et que les concentrations en fonctions réactives deviennent très faibles. On peut également penser que la plus grande mobilité des monomères ou oligomères résiduels leur permet de réagir entre eux par diffusion entre les longues macromolécules déjà formées. Enfin, il se pourrait que la réaction se poursuive selon un mécanisme différent de celui proposé par le modèle de Flory. Cet effet d'auto-accélération est un phénomène bien connu dans le cas des polymérisations en chaîne (effet Trommsdorff ou effet Norrish-Smith) [146]. En revanche,

nous n'avons pas trouvé d'exemples dans la littérature relatant ce genre de comportement pour les polyesterifications.

Les constantes de vitesse de réaction, qui sont rapportées dans le Tableau 4, ont été calculées à partir des pentes des différentes courbes de lissage des Figure 31 à Figure 34.

Tableau 4 : Constantes de vitesses de réaction des deux modèles de l'auto-catalyse (k) et de la catalyse externe (k'). k et k' sont multipliées par un facteur 10^5 et sont exprimées en $\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement.

	$r = 1$			$r = 0,98$		
	200°C		220°C	200°C		220°C
	k	k'	k'	k	k'	k'
τ_{TBT1}	20	14	90	11	10	38
τ_{TBT2}	26	17	-	-	13	56
τ_{TBT4}	-	24	263	-	16	58

Ces différentes valeurs montrent tout d'abord que pour un ratio r égal à 0,98, la polymérisation du PBS est d'ordre 2 pour τ_{TBT2} et τ_{TBT4} pour l'ensemble de la partie de la réaction étudiée et seulement pour la partie à 220°C pour τ_{TBT1} . Pour ce dernier, il y a une contribution de l'activité catalytique des fonctions acides de l'AS à 200°C. Alors que la réaction est d'ordre 2 pour un taux τ_{TBT4} à 200 °C lorsque r est égal à 1, nous ne pouvons pas faire de distinction entre les deux mécanismes de réaction pour τ_{TBT1} et τ_{TBT2} . De plus, nous pouvons seulement affirmer que la dernière partie de la réaction à 220°C est d'ordre 2 pour τ_{TBT1} . En effet, la très grande valeur de k' obtenue pour τ_{TBT4} est assez surprenante comparée aux autres valeurs calculées. On remarque également que pour un taux de catalyseur τ_{TBT} donné, les deux constantes k et k' sont toujours plus élevées lorsque $r = 1$. Cette tendance va dans le sens de ce que nous attendions, c'est-à-dire une consommation plus rapide des fonctions OH et COOH lorsqu'on se trouve à l'équilibre stœchiométrique entre les fonctions réactives. On peut également noter que la perte en BDO, sous sa forme pure ou sous forme de THF après déshydratation, observée plus haut ne vient pas perturber la concordance entre nos résultats expérimentaux et la théorie. De plus, la valeur de k' augmente avec l'augmentation du taux de catalyseur. Cependant, contrairement à ce que nous étions sensés observer, nous constatons également une augmentation des valeurs de k avec l'augmentation de τ_{TBT} lorsque r est égal à 1. Ce comportement peut s'expliquer par la présence du TBT dans le milieu réactionnel qui tend à accélérer la réaction et donc à diminuer plus rapidement la concentration en fonctions acides. C'est pour la même raison que l'on constate une déviation positive de la linéarité sur les Figure 31 et Figure 33.

2.5. Conclusions

Le premier objectif de cette partie était de synthétiser un PBS linéaire de haute masse molaire en employant uniquement les deux monomères acide succinique et butane-1,4-diol. Ceci a été réalisé avec succès puisque des masses M_w de l'ordre de $1,8 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été atteintes en seulement 6h30 de réaction. En revanche, l'homogénéité du milieu réactionnel est un paramètre plutôt difficile à contrôler lorsque nous atteignons ces hautes masses molaires. En effet, les chromatogrammes obtenus par SEC font apparaître une seconde population de très haute masse molaire. Cette hétérogénéité peut en partie être expliquée par le montage que nous avons utilisé qui n'est pas adapté pour assurer un bon mélange des milieux de très haute viscosité. Une solution pour abaisser cette viscosité aurait été d'augmenter la température mais comme nous l'avons vu, une température trop élevée tend à dégrader le produit de réaction. Malgré les conditions douces dans lesquelles débutent les synthèses, il semblerait que la perte des réactifs ou d'entités de très faible masse molaire en début de réaction puissent difficilement être évitée. Cependant, nous n'avons pas constaté d'effets marquant de cette perte sur la vitesse de polymérisation, puisque les constantes qui y sont associées vont dans le sens de la théorie sur les polymérisations par étapes. Nous avons également constaté que la présence d'un catalyseur externe n'inhibait pas totalement l'activité catalytique des fonctions acides du monomère AS. Ceci peut être attribué à l'hydrolyse du TBT qui a pour effet de diminuer son activité catalytique. Cet effet pourrait être amoindri en introduisant le catalyseur avant la mise sous vide du milieu réactionnel, c'est-à-dire après élimination de la majeure partie de l'eau formée au cours de la réaction.

3. PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU PBS

Les propriétés viscoélastiques du PBS à l'état fondu ont été étudiées sur une série d'échantillons (Tableau 5) en employant un rhéomètre plan-plan à cinq températures différentes : 120 ; 130 ; 140 ; 150 et 160°C. Tous les échantillons étudiés à une température inférieure à 150°C étaient d'abord chauffés pendant cinq minutes à cette température afin d'éliminer tous les cristaux présents au sein du polymère (voir partie expérimentale).

Tableau 5 : Masses molaires moyennes en masse M_w , et indice de polymolécularité I_p des différents échantillons de PBS étudiés en rhéologie.

Sample	PBSa	PBSb	PBSc	PBSd	PBSe	PBSf	PBSg	PBSH	PBSi	PBSj
M_w (g.mol ⁻¹)	4 000	6 000	23 800	88 800	99 700	109 400	122 400	146 400	155 400	178 800
I_p	1,5	1,9	1,83	2,16	2,24	2,27	2,23	2,4	2,47	2,81

Nous présenterons tout d'abord les essais de balayage en déformation et de balayage en fréquence. Nous verrons par la suite comment ces essais nous ont permis de remonter aux caractéristiques du PBS fondu comme les paramètres de l'équation de Carreau-Yasuda, sa masse molaire critique d'enchevêtrement M_c , son énergie d'activation E_a ou encore son module du plateau caoutchoutique G_N^0 .

3.1. Balayage en déformation

Des essais préliminaires ont été réalisés en balayage en déformation pour déterminer la limite du domaine viscoélastique linéaire (DVEL) de chaque échantillon. Il s'agit du domaine dans lequel les arrangements moléculaires ne sont jamais loin de l'équilibre et où la contrainte et la déformation sont reliées de façon linéaire. C'est généralement le cas lorsque la déformation est petite ou appliquée suffisamment lentement. Pratiquement, la limite de ce domaine est déterminée lorsque la valeur des deux modules G' et G'' chute au-delà d'une certaine déformation.

Ces tests ont été effectués à une fréquence angulaire égale à 10 rad.s⁻¹ à partir d'une déformation initiale égale à 0,01 %. Le taux de déformation maximal était déterminé lorsque l'un des deux modules G' ou G'' diminuait de plus de 5 % par rapport à sa valeur initiale.

La Figure 35 représente les balayages en déformation des deux échantillons PBSd et PBSj (Tableau 5). Les balayages en déformation des autres échantillons sont donnés en Annexe 2.

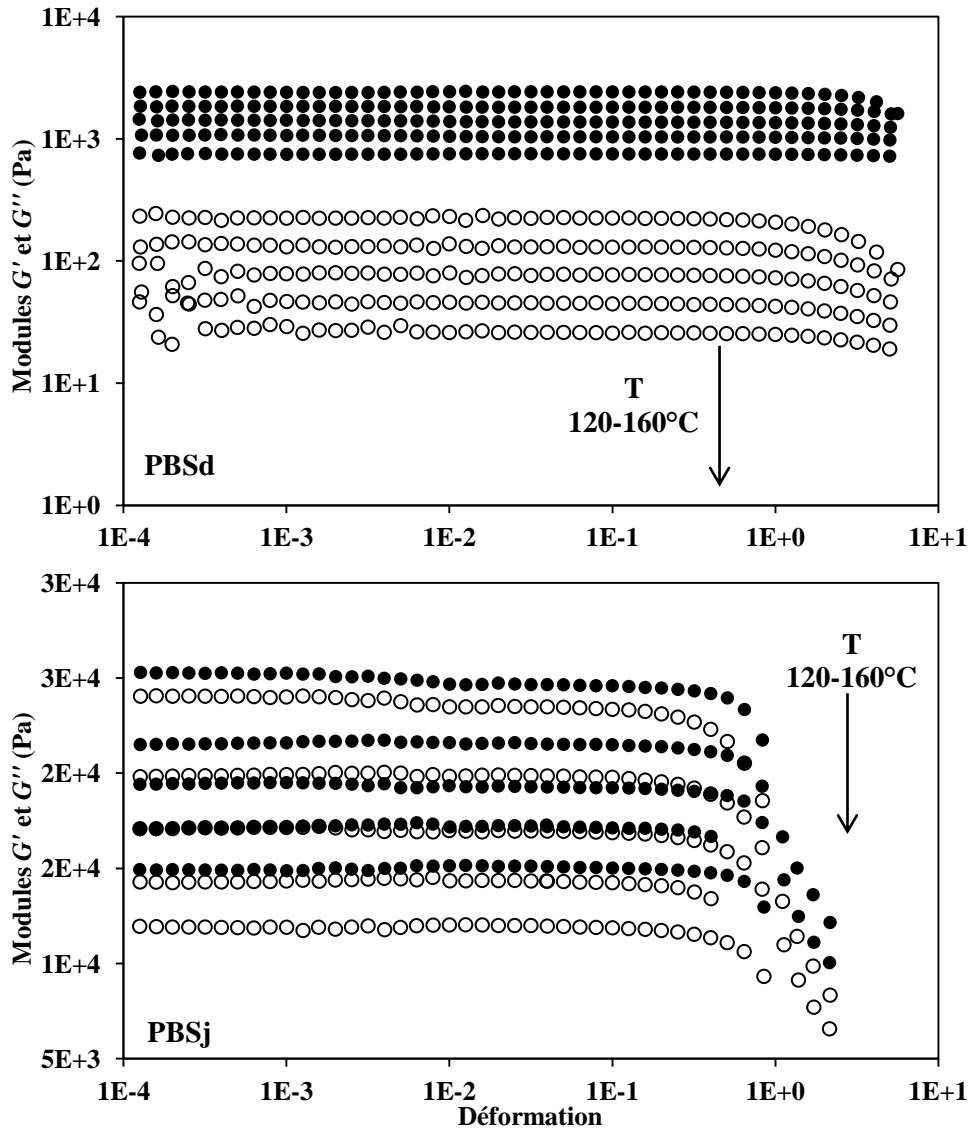


Figure 35 : Evolution des modules de conservation G' (○) et de perte G'' (●) en fonction de la déformation à cinq températures différentes pour les échantillons PBSd et PBSj.

Lorsque les échantillons sont encore dans leur domaine linéaire, on observe une diminution des deux modules G' et G'' avec l'augmentation de la température. On constate également que la composante visqueuse domine la composante élastique et ceci même pour l'échantillon PBSj, dont la masse molaire est la plus élevée de la série. Cet écart s'accroît d'une part avec l'augmentation de la température et d'autre part avec la diminution de la masse molaire M_w . Ceci est également confirmé avec les valeurs du déphasage angulaire. Par exemple, pour l'échantillon PBSj $\delta = 46^\circ$ à 120°C et 51° à 160°C . Et pour l'échantillon PBSd, $\delta = 85^\circ$ à 120°C et 88° à 160°C . Ces premières observations nous indiquent qu'aux températures des essais les échantillons doivent être proches voire dans leur domaine d'écoulement.

Les déformations maximum admissibles pour les échantillons, avant de quitter leur DVEL, ont été estimées entre 60 et 100 % pour l'échantillon PBSd. Celles des échantillons PBSe à PBSj de plus haute masse molaire ont été évaluées entre 30 et 50 %.

Concernant les trois échantillons PBSa à PBSc de plus faible masse molaire, nous avons remarqué que les deux modules ne se stabilisent que très tardivement par rapport au reste de la série. Cet effet est d'autant plus marqué pour le module de conservation G' . En effet, ce dernier ne semble stable qu'au-delà d'une déformation égale à 30 % pour le PBSa et à 10 % pour les échantillons PBSb et PBSc. Cependant, nous n'avons pas constaté de chute des deux modules pour des déformations plus élevées. Cette dispersion des valeurs est sûrement liée à des facteurs comme la plus faible viscosité de ces échantillons couplés à la sensibilité de l'appareil. De plus, ces échantillons sont peut-être moins sensibles aux sollicitations aux faibles angles de déformation que ne l'est le reste de la série.

Suite à ces essais préliminaires, nous avons décidé de fixer la déformation angulaire à 10 % pour les essais de balayage en fréquence.

3.2. Balayage en fréquence

3.2.1. Influence de la température

Les essais de balayage en fréquence ont été réalisés sur une gamme de fréquence angulaire comprise entre 100 et 0,1 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figure 36 est un exemple choisi pour montrer l'influence de la température sur l'évolution des deux modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire. Il s'agit de l'échantillon PBSH de masse molaire M_w égale à 146 400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

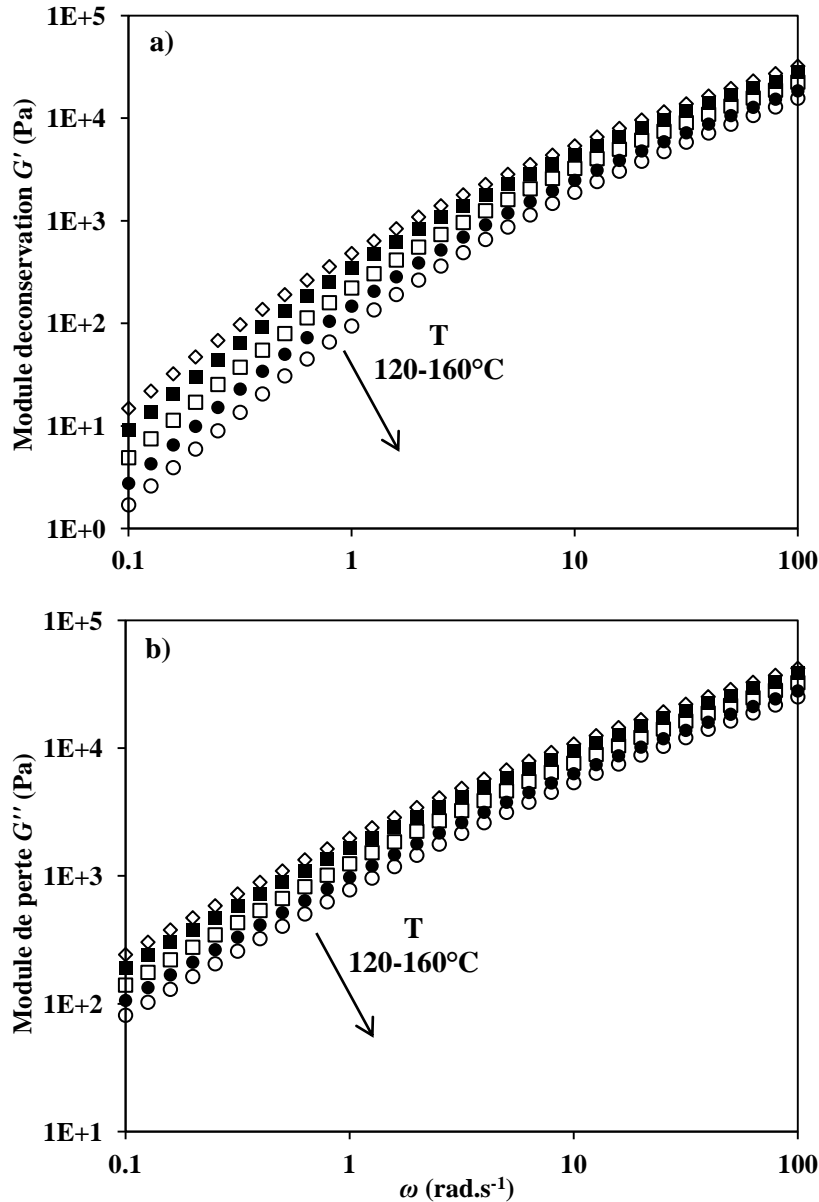


Figure 36 : Evolution des modules de a) conservation G' et de b) perte G'' en fonction de la fréquence angulaire pour le PBSH aux différentes températures.

D'une manière générale, on peut voir qu'à une fréquence donnée l'augmentation de la température diminue la valeur des deux modules G' et G'' . De plus, on s'aperçoit également que cette augmentation de température tend à réduire le temps de relaxation de l'échantillon. En effet, l'échantillon atteint sa zone d'écoulement (zone des basses fréquences où la pente devient constante) à des fréquences de plus en plus élevées lorsque la température augmente. Un comportement similaire a été observé pour les échantillons PBSd à PBSj. Un comportement différent a été observé pour les échantillons PBSa à PBSc puisque la pente des modules de perte G'' est constante sur la gamme de fréquence étudiée.

Les résultats des autres échantillons seront présentés à une température de référence T_0 , choisie arbitrairement à 140°C, suite à l'application du principe de superposition temps-température (Temperature-Time Superposition, TTS).

3.2.2. Principe de superposition temps-température

Le principe de TTS repose sur la transposition (ou le glissement) d'une courbe (ici G' et G'') obtenue à une température T sur une courbe « maîtresse » à une température de référence T_0 . On obtient ainsi des modules réduits G'_r et G''_r en fonction de ωa_T où a_T est un facteur de glissement qui dépend de la température. En théorie, les modules réduits G'_r et G''_r sont définis par :

$$G'_r(\omega_0, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G'(\omega, T) \quad (28)$$

$$G''_r(\omega_0, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G''(\omega, T) \quad (29)$$

Avec ρ la densité du polymère à la température T et ρ_0 la densité du polymère à la température de référence T_0 .

Une telle procédure présente plusieurs intérêts. Tout d'abord, elle permet d'accéder à des zones de haute et basse fréquence. La première est difficilement atteignable par l'appareil et la seconde demanderait des temps trop longs d'essai. Ensuite, elle permet de remonter à l'énergie d'activation E_a du polymère fondu à partir d'une relation qui relie le facteur a_T à la température T , comme nous le verrons par la suite.

La Figure 37 représente les courbes maîtresses des modules réduits de conservation G'_r et de perte G''_r en fonction de ωa_T pour l'ensemble des échantillons étudiés à 140°C.

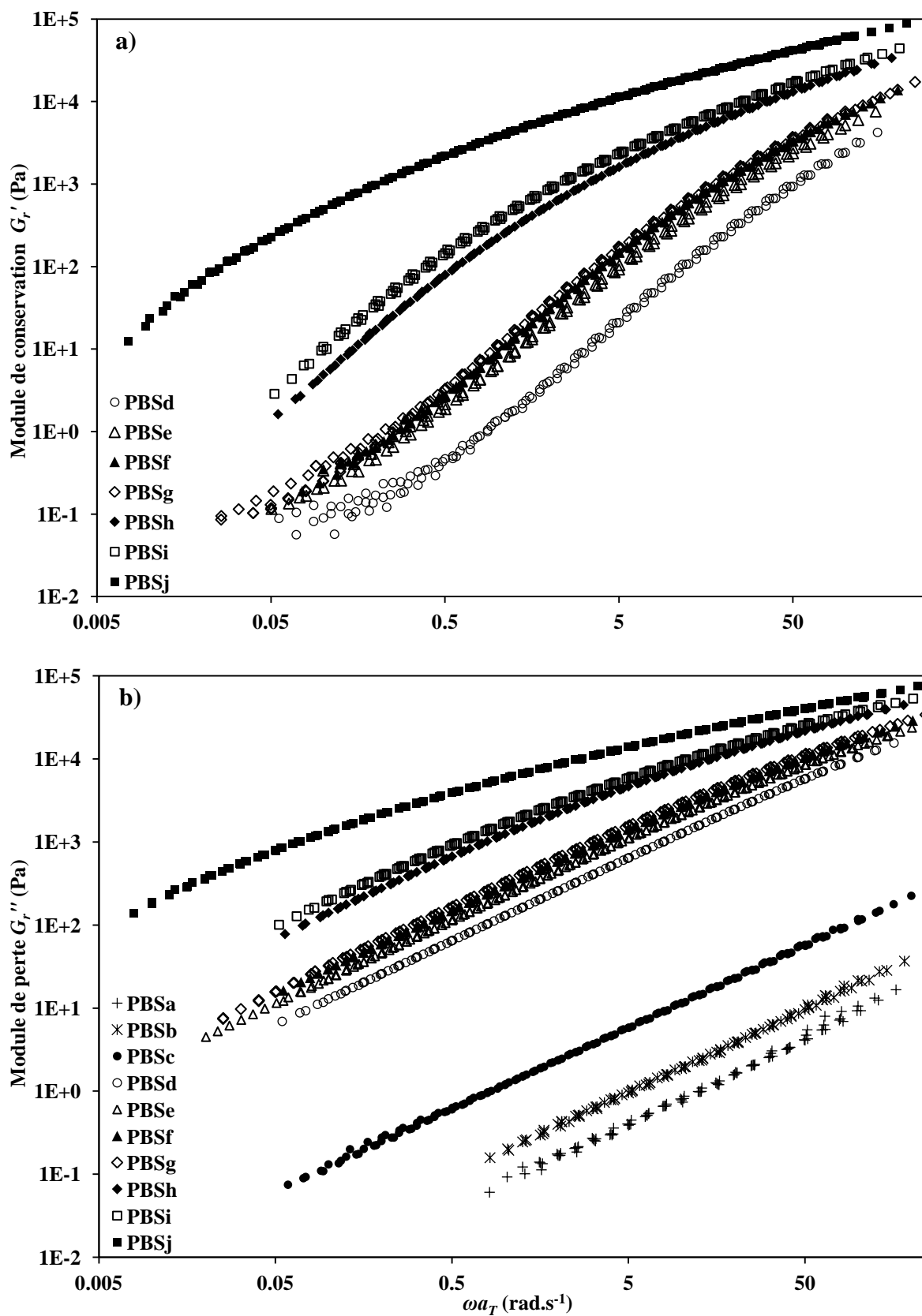


Figure 37 : Courbes maîtresses des modules a) de conservation réduits G'_r et b) de perte réduits G''_r en fonction de ωa_T à 140°C de la série de PBS étudiés

On remarque, dans un premier temps, qu'à une fréquence donnée la valeur des deux modules G_r' et G_r'' augmente avec l'augmentation de la masse molaire des échantillons. On peut voir également qu'il y a une grande dispersion des valeurs de G_r' et une diminution de la pente de ce module lorsque la fréquence angulaire devient inférieure à 1 rad.s^{-1} pour les échantillons PBSd à PBSg. Ce phénomène apparaît lorsque le déphasage angulaire δ entre la contrainte et la déformation devient supérieur à 89° . Une valeur aussi élevée signifie que la composante élastique du module complexe G^* devient négligeable comparée à la composante visqueuse. C'est ce qui pourrait expliquer cette dispersion de G_r' , alors que la pente du module G_r'' de ces mêmes échantillons restent constantes. C'est également pour des raisons liées à une trop faible viscosité que nous n'avons pas été en mesure d'obtenir les modules de conservation G_r' des échantillons PBSa-PBSc. Encore une fois, ces valeurs sont très dispersées alors que l'évolution des modules réduits G_r'' est constante.

Ces différentes données montrent que l'ensemble des échantillons rentre dans leur domaine d'écoulement dans la gamme de fréquence étudiée avec un effet moins marqué pour le PBSj. Ce phénomène est visualisé par le changement de pente des deux modules entre la zone des hautes et des basses fréquences. Ce comportement est un premier indice sur la présence d'enchevêtrements au sein des échantillons PBSd à PBSj. D'un autre côté, l'allure des modules G_r'' des échantillons PBSa à PBSc montre qu'ils se situent dans leur zone d'écoulement dès les hautes fréquences. Il semblerait donc que les enchevêtrements soient inexistantes pour ces trois échantillons. Comme nous pouvions nous y attendre, on note également qu'il y a un élargissement de la zone de relaxation (et donc des temps de relaxation) avec l'augmentation de l'indice I_p . De plus, on voit très bien que l'augmentation de la masse molaire a pour effet d'augmenter le temps que vont mettre les échantillons à atteindre leur zone d'écoulement. On atteint des pentes égales à 1 pour G_r'' pour l'ensemble des échantillons alors que des pentes égales à 2 ont été atteintes pour G_r' pour les échantillons PBSi et PBSj et égales à 1,9 pour les échantillons PBSd à PBSh.

L'échantillon PBSj est le seul pour lequel nous avons détecté un point de croisement entre les deux modules G_r' et G_r'' vers les hautes fréquences. La fréquence ω_c de ce point correspond à l'inverse du temps de relaxation τ_n du PBS fondu, c'est-à-dire le temps de désenchevêtrement des macromolécules. Un temps de relaxation τ_{nj} a été estimé à 0,03 s. Comme nous l'avons vu dans le Tableau 5, les indices I_p de nos échantillons sont supérieurs à 1, ce qui sous-entend qu'il existe un temps maximum τ_m de relaxation qui traduit la relaxation de la population de plus grande masse molaire de l'échantillon. Ce temps caractéristique est

défini par $\tau_m = \eta_0 J_e^0$, avec η_0 la viscosité limite (ou viscosité à cisaillement nul) qui est définie par :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G_r'' / \omega \quad (30)$$

et J_e^0 le module de complaisance à l'équilibre défini par

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G_r'}{\omega^2} \quad (31)$$

Ainsi, nous avons estimé un temps maximum de relaxation $\tau_{mj} = 11,64$ s. Cette valeur confirme bien ce qui a été visualisé sur la Figure 36, à savoir la grande influence de l'indice I_p sur la gamme de temps de relaxation. Par comparaison, nous avons également estimé le temps de relaxation maximal τ_{mi} de l'échantillon PBSi à 0,53 s. Ces deux valeurs sont assez éloignées l'une de l'autre alors que la différence de masse molaire M_w entre ces deux échantillons est à peu près égale à 23 000 g.mol⁻¹. D'une manière générale, on estime que le temps maximum de relaxation τ_m est proportionnel à $M_w^{3,3-3,5}$ [147]. Or, à partir de la relation $\ln \tau_m = f(\ln M_w)$, nous avons estimé une pente égale à 22 entre les deux temps τ_{mi} et τ_{mj} . Bien sûr, il ne s'agit là que d'une estimation et nous ne pouvons nous fier entièrement à un tel résultat, mais la différence avec ce qui est normalement attendu (3,3-3,5) est tout de même très grande. Nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur cette simple observation et nous verrons par la suite comment évoluent les propriétés de cet échantillon PBSj.

3.2.3. La viscosité complexe

Ces balayages en fréquence ont également permis de mesurer l'évolution de la viscosité complexe $|\eta^*|$ pour les échantillons PBSd-PBSj. Il existe une égalité empirique (égalité de Cox-Merz) qui suggère que, pour un polymère pur, la viscosité complexe $|\eta^*|$ est équivalente à la viscosité en cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ [148,149]. En supposant que l'égalité de Cox-Merz puisse être appliquée pour nos échantillons, la Figure 38 représente l'évolution de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 140°C pour les échantillons PBSd à PBSj.

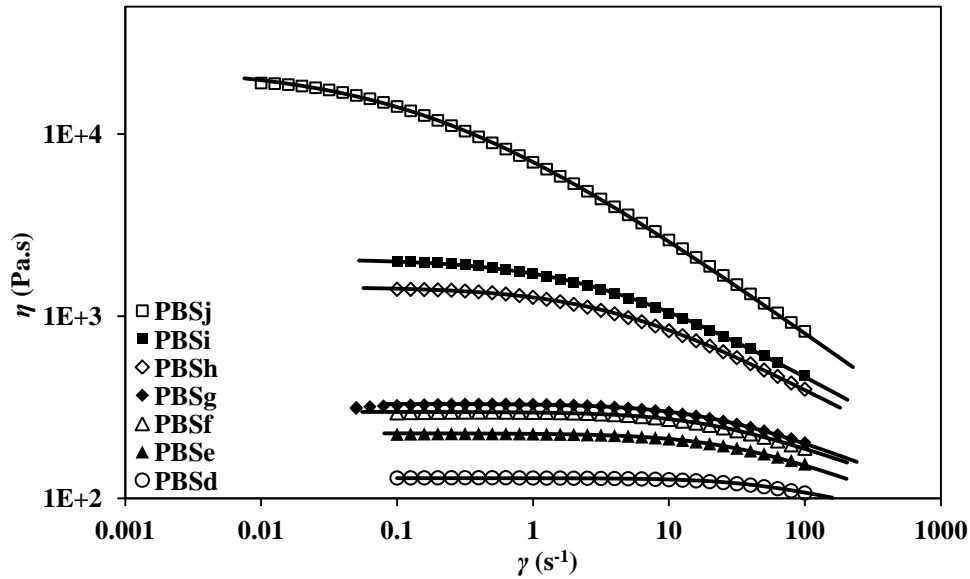


Figure 38 : Evolution de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 140°C du PBS. Les lignes noires représentent la modélisation de la loi de Carreau-Yasuda.

Pour une vitesse de cisaillement donnée, la viscosité augmente avec l'augmentation de la masse molaire. De plus, le caractère non-Newtonien de ces courbes confirme bien la présence d'enchevêtrements au sein de ces sept échantillons. Nous avons également voulu vérifier si l'évolution de cette viscosité suivait bien la loi de Carreau-Yasuda (C-Y) qui relie la viscosité η à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\eta = \eta_0 (1 + (\lambda \dot{\gamma})^a)^{\frac{m-1}{a}} \quad (32)$$

où λ est le temps caractéristique de transition entre le régime Newtonien et le régime pseudoplastique, m est l'indice de pseudoplasticité ($m = 1$ pour un fluide Newtonien et $m = 0$ pour un corps rigide) et a un coefficient d'ajustement entre le plateau Newtonien et la zone de loi puissance. Tous ces paramètres ainsi que la viscosité η_0 sont donnés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres de la relation de Carreau-Yasuda et viscosité à cisaillement nul η_0 déterminé à partir de l'équation (32).

Echantillon	η_0 (Pa.s) (G_r'')	η_0 (Pa.s) (Loi C-Y)	λ (s)	m	a
PBSa	0,079	-	-	-	-
PBSb	0,188	-	-	-	-
PBSc	1,16	-	-	-	-
PBSd	129	129	0,024	0,83	1,39
PBSe	230	228	0,034	0,72	1,08
PBSf	297	298	0,05	0,73	1,12
PBSg	330	330	0,049	0,71	1,09
PBSH	1410	1444	0,251	0,61	0,82
PBSi	1960	2066	0,328	0,58	0,78
PBSj	19300	23540	5,105	0,46	0,55

La Figure 38 montre que le modèle de Carreau-Yasuda (lignes noires) se superpose bien avec nos données expérimentales (points). Comme on pouvait s'y attendre, le temps de relaxation λ , qui reflète le temps de désenchevêtrement du polymère, augmente avec l'augmentation de la masse molaire. De plus, la diminution de l'indice de pseudoplasticité m met bien en avant le caractère non-Newtonien du PBS avec l'augmentation de la masse M_w .

Nous avons également rapporté les valeurs de la viscosité à cisaillement nul η_0 déterminées à partir de l'équation (30) afin de les comparer à celles obtenues par le modèle de C-Y (Tableau 6). Dans l'ensemble, il y a une bonne corrélation entre ces deux méthodes de calcul. On remarque que la plus grande différence notable concerne l'échantillon PBSj où la viscosité η_0 obtenue par le modèle C-Y est surestimée par rapport à celle calculée à partir du module G_r'' . Cette surestimation est liée au fait que le modèle C-Y de cet échantillon n'atteint pas de plateau vers les faibles vitesses de cisaillement et se situe légèrement au-dessus de nos valeurs expérimentales. Wang et al. [121] ont réalisé des essais en balayage en fréquence à 140°C sur un PBS linéaire de masse M_w (équivalent PS) égale à 142 000 g.mol⁻¹. Leur courbe de viscosité complexe fait apparaître un plateau vers les basses fréquences entre 800 et 900 Pa.s. Par comparaison, nous nous situons à une viscosité η_0 égale à 1 410 Pa.s pour une masse molaire M_w égale à 146 400 g.mol⁻¹.

Il existe une relation bien connue dans le domaine de la rhéologie des polymères fondus qui relie la viscosité η_0 d'un polymère à sa masse molaire : $\eta_0 = KM_w^\alpha$. K est une constante qui dépend de la nature du polymère et de la température de l'essai. En théorie, et d'après de nombreuses données expérimentales, il a été montré qu'il existait deux régimes différents

dans l'évolution de η_0 en fonction de M_w [148,150,151]. Ces deux régimes sont séparés par une masse molaire critique d'enchevêtrements M_c . Cette masse M_c peut être considérée comme une valeur à partir de laquelle les enchevêtrements moléculaires commencent à dominer la résistance à l'écoulement d'un polymère. Théoriquement, lorsque la masse M_w est inférieure à la masse M_c , la viscosité η_0 est proportionnelle à la masse M_w ($\alpha = 1$), il s'agit du domaine non enchevêtré. En pratique, α peut être compris entre 1 et 2,5 [152]. Dans le cas où la masse M_w est supérieure à la masse M_c , η_0 est, en théorie, proportionnelle à $M_w^{3,4}$, il s'agit du domaine enchevêtré. Les données expérimentales obtenues pour plusieurs polymères ont montré que α pouvait varier entre 3,4 et 3,7. Ainsi, la Figure 39 représente l'évolution de la relation $\ln \eta_0 = f(\ln M_w)$ pour toute la gamme des échantillons étudiés. Deux échantillons supplémentaires ($M_w = 12\ 400$ et $14\ 900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ont été ajoutés en plus de la série étudiée. Nous n'avons pas de quantité suffisante pour effectuer une étude complète de ces échantillons, nous nous sommes donc limités à réaliser des essais de balayage en fréquence à 140°C , ceci afin de compléter la zone des faibles masses molaires sur la Figure 39.

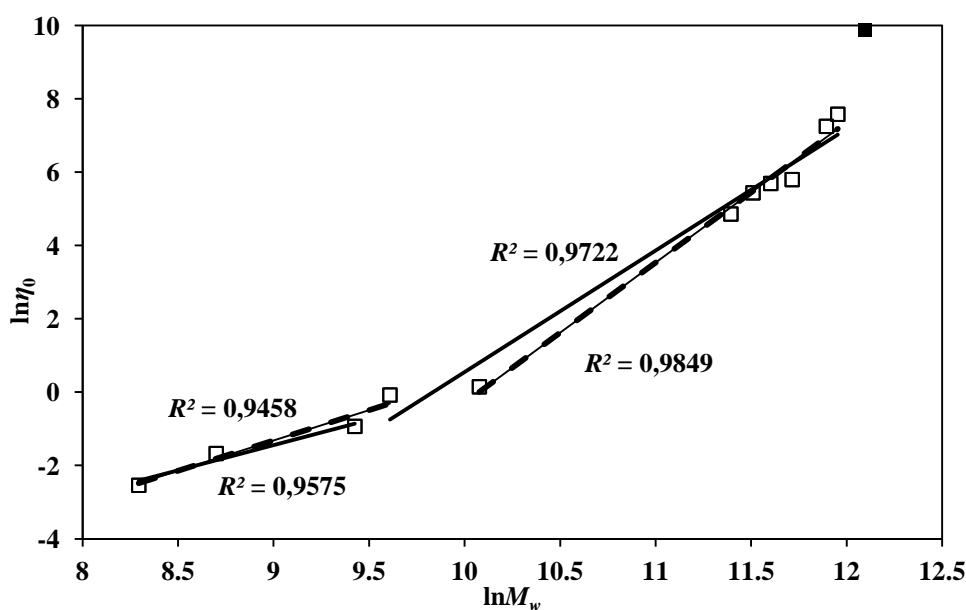


Figure 39 : Evolution de $\ln \eta_0$ en fonction de $\ln M_w$. Les courbes de lissage (lignes noires et pointillées) ont été réalisées sur les carrés blancs. Le carré noir représente la viscosité de l'échantillon PBSj.

Comme ce qui était attendu, nous distinguons deux domaines différents dans l'évolution de ces données expérimentales. Cependant, il est assez difficile de donner précisément une valeur de masse molaire M_c . C'est pourquoi nous avons estimé un intervalle de masses molaires dans lequel pouvait se situer cette valeur, à partir de deux lissages différents. Le premier lissage est représenté par les lignes noires avec un premier domaine compris entre $4\ 000$ et $12\ 400\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et pour lequel $\ln \eta_0 = 1,37 \cdot \ln M_w - 13,804$. Le second domaine est

compris entre 14 900 et 155 400 g.mol⁻¹ avec $\ln \eta_0 = 3,31 \cdot \ln M_w - 32,595$. Le deuxième lissage est représenté par les lignes en pointillés avec un premier domaine compris entre 4 000 et 14 900 g.mol⁻¹ avec $\ln \eta_0 = 1,66 \cdot \ln M_w - 16,218$. Le deuxième domaine considéré est compris entre 23 800 et 155 400 g.mol⁻¹ et pour lequel $\ln \eta_0 = 3,82 \cdot \ln M_w - 38,527$. Les valeurs du coefficient α obtenues à partir de ces estimations sont en accord avec la théorie et les données expérimentales obtenues pour d'autres polymères [151]. Dans le premier cas, nous avons calculé une masse molaire $M_{c1} = 16\ 000$ g.mol⁻¹ et dans le second cas $M_{c2} = 29\ 500$ g.mol⁻¹.

La limite haute M_{c2} semble élevée si l'on compare cette valeur aux masses M_c (équivalent PS) calculées pour deux autres polyesters aliphatiques, le PLA et le PCL. En effet, celle du PLA a été estimée entre 9 000 et 16 000 g.mol⁻¹ [153,154], tandis que celle du PCL a été estimée entre 8 000 et 16 000 g.mol⁻¹ [155–157]. De plus, la limite haute M_{c2} calculée ici est très proche de la masse M_c du polystyrène (34 000 g.mol⁻¹) [158] qui peut être considéré comme un polymère rigide du fait de la présence d'un groupement latéral phényle. En effet, la masse M_c d'un polymère est liée à la masse molaire entre enchevêtrements M_e ($2M_e \leq M_c \leq 2,5M_e$), où M_e est fonction de la tortuosité (flexibilité) des macromolécules. En d'autres termes, cela signifie que plus les chaînes d'un polymère sont flexibles et plus M_e tend à diminuer. Ici, on imagine très bien que la structure du PBS donne une plus grande souplesse aux macromolécules comparé à la structure du PS, considérer la limite basse M_{c1} (16 000 g.mol⁻¹) semblerait donc plus plausible.

Enfin, nous avons remarqué que la valeur de la viscosité η_0 de l'échantillon PBSj (carré noir sur la Figure 39) sort totalement de la tendance établie par les échantillons de haute masse molaire. Ceci va dans le sens de ce que nous avons constaté plus haut pour le temps de relaxation maximal τ_{mj} qui nous semblait très élevé par rapport à celui de l'échantillon PBSi. Avant d'émettre des hypothèses sur ce comportement, rappelons tout d'abord que les chromatogrammes des échantillons de haute masse molaire font apparaître un pic vers les faibles temps d'élution, signifiant l'apparition d'une population de très haute masse molaire (Figure 28, page 73). A partir de ces différentes observations, nous pouvons supposer que les propriétés rhéologiques de l'échantillon PBSj sont très influencées par cette seconde population. En revanche, il est assez difficile d'en connaître la nature : linéaire ou branchée ? La présence de longues chaînes branchées constituerait l'éventualité la plus probable car, comme nous le verrons plus en détail dans le troisième chapitre de ce mémoire, celles-ci ont tendance à augmenter de façon considérable la viscosité η_0 comparé à celle d'un polymère linéaire de même masse molaire absolue [159]. De plus, lorsqu'un polymère branché est mis

en solution diluée, son volume hydrodynamique est généralement plus faible comparé à celui d'un polymère linéaire de même masse molaire absolue. Dans le cas d'une analyse en SEC, une telle espèce sortira donc à un temps d'élution plus grand (toujours comparé à un échantillon linéaire de même masse molaire absolue) et apparaîtra donc du côté des espèces de plus faible masse molaire. En observant le carré noir sur la Figure 39, on se trouve dans un cas où la viscosité η_0 devrait correspondre à une masse M_w bien plus élevée que celle calculée. On peut alors supposer que la masse molaire absolue de l'échantillon PBSj est plus élevée que ce que nous avons calculé par SEC, mais que la présence de branchements réduit son volume hydrodynamique et le fait apparaître à une masse M_w plus faible. En contrepartie, ces branchements augmentent de manière considérable la viscosité η_0 de l'échantillon comparé à ce que nous aurions dû observer pour une telle masse M_w d'un échantillon linéaire.

C'est suite à l'étude sur les propriétés rhéologiques du PBS que nous avons pu vérifier cette hypothèse à partir de la SEC-Triple Détection acquise au cours de cette thèse. La Figure 40 représente l'évolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de l'échantillon PBSj en fonction de sa masse molaire absolue M_w obtenue à partir de la SEC-TD. Comme le montre cette figure, on observe deux régimes bien distincts dans l'évolution de la viscosité $[\eta]$ avec une diminution de pente à partir d'une masse M_w environ égale à 200 000 g.mol⁻¹.

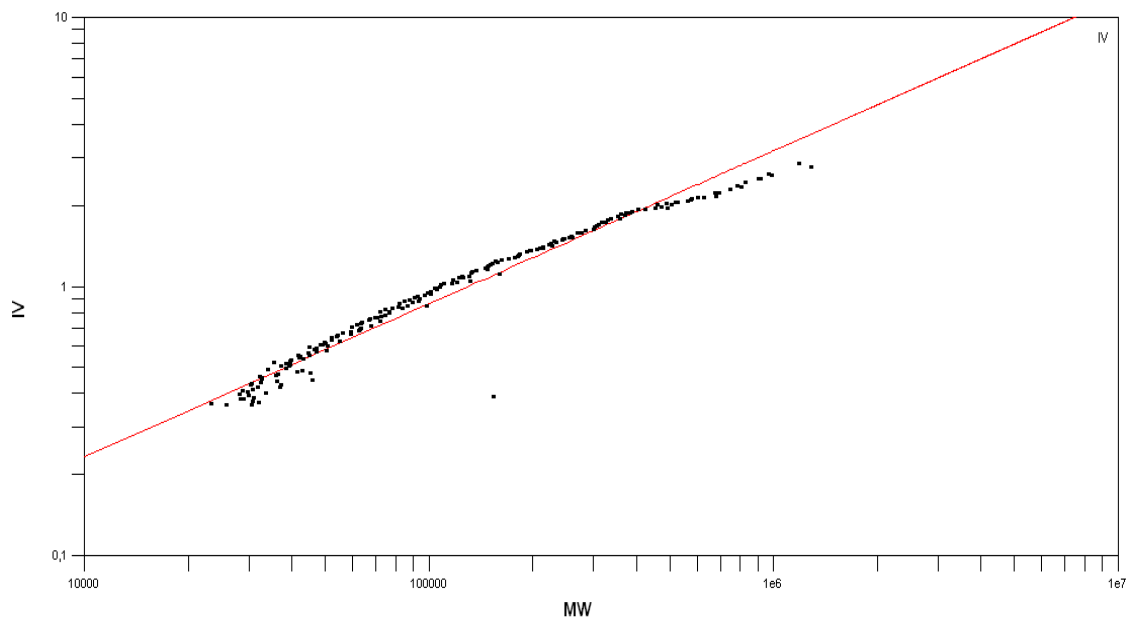


Figure 40 : Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en fonction de la masse molaire absolue M_w (points noirs) pour le PBSj. La ligne rouge est une moyenne calculée automatiquement par le logiciel d'exploitation et qui n'a pu être supprimée. Dans ce cas, cette droite n'a pas de réelle signification.

Ce comportement est caractéristique de la présence de branchements au sein d'un polymère, ce qui vient bien renforcer notre hypothèse quant au comportement de cet échantillon décrit précédemment. Cependant, cette population n'est réellement apparente que pour la fraction des hautes masses molaires de l'échantillon, ce qui corrèle bien avec l'apparition d'un épaulement sur les chromatogrammes vers les faibles temps d'éluion. Bien que nous ne puissions apporter de preuves quant à la nature de ces branchements, nous pouvons tout de même admettre que nous sommes en présence de longues chaînes branchées. En effet, comme nous le verrons dans la partie sur les polymères branchés, seules les longues branches ont pour effet d'augmenter la viscosité limite η_0 par rapport à un polymère linéaire de même masse molaire.

Dans l'état actuel des choses, nous ne pouvons pas donner de causes exactes quant à l'apparition de ces branchements lors de la synthèse d'un polymère supposé être linéaire. Nous avancerons simplement ici trois hypothèses :

- Hypothèse 1 : la présence de dioxygène résiduel pourrait mener à la formation d'espèces radicalaires qui, par réactions de couplage, conduirait à la formation de macromolécules branchées. Il a été montré que des espèces radicalaires peuvent se former à partir d'esters aliphatiques sous l'action de la chaleur et en présence de

dioxygène [160]. Ce type de réactions est connu sous le nom de réactions d'autoxydation.

- Hypothèse 2 : bien que nos conditions réactionnelles ne soient pas tout à fait similaires, la fonctionnalisation en position alpha des esters d'acide succinique a été rapportée dans la littérature [161]. Ce type de mécanisme est connu sous le nom de condensation de Claisen. Dans notre cas, ce type de réaction pourrait également conduire à la formation de macromolécules branchées.
- Hypothèse 3 : l'utilisation du TBT pour catalyser la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone a été rapportée par Fan et al. [162]. Ces derniers obtiennent une polycaprolactone à quatre branches liées à l'atome de titane. De plus, les alcoolates de titane sont des composés décrits comme pouvant facilement échanger leurs ligands [163–166]. Dans notre cas, nous pourrions alors supposer un mécanisme concerté à quatre centres qui entraîne la rupture d'une liaison Ti-ligand d'une part, et la rupture de la liaison C-O de la fonction ester du PBS d'autre part, au profit de la formation d'une liaison TiOR' (Figure 41). Par la suite, les trois autres ligands peuvent être substitués de la même manière pour former un PBS branché dont le point de branchement est le titane. Les réactions d'échange peuvent également avoir lieu avec les fonctions hydroxyles des extrémités terminales des chaînes de PBS.

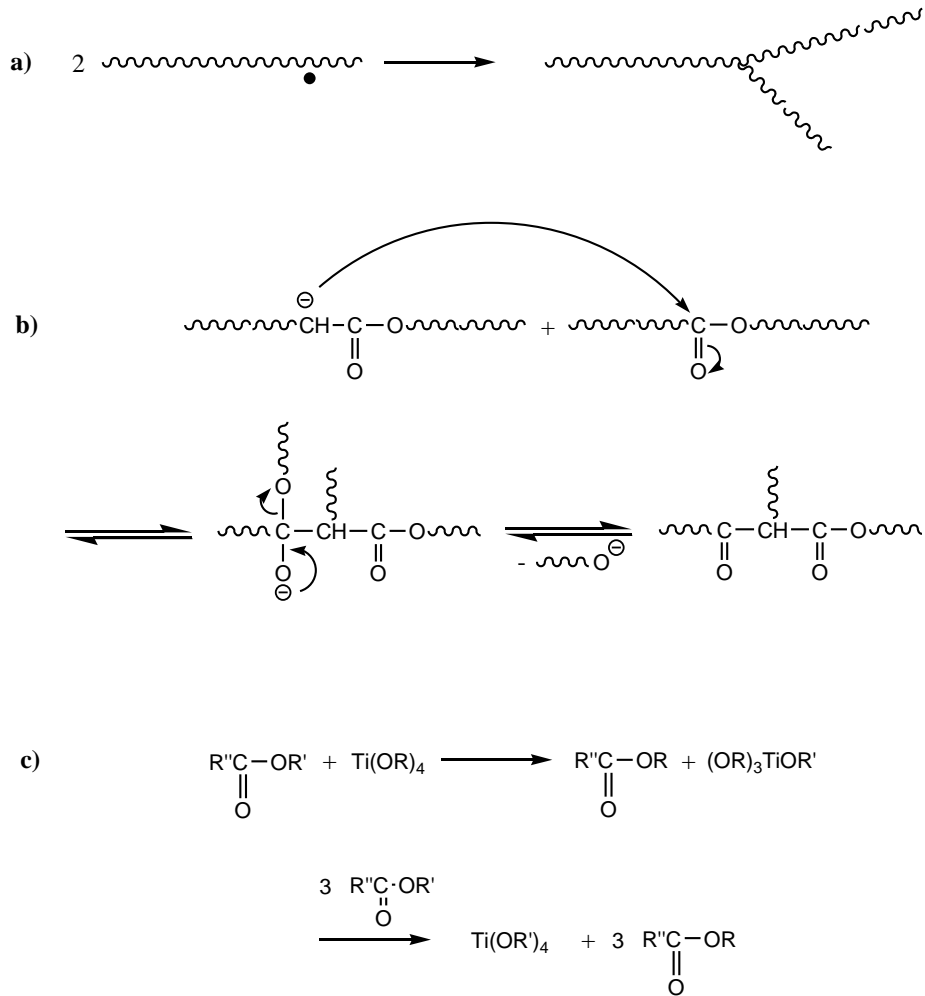


Figure 41 : Représentation schématique des hypothèses de branchement lors de la synthèse du PBS : a) couplage d'espèces radicalaires, b) condensation de Claisen et c) branchement à partir du TBT.

3.2.4. Energie d'activation du PBS fondu

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction de cette partie, il est possible de remonter à l'énergie d'activation E_a du PBS à partir des facteurs de glissement a_T calculés lors de la TTS. Dans ces conditions d'analyse, le PBS est situé au-dessus de sa température de fusion et la température de référence $T_0 > T_g + 100^\circ\text{C}$. La dépendance entre a_T et la température T est donc décrite par la loi d'Arrhénius :

$$a_T = \exp \left(E_a / R (1/T - 1/T_0) \right) \quad (33)$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits. Ainsi, l'énergie d'activation E_a de chaque échantillon peut-être calculée à partir de la pente de l'évolution linéaire de $\ln a_T$ en fonction de $(1/T - 1/T_0)$ (Figure 42). Nous avons considéré les facteurs a_T obtenus pour l'établissement des courbes maîtresses G_r'' .

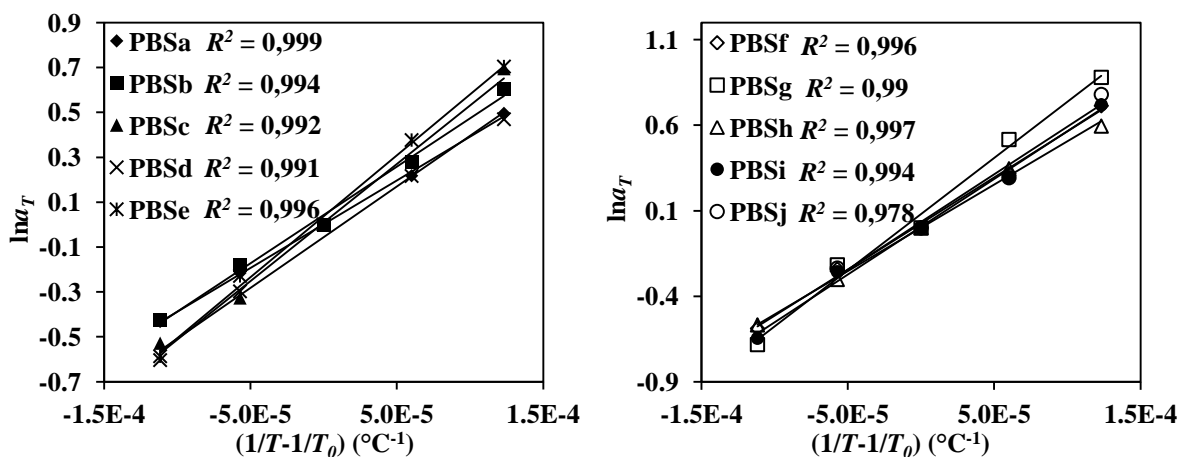


Figure 42 : Evolution de $\ln a_T$ en fonction de $(1/T-1/T_0)$ pour la série d'échantillons étudiés.

La Figure 42 montre que nous obtenons de très bons coefficients de régression linéaire R^2 pour l'ensemble des échantillons. Nous avons donc représenté l'évolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la masse M_w sur la Figure 43.

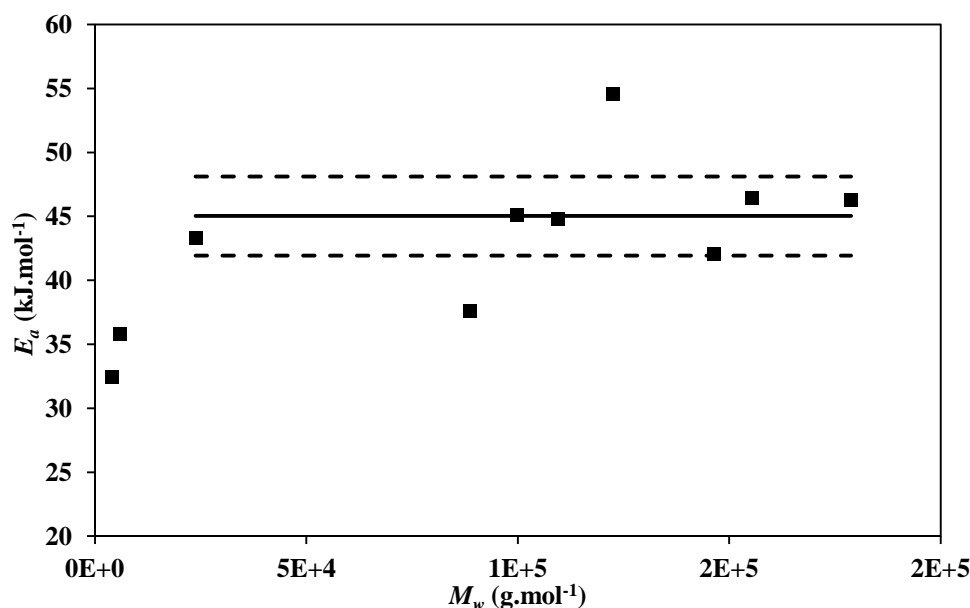


Figure 43 : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la masse molaire M_w du PBS. Moyenne (—) et écart moyen (---) sur l'intervalle $23\ 800 < M_w < 178\ 800\ \text{g.mol}^{-1}$.

Les valeurs les plus faibles de l'énergie E_a correspondent aux deux échantillons de plus faible masse molaire à $4\ 000$ et $6\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$. Nous avons calculé une moyenne pour le reste de la série d'échantillons à $\overline{E_a} = 45,02 \pm 3,09\ \text{kJ.mol}^{-1}$. Cette moyenne ainsi que l'écart moyen sont représentés par la ligne noire et les deux lignes en pointillés respectivement sur la Figure 43. On s'aperçoit que deux points sortent de cette tendance (à $88\ 800$ et $122\ 400\ \text{g.mol}^{-1}$).

Cette valeur moyenne signifie donc qu'à partir d'une certaine masse molaire (ici 23 800 g.mol⁻¹), l'énergie d'activation du PBS est indépendante de la masse molaire. Cette première observation est en accord avec ce qui a pu être observé pour d'autres polymères [167,168]. L'énergie d'activation d'un polymère fondu peut être définie comme une barrière d'énergie que doit franchir un segment de chaîne pour se déplacer d'un site occupé vers un site libre [169]. En d'autres termes, cela signifie que l'écoulement d'un polymère peut être considéré comme la succession de transitions élémentaires uniquement affectés à des segments de macromolécule (flow segments). Selon Siline et Leonov [167], pour les polymères de haute masse molaire, la taille de ce segment de fluidité est plus petite que la masse molaire entre enchevêtrements M_e . Et comme nous l'avons vu plus haut, $M_c \approx 2,5M_e$. En considérant la gamme de masses molaires dans laquelle pouvait se trouver la masse M_c du PBS (entre 16 000 et 29 500 g.mol⁻¹), les deux échantillons de plus faible M_w auraient donc des valeurs inférieures à la M_e du PBS. Cela pourrait donc expliquer les deux plus faibles valeurs de E_a calculées pour ces deux échantillons.

Il est intéressant de remarquer que malgré la nature branchée de l'échantillon de plus haute masse molaire PBSj, la valeur E_a qui y est associée se situe bien dans la moyenne calculée $\overline{E_a}$. Il semblerait donc que dans ce cas présent, l'énergie d'activation ne soit affectée que par la nature chimique du PBS et non pas par son architecture. Ce sujet est soumis à controverse puisque dans certains cas, il a été montré que l'énergie d'activation augmente avec l'introduction de branchements et dans d'autres cas non [159].

Par comparaison, Ray et al. [170] ont calculé une énergie d'activation à peu près égale à 42 kJ.mol⁻¹ pour un échantillon de PBS de M_w égale à 101 000 g.mol⁻¹ à partir d'un échantillon commercial (Bionolle 1020).

3.2.5. Estimation du module du plateau caoutchoutique

La zone du plateau caoutchoutique G_N^0 est une des propriétés viscoélastiques importantes qui permet de différencier les polymères qui sont enchevêtrés ou non. Ce paramètre est relié à la masse molaire M_e selon la formule suivante :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (34)$$

Cette zone correspond au désenchevêtrement des macromolécules d'un polymère, c'est-à-dire le passage de l'état viscoélastique à l'état visqueux. Pour un polymère donné à une température donnée, G_N^0 est indépendant de la masse molaire. Par contre, M_w aura une

influence sur la longueur de ce plateau, c'est-à-dire le temps que le polymère va mettre pour se désenchevêtrer [171]. Pratiquement, il existe plusieurs méthodes pour déterminer G_N^0 [172], la plus simple étant de visualiser directement ce plateau sur la courbe du module de conservation G' . Dans cette étude, nous n'avons pas pu atteindre cette zone pour diverses raisons comme une température d'essai bien supérieure à la température de transition vitreuse ($T_g = -32^\circ\text{C}$), une masse molaire trop faible ou encore un indice de polymolécularité supérieur à 1.

Han et Kim [173] ont proposé une méthode de détermination de G_N^0 pour les polymères polymoléculaires à partir de l'évolution de $\log G'$ en fonction de $\log G''$. Pour un polymère enchevêtré isomoléculaire, cette évolution est définie par :

$$\log G' = 2 \log G'' + \log(6M_e/5\rho RT) \quad (35)$$

L'équation (35) montre que $\log G' = f(\log G'')$ est indépendant de la masse molaire. En réalité, elle ne l'est vraiment que lorsque le rapport M_w/M_e est supérieur à cinq car en-deçà, les enchevêtrements ne dominent pas encore la résistance à l'écoulement d'un polymère [148]. Dans le cas d'un polymère polymoléculaire, il existe deux régimes différents dans l'évolution de $\log G' = f(\log G'')$. La première partie, appelée zone linéaire, qui est située vers les hautes valeurs de G' et G'' est définie par [173] :

$$\log G' = x \log G'' + (1-x) \log(8G_N^0/\pi^2) \quad (36)$$

La seconde partie, appelée zone terminale, est située vers les plus faibles valeurs de G' et G'' et la pente de cette courbe doit être égale à deux.

La Figure 44 représente l'évolution de $\log G' = f(\log G'')$ pour les échantillons PBSd à PBSj.

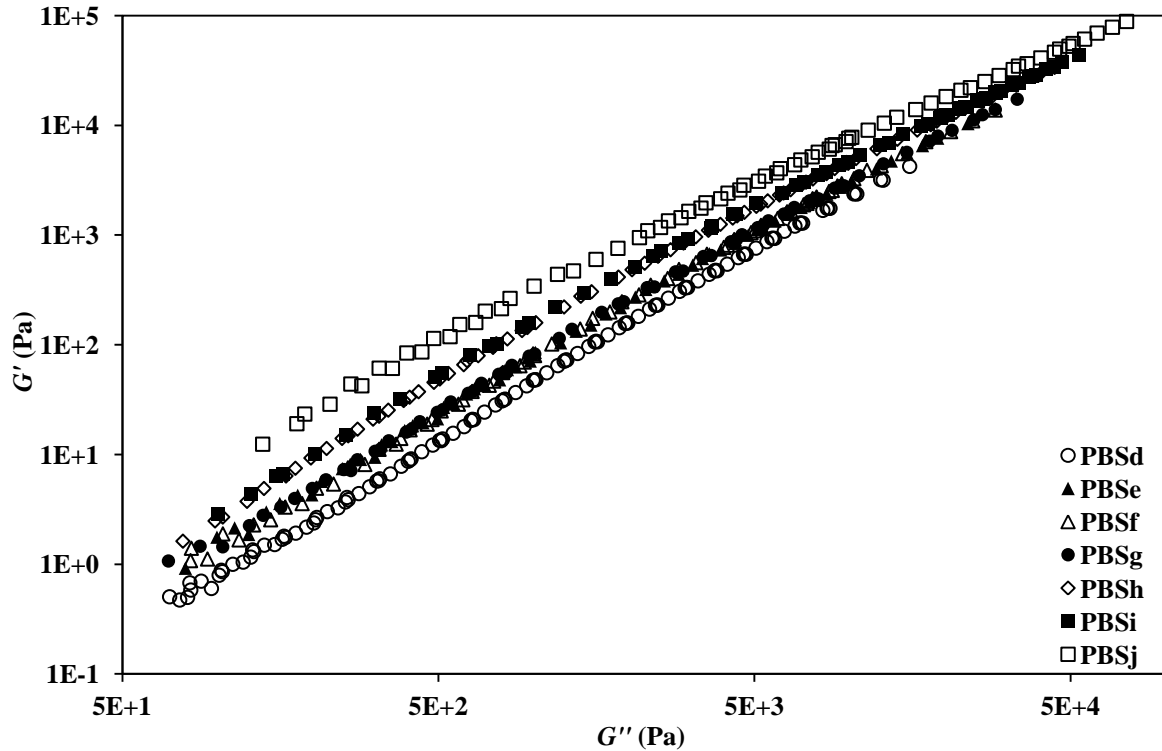


Figure 44 : Evolution de $\log G'$ en fonction de $\log G''$ pour différents échantillons de PBS.

Toutes les courbes font bien apparaitre deux régions linéaires de pente différente et peuvent être séparées en quatre groupes. D'après l'estimation de M_c que nous avons faite précédemment, nous pouvons affirmer que les enchevêtrements prédominent le mécanisme d'écoulement de ces échantillons. Par conséquent, nous pouvons affirmer que ces courbes sont indépendantes de la masse molaire. Le décalage apparaissant entre ces différentes courbes est dû à la différence d'indice I_p qui existe entre ces échantillons (Tableau 5, page 84). En effet, on s'aperçoit que les échantillons ayant à peu près la même valeur I_p mais des masses molaires M_w différentes se superposent. C'est le cas de deux groupes formés par les échantillons PBSe, PBSf et PBSg d'une part et par les échantillons PBSH et PBSi d'autre part. Cette observation met donc bien avant l'indépendance de l'évolution de $\log G' = f(\log G'')$ vis-à-vis de la masse molaire. En théorie, l'augmentation de l'indice I_p tend à diminuer la pente x de l'équation (36). Ceci a été vérifié sur cette série d'échantillons puisque x diminue de 1,59 à 1,23 lorsque l'indice I_p augmente de 2,16 à 2,81 (Tableau 7). Malgré la présence de branchement, notons que cette tendance est également valable pour l'échantillon PBSj.

Tableau 7 : Pente x de l'équation et valeur du plateau caoutchoutique G_N^0 déterminés à partir de l'équation (36) pour différents PBS.

Echantillon	PBSd	PBSe	PBSf	PBSg	PBSH	PBSi	PBSj
Pente x	1,59	1,49	1,47	1,46	1,34	1,32	1,23
$G_N^0 \times 10^{-5}$ (Pa)	1,52	1,44	1,48	1,59	1,21	1,18	0,41

Bien que ces premières observations soient en accord avec ce qui était attendu, on s'aperçoit que la valeur du module G_N^0 n'est constante que pour les échantillons PBSd à PBSg autour d'une moyenne égale à $1,51 \cdot 10^5$ Pa. On observe par la suite une diminution de cette valeur qui est surtout marquée pour le dernier échantillon PBSj (Tableau 7). Nous pensons que cette diminution notable est due au fait que ces trois derniers échantillons PBSH à PBSj atteignent leur zone d'écoulement vers des fréquences plus basses que les autres échantillons. En effet, l'équation (36) n'est valable que lorsque $0 < \tau_d \omega \leq 1$ où τ_d est le temps de désenchevêtrement des macromolécules. Comme nous sommes dans le cas d'un polymère polymoléculaire, nous pouvons assimiler τ_d au temps maximum de relaxation τ_m . En considérant les temps maximum de relaxation τ_{mi} (0,53 s) et τ_{mj} (11,64 s) des échantillons PBSi et PBSj, on s'aperçoit que la majeure partie de la gamme de fréquence étudiée sort de cette condition. Nous pouvons supposer qu'il en est de même pour l'échantillon PBSH, dont l'évolution des deux modules G_r' et G_r'' est assez proche de celle de l'échantillon PBSi.

Cependant, nous devons rester assez critiques sur cette valeur moyenne de G_N^0 calculée à partir des échantillons PBSd-PBSg. En effet, si l'on considère l'équation (34) et l'estimation de la masse M_e à partir des valeurs de masse M_c rapportées plus haut, on obtient une estimation de la masse volumique du PBS fondu à 140°C comprise entre 0,3 et $0,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pour un polymère fondu, ces valeurs semblent totalement aberrantes. D'un autre côté, la valeur du module G_c à laquelle se croisent les deux modules G_r' et G_r'' pour l'échantillon PBSj est égale à 34 000 Pa. Certes, nous avons vu précédemment que cet échantillon contient des espèces branchées, mais l'allure de ses modules (Figure 37), vers les hautes fréquences, ne semble pas être affectée par cette architecture. Ce point de croisement G_c peut être considéré comme la sortie du module de conservation du plateau caoutchoutique. Bien que l'évolution des deux modules G_r' et G_r'' soit visualisée sur une échelle logarithmique, l'ordre de grandeur de G_N^0 (comparé à G_c) pourrait être considéré comme acceptable. Il existe également une relation empirique permettant de calculer le module G_N^0 des polymères polymoléculaires et pour lesquels le plateau caoutchoutique n'est pas apparent [172]. Cette relation relie le module de croisement G_c et l'indice I_p d'un polymère donné :

$$\log\left(\frac{G_N^0}{G_c}\right) = 0,38 + \frac{2,63 \log I_p}{1+2,45 \log I_p} \quad (37)$$

A partir de l'indice I_p de l'échantillon PBSj (2,81), on obtient un module G_N^0 égal à $2,98.10^5$ Pa. Bien qu'il ne s'agisse que d'une relation empirique, cette seconde estimation confirme bien l'ordre de grandeur de la valeur que nous avons obtenue précédemment. Enfin, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que certains modules G_N^0 déterminés pour le PLA : $0,9.10^5$ et $2,03.10^5$ Pa [174], $5,5.10^5$ Pa [153] et 1.10^6 Pa [154] et pour le PCL : $1,46.10^5$ et $5,52.10^5$ Pa [174], $9,107.10^5$ Pa [157] et 1.10^6 Pa [156].

3.3. Conclusions

Dans cette partie, nous avons employé des outils classiques de la rhéologie des polymères fondus pour étudier l'influence de la masse molaire sur les propriétés rhéologiques du PBS. Les premiers essais de balayage en fréquence ont tout d'abord montré que le principe de superposition temps-température s'applique bien au PBS, et que la masse M_w augmente de façon significative les deux modules de conservation G' et de perte G'' du PBS. Ensuite, nous avons vu que l'évolution de la viscosité en cisaillement (obtenue à partir de l'égalité de Cox-Merz) suit la relation de Carreau-Yasuda. C'est d'ailleurs à partir de cette relation que nous avons pu mettre en avant le caractère de plus en plus non-Newtonien du PBS avec l'augmentation de la masse M_w . Deux paramètres importants et qui ne sont pas revendiqués dans la littérature ont été calculés : la masse molaire critique d'enchevêtrement M_c et le module du plateau caoutchoutique G_N^0 . Pour la masse M_c , deux estimations ont été faites à 16 000 et 29 500 g.mol⁻¹ mais la première semble être une valeur plus acceptable, tandis que le module G_N^0 a été estimé selon deux méthodes de calcul différentes à $1,51.10^5$ et $2,98.10^5$ Pa. Pour ce dernier paramètre, on voit que les deux valeurs calculées sont du même ordre de grandeur. L'hypothèse selon laquelle l'échantillon de plus haute masse molaire PBSj serait branché a été confirmée par un essai en SEC-TD. Cependant, seules la viscosité limite η_0 et la gamme de fréquence de relaxation semblent être affectées par la nature branchée de cet échantillon. En effet, l'énergie d'activation E_a qui y est associée rentre bien dans la moyenne calculée ($45,02 \pm 3,09$ kJ.mol⁻¹) pour l'ensemble des échantillons de masse M_w supérieure à 23 000 g.mol⁻¹.

4. PROPRIETES THERMIQUES DU PBS

Les propriétés thermiques du PBS ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Tous les échantillons étudiés (Tableau 8) sont d'abord chauffés à 150 °C pendant 10 minutes afin de s'affranchir de l'histoire thermique du polymère. La température a ensuite été baissée à -70°C à une vitesse de 10°C.min⁻¹ dans le but de visualiser la cristallisation du PBS. Et enfin, la température a été élevée une nouvelle fois à 150°C à 10°C.min⁻¹. C'est pendant cette seconde montée que nous avons étudié les phénomènes de transition vitreuse et de fusion du PBS. Ainsi, dans cette partie nous verrons comment la masse molaire peut influencer les différentes transitions (cristallisation, transition vitreuse, cristallisation froide et fusion) qui apparaissent au sein du polymère.

Tableau 8 : Masses molaires moyennes en nombre M_n et en masse M_w des différents échantillons de PBS étudiés en DSC.

Echantillon	PBS1	PBS2	PBS3	PBS4	PBS5	PBS6	PBS7	PBS8
M_n (g.mol ⁻¹)	5 400	10 000	14 500	29 400	40 000	55 300	59 700	69 300
M_w (g.mol ⁻¹)	9 500	17 900	26 000	60 000	96 600	144 400	129 000	158 600

Tous les évènements thermiques qui apparaissent lors de cette étude ont été délimités en utilisant la dérivée première du signal DSC. De plus, et comme nous le verrons par la suite, le PBS se comporte de manière assez complexe dans sa zone de fusion. C'est pourquoi nous avons choisi de nous aider de la dérivée seconde du signal DSC pour déceler les différents évènements endothermiques qui y apparaissent. Cela nous a également permis de dépouiller ces courbes et d'évaluer l'enthalpie de chacun de ces évènements à partir d'un ajustement non linéaire (ANL) (trop souvent appelé à tort déconvolution). Nous nous sommes servis du logiciel Fityk version 0.8.9 en utilisant la méthode de Levenberg-Marquardt. Parmi plusieurs modèles testés (Gaussienne, Gaussienne asymétrique, Voigt, Lorentzien) la Gaussienne asymétrique est le modèle qui était le mieux adapté à nos signaux DSC. Ceci a été validé par l'obtention de meilleurs coefficients de régression R^2 et de khi-deux χ^2 . Pour ce dernier, plus sa valeur est proche de zéro, plus l'ANL et les courbes DSC sont superposés. Les ANL non présentés dans le corps de texte sont donnés dans l'Annexe 3.

Enfin, nous avons également réalisé des essais en DSC modulée en température (Modulated Temperature DSC, MTDSC) qui est une technique de calorimétrie permettant, notamment, de séparer des phénomènes exothermique et endothermique lorsqu'ils ont lieu au même moment. Une explication plus détaillée de cette technique est donnée dans la partie expérimentale de ce mémoire.

4.1. Cristallisation du PBS à partir de l'état fondu

La Figure 45 représente les pics de cristallisation lors du refroidissement à partir de l'état fondu du PBS.

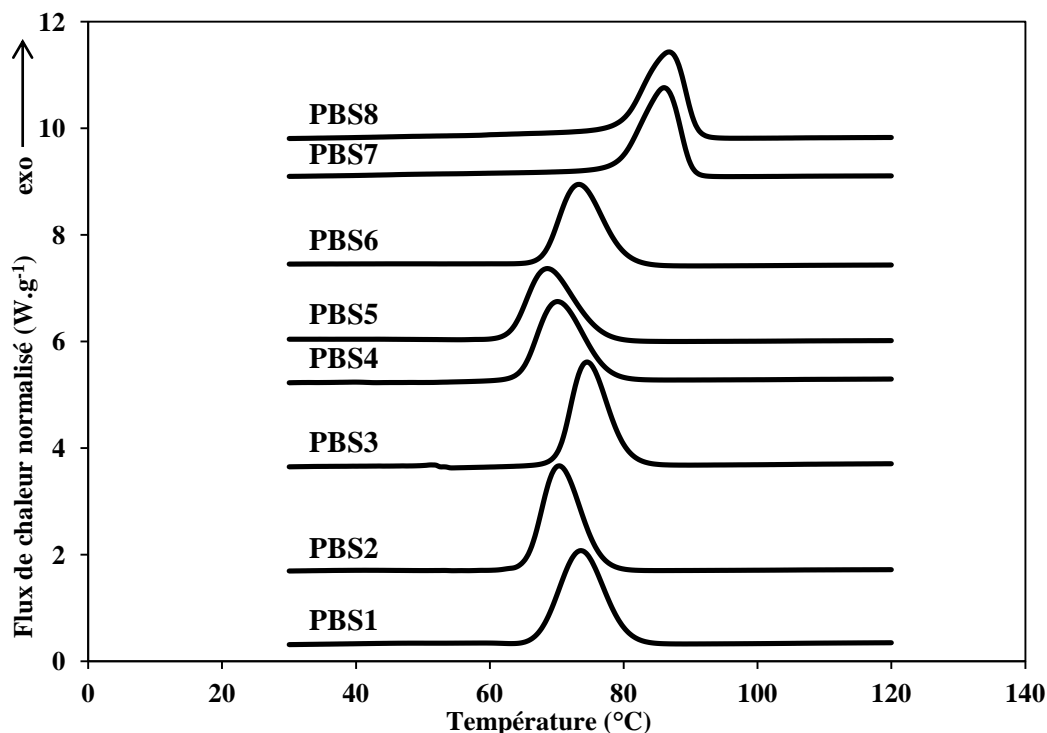


Figure 45 : Thermogrammes lors de la cristallisation des échantillons de PBS.

Ces pics de cristallisation ont une allure assez symétrique pour les échantillons PBS1 à PBS6, alors que les pics des échantillons PBS7 et PBS8 sont légèrement étirés vers les plus faibles températures. Cette première observation semble montrer que la formation des cristaux au sein du PBS est assez homogène. En revanche, il n'y a pas de tendance franche en terme d'évolution de la température de cristallisation T_c pour les échantillons PBS1 à PBS6. On note simplement un très net décalage vers les plus hautes températures pour les deux échantillons de plus haute masse molaire (Tableau 9).

Tableau 9 : Enthalpie et température de cristallisation et intervalle de température de demi-cristallisation pour les différents échantillons de PBS.

Echantillon	PBS1	PBS2	PBS3	PBS4	PBS5	PBS6	PBS7	PBS8
T_c (°C)	73,6	70,4	74,5	70,1	68,6	73,3	86	86,8
$\Delta T_{0,5}$ (°C)	13,6	12,2	12,8	14	15,6	14,2	9,1	10,1
ΔH_c (J.g ⁻¹)	85,1	83	78,5	73,5	68,6	70,3	68,1	70,1

Pour une même vitesse de refroidissement que la nôtre, Yasuniwa et Satou [101] ont mesuré une température de cristallisation autour de 75°C pour un PBS de M_w égale à $1,1 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹, alors que celles de leurs échantillons de M_w égales à $1,8 \cdot 10^5$ et $2,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ étaient comprises entre 80 et 85°C, avec une température T_c légèrement plus basse, de l'ordre de 1°C, pour l'échantillon de M_w égale à $2,5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹. Ils ont expliqué ces résultats en supposant que l'augmentation de la température T_c , entre les deux échantillons de plus faible masse M_w , était due à un effet encore non perceptible des enchevêtrements au sein du PBS, alors que la légère diminution observée entre les échantillons de plus haute masse M_w serait justement liée à un effet d'enchevêtrements. Tout d'abord, il semble difficile de concevoir que pour des masses molaires aussi élevées, les enchevêtrements entre les macromolécules ne soient pas encore perceptibles. De plus, en suivant leur raisonnement, nous devrions observer une très nette diminution de la T_c pour nos échantillons de très faible masse molaire, ce qui n'est pas le cas. Nous pouvons également ajouter qu'une température du même ordre de grandeur que les nôtres ($T_c = 73,8^\circ\text{C}$) a été mesurée par Papageorgiou et al. [175] pour un PBS de M_n égale à 6 800 g.mol⁻¹.

Nous avons également estimé un intervalle de température de demi-cristallisation $\Delta T_{0,5}$ pour chaque échantillon (Tableau 9). Comme nous travaillons à la même vitesse de refroidissement pour l'ensemble des échantillons, $\Delta T_{0,5}$ nous donne une indication sur la vitesse à laquelle cristallisent les échantillons. De la même manière que la température T_c , nous ne pouvons pas affirmer qu'il existe de réelle tendance pour les échantillons PBS1 à PBS6. En revanche, on observe une diminution significative de cet intervalle $\Delta T_{0,5}$ pour les échantillons de plus haute masse molaire PBS7 et PBS8. Cela revient donc à dire que les PBS7 et PBS8 cristallisent plus rapidement que les autres échantillons de plus faible masse molaire.

Le comportement très différent des deux échantillons PBS7 et PBS8 pourrait être expliqué par des effets de mémoire du polymère, comme cela a été suggéré par Rieger [176]. Le terme effets de mémoire signifie que lorsque qu'un polymère est totalement fondu, celui-ci peut garder en mémoire sa structure cristalline initiale. Ce phénomène peut être constaté par l'observation de films minces sphérolitiques sur une plaque chauffante via un microscope optique, où les sphérolites peuvent apparaître au même endroit quand le film est chauffé au-dessus de son point de fusion et refroidi par la suite. Cet effet de mémoire sera d'autant plus marqué si le polymère est fondu à une température comprise entre sa température de fusion T_f et sa température de fusion d'un cristal de taille infinie T_{f0} . Cependant, il a été montré pour le polypropylène que cet effet de mémoire est toujours apparent pour une température supérieure

à la température T_{f0} [177]. Dans notre cas, on peut supposer que cet effet de mémoire est d'autant plus marqué pour les échantillons PBS7 et PBS8 de masse molaire très élevée. En effet, on imagine très bien que la relaxation de ces échantillons, au-delà de leur point de fusion, puisse être réduite par la très grande taille des macromolécules, ce qui induirait une plus grande conservation des germes à l'origine de la nucléation lors du refroidissement suivant. Cette conservation des germes pourrait alors expliquer la formation des cristaux à une température et à une vitesse plus élevées. En revanche, d'après Rieger [176], on ne sait pas si ces germes sont encore sous une forme cristalline ou s'il s'agit seulement d'un degré d'orientation des macromolécules lié à leur lente relaxation.

La mesure de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c nous a permis de constater que la masse molaire a également une grande influence sur la capacité du PBS à cristalliser. Selon Miyata et Masuko [99], l'enthalpie de cristallisation d'un cristal de PBS de taille infinie (ΔH_{c0}) est égale à 200 J.g^{-1} . D'un autre côté, l'enthalpie de fusion (ΔH_{f0}) d'un PBS purement cristallin a été estimée à $210 \pm 10 \text{ J.g}^{-1}$ [105]. En prenant une valeur de 200 J.g^{-1} , nous avons pu suivre l'évolution du taux de cristallinité $\%X_c$ du PBS ($\%X_c = \Delta H_c / \Delta H_{c0} \times 100$) en fonction de la masse M_n (Figure 46).

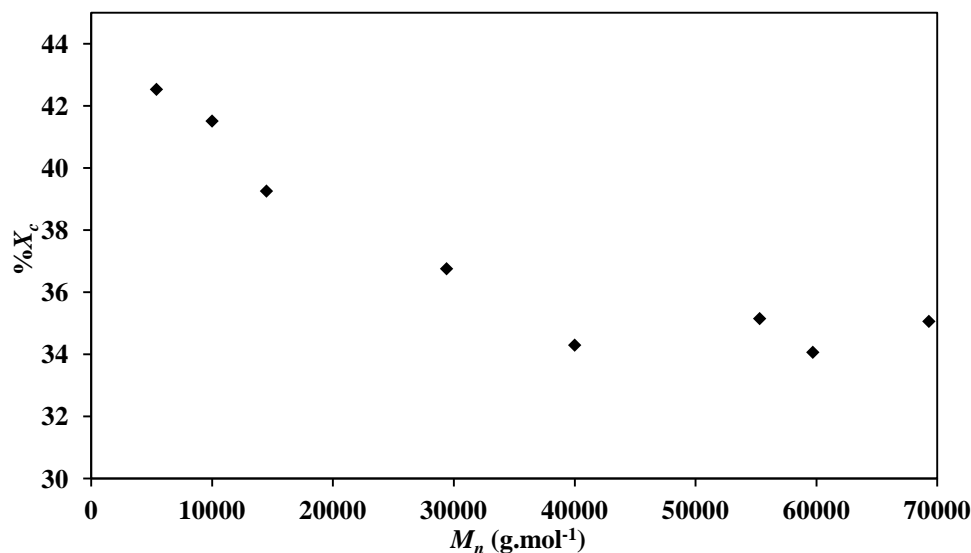


Figure 46 : Evolution du taux de cristallinité du PBS en fonction de la masse molaire M_n .

On observe tout d'abord une diminution du taux de cristallinité d'environ 43 à 35 % lorsque la masse molaire augmente de 5 000 ($M_w = 9 500 \text{ g.mol}^{-1}$) à 40 000 g.mol^{-1} ($M_w = 96 600 \text{ g.mol}^{-1}$). Au-delà de cette valeur, le taux de cristallinité n'évolue plus et reste constant autour de 35 %. Rappelons tout d'abord que dans la partie concernant les propriétés rhéologiques du PBS, nous avons estimé une masse molaire critique d'enchevêtrement M_c

égale à $16\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. De plus, on suppose que la formation des lamelles cristallines au sein d'un polymère se fait directement à partir de l'état enchevêtré des macromolécules fondues [178]. Donc, cette constance du taux de cristallinité, au-delà d'une certaine masse molaire, peut-être expliquée par le fait que les mouvements des macromolécules deviennent limités à partir d'un certain taux d'enchevêtrements. On voit bien ici que les enchevêtrements au sein du PBS ont une influence sur ses propriétés thermiques pour des masses molaires plus faibles que ce qui était envisagé par Yasuniwa et Satou [101].

4.2. Zone de fusion du PBS

4.2.1. Analyse en DSC classique

La Figure 47 représente les thermogrammes autour et pendant la zone de fusion des différents PBS étudiés. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de cette partie, nous nous sommes servis de la dérivée seconde du signal DSC pour attribuer les températures des différents événements endothermiques qui apparaissent lors de cette fusion. Dans la description qui va suivre, les termes T_{f1} , T_{f2} , T_{f3} et T_{f4} désigneront les différents événements endothermiques alors que T_{cf} désignera la cristallisation froide qui apparaît avant la fusion du PBS. ΔH_{f1} et ΔH_{f2} seront les enthalpies endothermiques de T_{f1} et T_{f2} , respectivement. ΔH_{ft} désignera l'enthalpie totale de fusion et ΔH_{cf} l'enthalpie attribuée à la cristallisation froide.

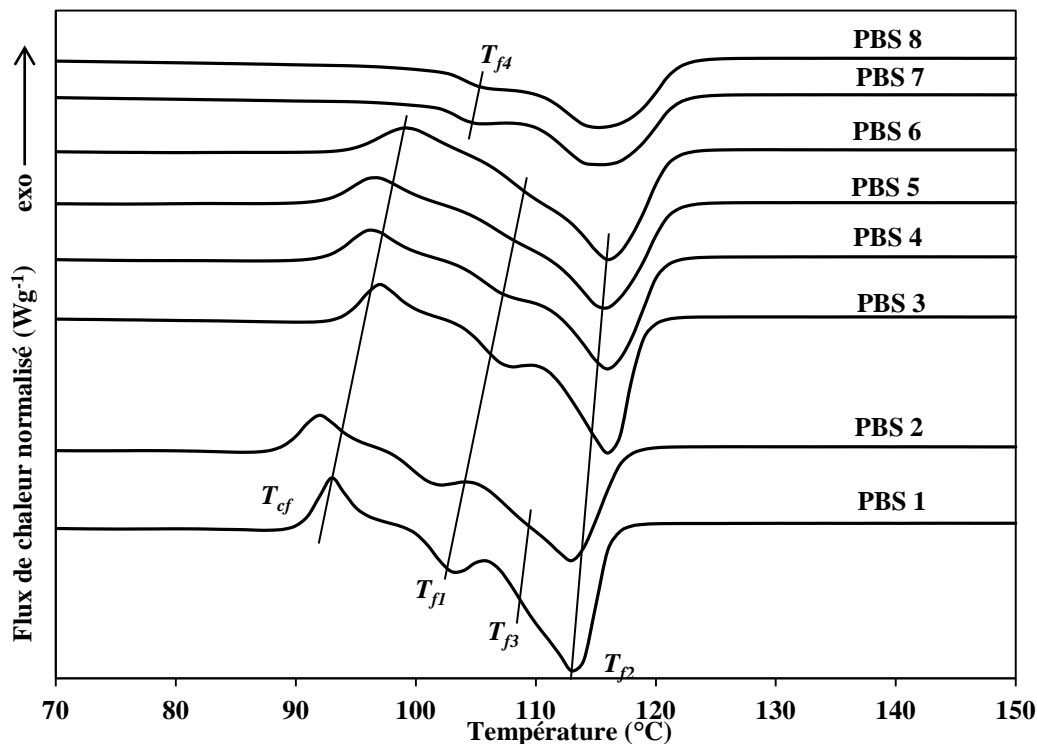


Figure 47 : Thermogrammes des différents PBS lors de leur zone de fusion. Les droites représentent l'évolution des différents évènements exothermique et endothermique.

Ces thermogrammes peuvent être séparés en trois groupes qui dépendent de la masse molaire du PBS. Le premier est formé par les échantillons de plus faible masse molaire PBS1 et PBS2. On note tout d'abord l'apparition d'un pic de cristallisation froide T_{cf} aux alentours de 92°C et qui s'étend sur une gamme de température ΔT_{cf} égale à 10°C pour les deux échantillons. Ce pic T_{cf} est suivi par un premier pic endothermique T_{f1} à 103 et 101,5°C pour le PBS1 et le PBS2, respectivement. Le pic de fusion principal T_{f2} est situé à 113°C et correspond à la fusion des derniers cristaux des échantillons. Cependant, la dérivée seconde du signal DSC, représentée sur la Figure 48 a) pour le PBS1, révèle un troisième endotherme T_{f3} situé à 110 et 109°C pour le PBS1 et le PBS2, respectivement. La séparation de ces endothermes réalisés par ANL nous montre que l'enthalpie de fusion ΔH_{f2} augmente avec la masse molaire (Figure 49) alors que ΔH_{f3} diminue de 36,4 à 26,9 J.g⁻¹. L'enthalpie ΔH_{f1} est constante entre ces deux échantillons (Figure 49).

Le second groupe de thermogrammes est formé par les échantillons PBS3 à PBS6. Comme on peut le voir sur la Figure 47, on retrouve le même genre de profil que le groupe précédent mais avec un décalage des thermogrammes vers les plus hautes températures. La gamme de températures du pic de cristallisation froide T_{cf} s'élargit de 10 à 14°C avec l'augmentation de la masse molaire. La température qui y est attribuée reste inchangée aux

alentours de 96,5°C pour les échantillons PBS3 à PBS5 alors que celle de l'échantillon PBS6 se situe à 99°C. Contrairement au premier groupe, le premier endotherme T_{f1} s'apparente plus à un épaulement qu'à un pic et son enthalpie de fusion ΔH_{f1} diminue avec l'augmentation de la masse molaire (Figure 49). Sa température reste constante autour de 107°C pour les échantillons PBS3 à PBS5 et augmente à 109°C pour le PBS6. La dérivée seconde du signal DSC (Figure 48 b)) nous montre que le pic T_{f3} a disparu et que l'on retrouve seulement le pic T_{f2} situé autour de 116°C.

Enfin, le troisième groupe est formé par les deux échantillons de plus haute masse molaire PBS7 et PBS8. La grande différence que l'on peut observer par rapport aux deux groupes précédents est la disparition de la cristallisation froide T_{cf} et l'apparition d'un nouvel évènement endothermique T_{f4} situé autour de 106°C. La chaleur de fusion de ce nouveau pic T_{f4} diminue de 18,4 à 9,1 J.g⁻¹ avec l'augmentation de la masse molaire de ces deux échantillons. Comme on peut le voir à partir de la dérivée seconde du signal DSC sur la Figure 48 c), le pic final de fusion est divisé en deux parties qui ont été attribuées aux deux endothermes T_{f1} et T_{f2} . Le premier est situé à 114°C alors que le second se trouve autour de 117,5°C. Sur la Figure 49, on observe une grande diminution de l'enthalpie de fusion ΔH_{f2} par rapport aux valeurs du groupe précédent, alors qu'à l'inverse on note une augmentation de l'enthalpie ΔH_{f1} .

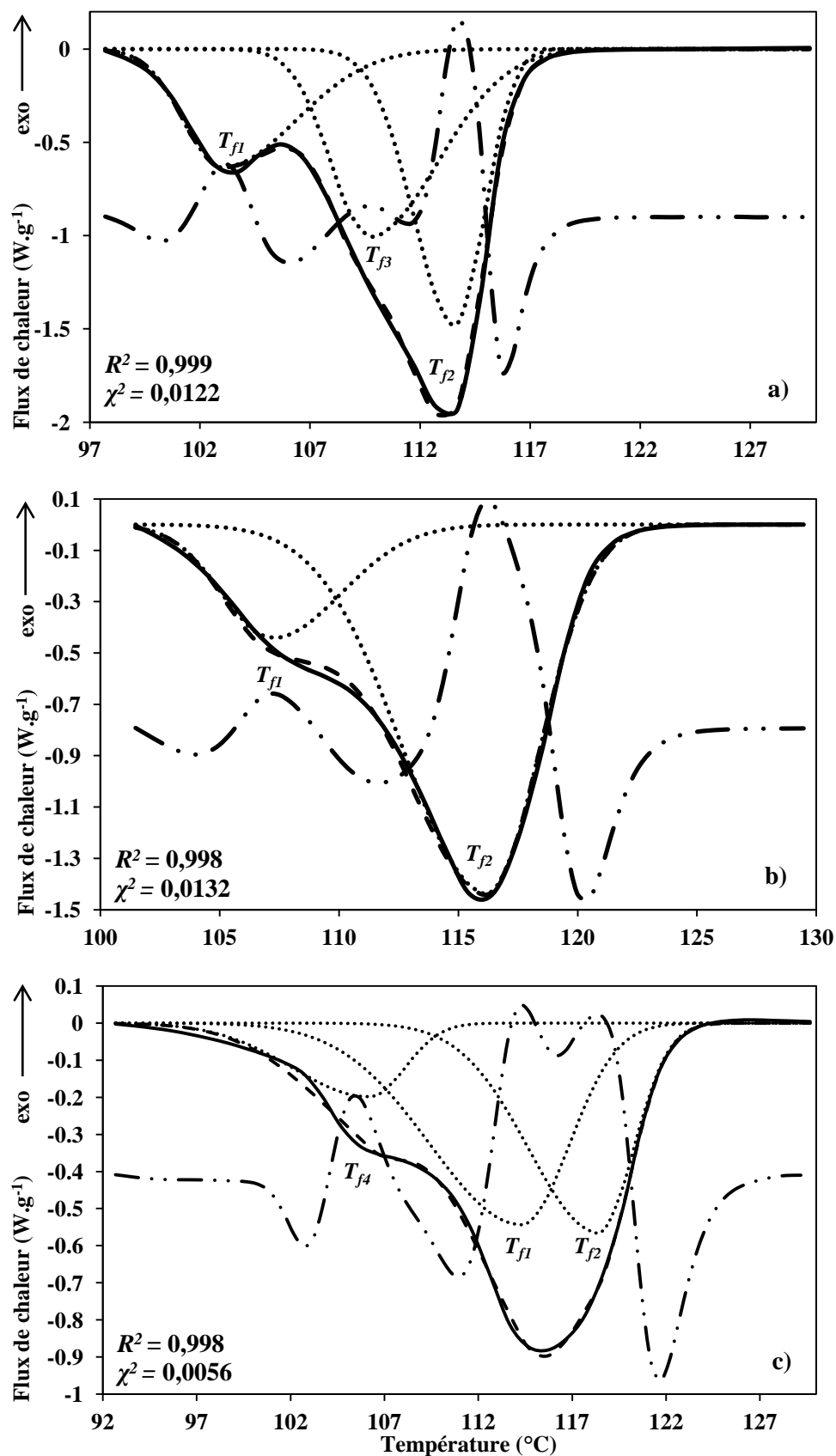


Figure 48 : Signal DSC (—), composantes de l'ANL (···), ANL complet (---) et dérivée seconde (— · · —) du a) PBS1 choisi comme exemple du premier groupe de thermogrammes, b) PBS5 pour le deuxième groupe et c) PBS8 pour le troisième groupe.

Avant de passer à une analyse plus complète de ces observations, nous pouvons déjà affirmer que ce comportement multi-endothémique n'est pas lié à un polymorphisme des cristaux de PBS. En effet, plusieurs études [99,100,105] ont montré que la structure cristalline du PBS est du type monoclinique avant et après l'apparition du pic exothermique T_{cf} . Ce comportement complexe au sein de la fusion est donc lié à une différence de stabilité thermique des cristaux, dépendant d'une différence de tailles des cristaux.

Généralement, le comportement complexe de cette zone de fusion est interprété comme étant un procédé de fusion-recristallisation-fusion. Dans les conditions de notre étude, nous n'observons qu'un procédé du type cristallisation froide-fusion pour les deux premiers groupes de thermogrammes évoqués plus haut, alors que le troisième groupe d'échantillons de plus haute masse molaire ne fait apparaître qu'une fusion au sein du polymère. Selon Yasuniwa et Satou [101], la présence d'un premier pic exothermique T_{cf} serait liée à la transformation de cristaux imparfaits ou instables, formés lors du refroidissement, vers des cristaux plus stables thermiquement, c'est-à-dire avec des lamelles cristallines plus épaisses. De plus, il y aurait également une compétition entre les phénomènes exothermique et endothermique. Dans le cas où ce premier phénomène est dominant, il y a présence d'un pic exothermique et dans le cas contraire présence d'un pic endothermique. Un comportement similaire a été rapporté par Yoo et Im [100]. Les évolutions des deux enthalpies de fusion ΔH_{f1} et ΔH_{f2} sont représentées sur la Figure 49. En présence du pic exothermique T_{cf} l'enthalpie de fusion ΔH_{f2} augmente avec l'augmentation de la masse molaire (jusqu'à environ 15 000 g.mol⁻¹) alors que l'enthalpie ΔH_{f1} tend à diminuer.

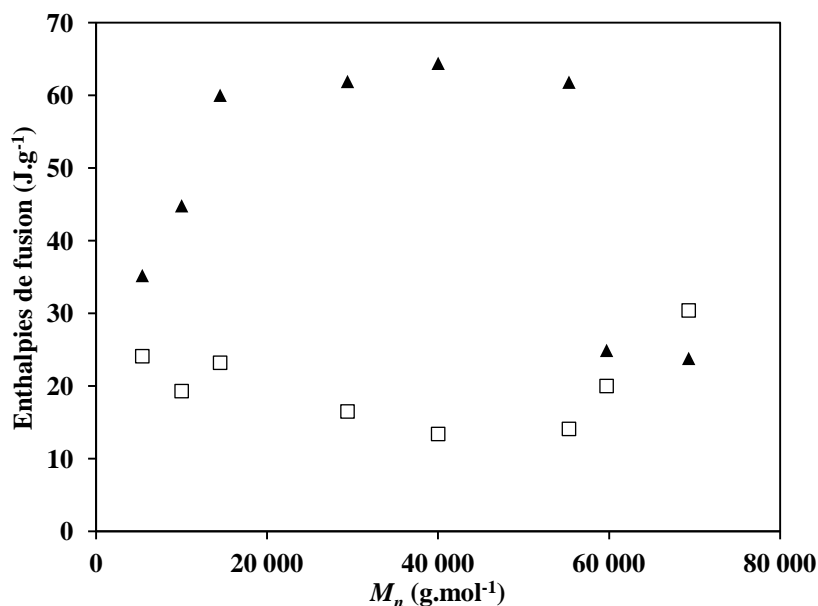


Figure 49 : Evolution des enthalpies de fusion ΔH_{f1} (□) and ΔH_{f2} (▲) en fonction de la masse molaire M_n du PBS.

Pour un même polymère, l'augmentation de la température de fusion est le signe d'une plus grande stabilité des cristaux qui y sont présents. Ce qui signifie que dans le cas de nos échantillons, des cristaux de plus en plus stables sont formés jusqu'à ce que la masse molaire atteigne environ 15 000 g.mol⁻¹. Au-delà, les deux enthalpies ΔH_{f1} et ΔH_{f2} restent à peu près constantes, ce qui signifie que la formation de plus gros cristaux est limitée par la taille des macromolécules. En revanche, la disparition du pic T_{cf} donne lieu à un comportement totalement différent puisque l'on observe une augmentation de l'enthalpie ΔH_{f1} et une très nette diminution de l'enthalpie ΔH_{f2} . Ces évolutions signifient tout d'abord que l'augmentation de la masse molaire jusqu'à environ 15 000 g.mol⁻¹ est une condition essentielle pour que des cristaux de plus en plus épais puissent se former. En revanche, au-delà de cette masse molaire, la taille des macromolécules limite l'épaississement des lamelles cristallines. Dans le même temps, la quantité de cristaux moins épais formés diminue et atteint même son niveau le plus bas. Par la suite, ces évolutions montrent également que la présence d'un phénomène exothermique avant la fusion est une condition essentielle pour que des cristaux plus épais puissent se former et/ou se réorganiser, comme on peut le constater par la chute brutale de l'enthalpie ΔH_{f2} et la remontée de l'enthalpie ΔH_{f1} pour les deux derniers échantillons.

On peut voir, sur la Figure 50, que l'enthalpie de cristallisation ΔH_c est toujours inférieure à l'enthalpie totale de fusion ΔH_{ft} pour les échantillons en présence d'une

cristallisation froide. La différence entre ΔH_{ft} et ΔH_c est comprise entre 5 et 10 J.g⁻¹ alors que l'enthalpie ΔH_{cf} reste constante entre 10 et 12 J.g⁻¹.

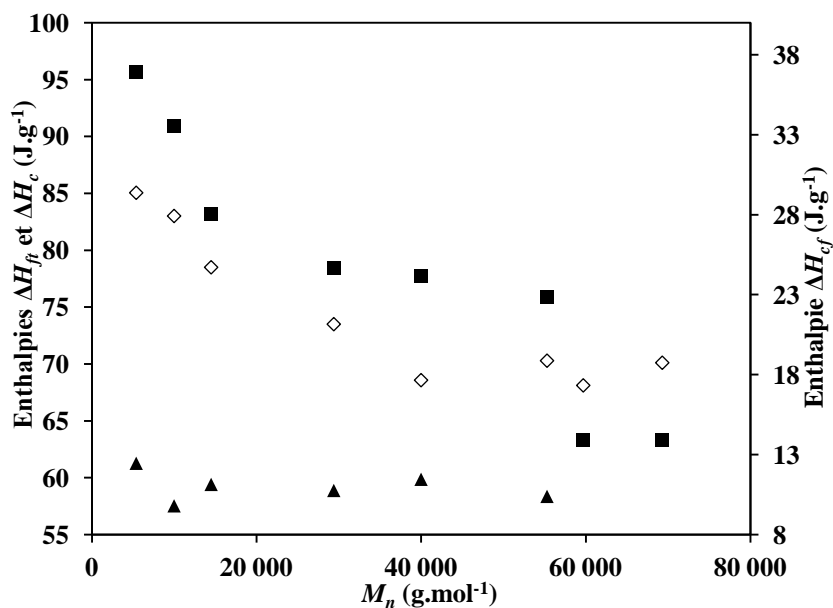


Figure 50 : Evolution des enthalpies totale de fusion ΔH_{ft} (■), de cristallisation ΔH_c (◇) et de cristallisation froide ΔH_{cf} (▲) en fonction de la masse molaire M_n .

Ces résultats nous montrent que la présence d'un pic exothermique T_{cf} n'est pas seulement liée à une réorganisation/recristallisation de cristaux instables. Il semble également qu'une nouvelle phase cristalline, qui n'a pas été formée lors du refroidissement, se forme à partir de la phase amorphe du PBS. Auquel cas, nous nous retrouvons également dans une situation classique de la cristallisation froide d'un polymère aux abords de sa zone de fusion. De plus, l'élargissement de ce pic exothermique avec l'augmentation de la masse molaire montre clairement que la longueur des chaînes ralentit ce procédé de cristallisation froide et de réorganisation. En revanche, la disparition du pic T_{cf} et l'apparition d'un nouvel endotherme T_{f4} pour les deux échantillons PBS7 et PBS8 montrent que le phénomène endothermique devient prédominant pour les masses molaires élevées. Mais à partir de la Figure 50, on remarque également que la tendance s'inverse par rapport aux échantillons précédents puisque l'enthalpie ΔH_c devient supérieure à l'enthalpie ΔH_{ft} . On peut alors supposer que des événements exothermiques, liés à une réorganisation, ont également lieu lors de la fusion de ces deux PBS. Il semble donc que la cristallisation et/ou la réorganisation des cristaux initialement présents devient limitée, mais non pas inhibée par la grande longueur des macromolécules.

4.2.2. Analyse en DSC modulée

Nous avons réalisé des essais en DSC modulée en température (Modulated DSC, MDSC) afin de mettre en avant cet effet de réorganisation qui apparaît lors de la fusion du PBS. Là encore, les phénomènes thermiques qui apparaissent lors de la fusion du PBS ont été étudiés lors de la deuxième montée en température. La description de cette technique ainsi que les conditions dans lesquelles nous avons travaillé sont données dans la partie expérimentale de ce mémoire. Nous précisons juste ici que nous avons travaillé à une vitesse moyenne de chauffage de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une période de 60 s et une amplitude égale à $0,1^{\circ}\text{C}$. Pour illustrer ces essais, la Figure 51 représente trois exemples qui correspondent aux trois groupes de thermogrammes qui ont été mentionnés précédemment. Les thermogrammes des autres échantillons sont donnés en Annexe 4.

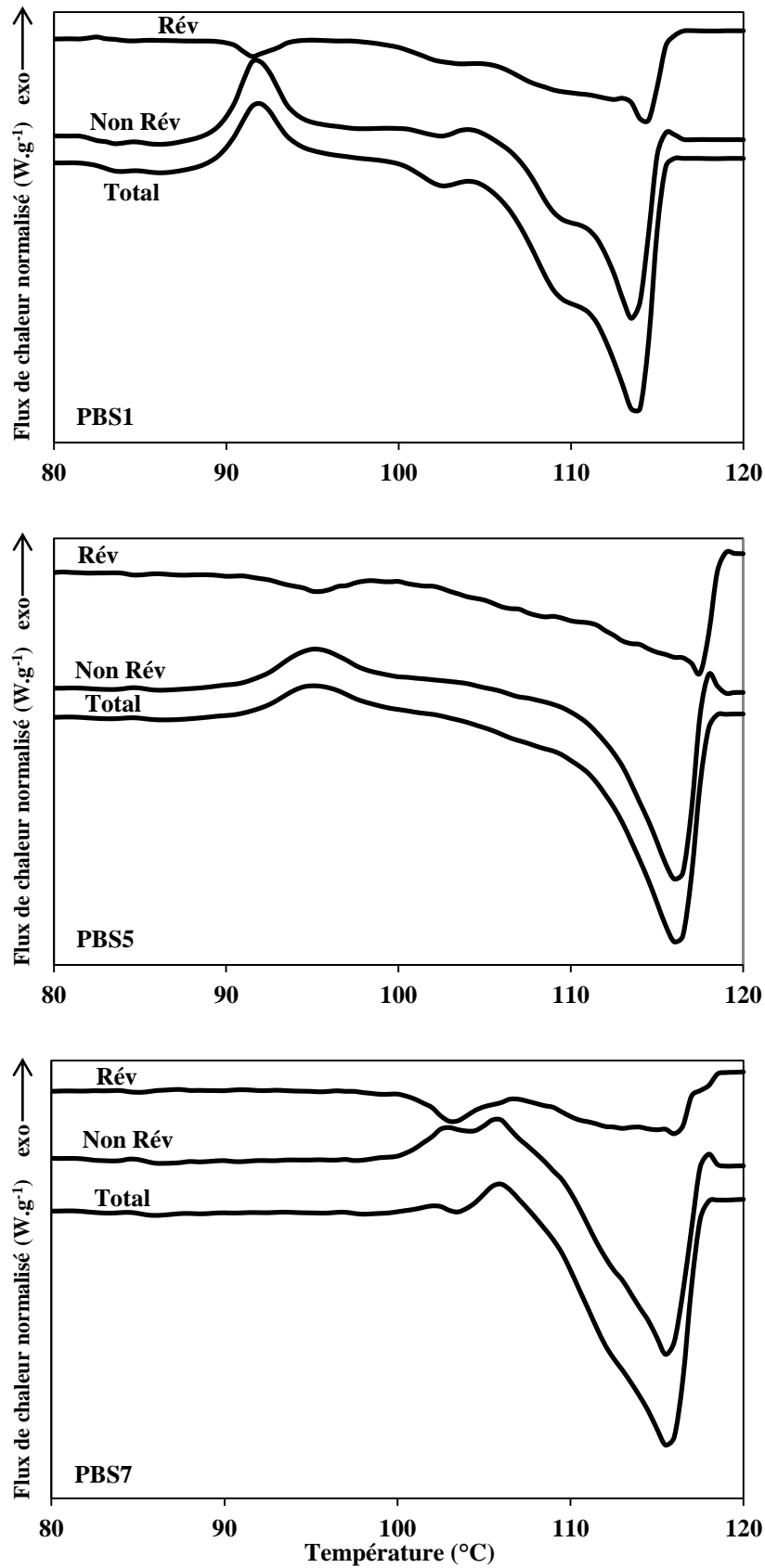


Figure 51 : Thermogrammes des signaux réversible (Rév), non réversible (Non Rév) et total des essais en MDSC pour trois échantillons représentatifs des différents groupes de PBS.

On remarque tout d'abord que les profils du flux total de chaleur des échantillons PBS1 et PBS5 sont similaires à ceux que nous avons pu observer pour une vitesse de chauffage égale à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En revanche, un pic exothermique apparaît avant le pic de fusion sur le signal total de l'échantillon PBS7. Ce pic apparaît aux alentours de 106°C , c'est-à-dire à la même température que ce qui a été observé précédemment lors de l'apparition du nouvel endotherme T_{fd} . Ceci montre, dans un premier temps, que la diminution de la vitesse de chauffage permet aux échantillons de haute masse molaire de se réorganiser. Notons également que le pic final de ce même échantillon est beaucoup moins large que ce qui a été observé à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, et que l'on se retrouve en présence d'un épaulement autour de 112°C .

Les signaux réversibles des échantillons PBS1 et PBS5 mettent bien en évidence la présence d'un phénomène endothermique « dissimulé » sous le pic exothermique du signal total. Cependant, on remarque également que dans ces deux cas, le pic exothermique se forme à une température légèrement inférieure à celle où commence l'évènement endothermique sur le signal réversible. Cette différence est plus prononcée pour le PBS1. Cette observation suggérerait donc que des cristaux se forment tout d'abord à partir de la phase amorphe et non pas suite à une première fusion de cristaux instables. Ce dernier phénomène a probablement lieu dans un second temps. On observe enfin la présence d'une fusion réversible tout au long de la fusion de ces deux échantillons.

Le comportement de l'échantillon PBS7 présente quelques différences avec les échantillons précédents. Le premier évènement endothermique qui apparaît sur le signal réversible est beaucoup plus prononcé, et il débute à une température assez similaire à celle où débute le premier pic exothermique sur le signal non réversible. D'ailleurs, le signal total met bien en évidence le phénomène de compétition entre ces deux évènements puisque l'on n'y détecte quasiment aucune variation entre 100 et 104°C . On voit ensuite apparaître un second pic exothermique sur le signal non réversible au-dessus de 104°C , alors qu'au même moment, le premier pic endothermique du signal réversible se termine. Ceci se traduit par la présence d'un pic exothermique sur le signal total. De la même manière que les deux échantillons précédents, une fusion réversible est observée tout au long de la fusion.

Les signaux obtenus en DSC conventionnel par Qiu et al. [103] à une vitesse de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un PBS de masse M_w égale à $140\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ faisaient apparaître deux endothermes bien distincts au niveau de la zone de fusion du PBS. Ils ont ensuite pu mettre en évidence l'apparition d'un évènement exothermique entre ces deux endothermes par des essais en MDSC réalisés à une vitesse de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Cependant, les conditions expérimentales de leurs essais montrent qu'ils travaillaient en mode *heat-cool*, ce qui tend à favoriser la

recristallisation des macromolécules. Papageorgiou et Bikiaris [105] ont observé un phénomène de cristallisation sur le signal non réversible lors de la fusion d'un PBS de masse molaire M_n égale à 6 900 g.mol⁻¹. Ils ont employé une méthode de MDSC par étapes pendant laquelle il y a alternance de montée en température et d'isotherme. L'augmentation de l'intensité du signal réversible montrait qu'il existait bien une réorganisation, sous forme de cristaux plus stables, tout au long de la fusion de leur échantillon. Cependant, la faible masse molaire de l'échantillon étudié pourrait faciliter la réorganisation des macromolécules et être à l'origine d'un signal réversible aussi fort.

Selon Wunderlich et al. [179–181] cette composante endothermique réversible, lors de la fusion d'un polymère, serait liée à l'incapacité pour une macromolécule de se séparer du cristal auquel elle est attachée. Ce cristal d'ancrage aurait une température de fusion plus élevée et servirait alors de site de nucléation pour permettre la réorganisation des macromolécules qui viennent de fondre. Ces effets réversibles seraient plus marqués au sein de cristaux métastables. Ceci signifie que la composante réversible du signal DSC est moins marquée avec la perfection des cristaux. Pour Hu et al. [182] ce phénomène réversible est lié à la capacité des chaînes à glisser les unes par rapport aux autres au sein du cristal. L'explication la plus probable serait liée au volume libre créé par les zones de repliement des macromolécules à la surface des cristaux.

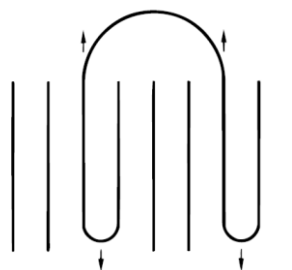


Figure 52 : Représentation schématique de la balance entre la force d'extraction par la boucle étirée et l'épaississement des lamelles [182].

Lors de la fusion, les zones de repliement sont tirées hors du cristal par un phénomène d'extraction représenté par les flèches du haut (grande boucle étirée) sur la Figure 52. A l'inverse, lors de la cristallisation, les zones de repliement tendent à revenir vers l'extérieur du cristal (flèche du bas sur la Figure 52), ayant pour effet d'étirer la grande boucle et d'augmenter l'épaisseur du cristal. Pendant la fusion d'un polymère, il existerait donc une compétition entre ces deux forces opposées et qui serait uniquement liée au glissement des chaînes. C'est cette compétition qui serait à l'origine de la composante réversible du signal DSC.

La Figure 53 représente l'évolution de l'enthalpie de fusion réversible ΔH_{frev} des échantillons de PBS en fonction de la masse molaire M_n .

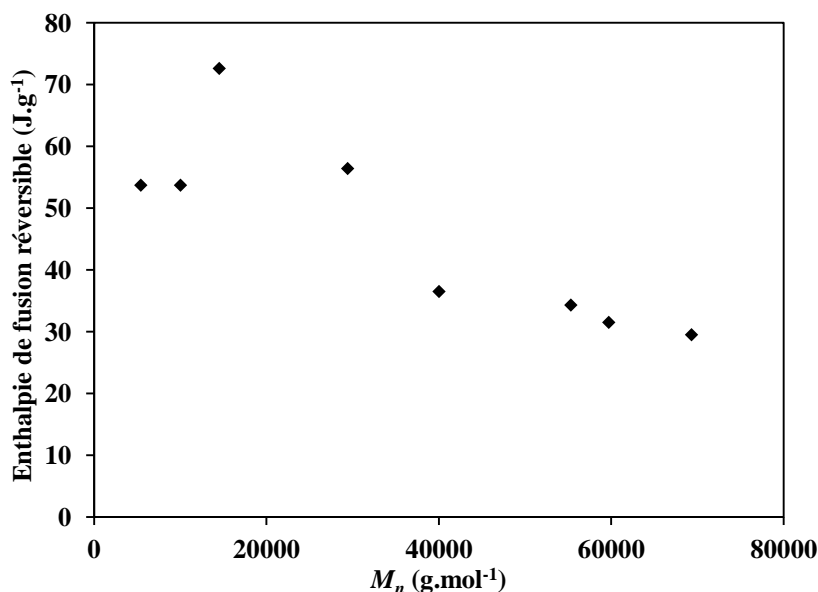


Figure 53 : Evolution de l'enthalpie de fusion réversible du PBS en fonction de la masse molaire.

Bien que l'enthalpie ΔH_{frev} de l'échantillon PBS3 de masse molaire égale à 14 500 g.mol⁻¹ soit supérieure à toutes les autres, il semblerait que nous ayons deux comportements bien distincts dans cette série d'échantillons. En effet, on observe une très nette diminution de l'enthalpie ΔH_{frev} à partir d'une masse molaire supérieure à 30 000 g.mol⁻¹. Par la suite, cette enthalpie diminue lentement lorsque la longueur des chaînes augmente. On peut alors émettre deux hypothèses par rapport à ce comportement : à partir d'une certaine masse molaire les cristaux formés deviennent plus stables et sont donc moins affectés par des phénomènes de fusion-réorganisation. On peut aussi supposer que la longueur des chaînes limite cet effet de glissement qui apparaît au sein des cristaux comme cela a été proposé par Hu et al. [182], ce qui aurait pour effet de diminuer l'effet réversible au sein de la fusion du PBS.

Il est également possible de supposer que les valeurs identiques d'enthalpie ΔH_{frev} des deux échantillons PBS1 et PBS2 de plus faible masse molaire soient liées à un mécanisme de réorganisation différent. Rappelons que, pour ces deux échantillons, tous les évènements exothermique et endothermique étaient situés à des températures inférieures à ce qui a été observé pour le reste de la série. On observerait alors par la suite une diminution très rapide de l'enthalpie ΔH_{frev} entre 14 500 et 40 000 g.mol⁻¹, puis une différence moins marquée pour les échantillons de masse molaire supérieure.

4.3. La température de transition vitreuse

La Figure 54 a) représente les thermogrammes de différents échantillons de PBS lors du passage de la transition vitreuse. La température de transition vitreuse T_g , qui a été déterminée à partir du point d'inflexion, se situe à $-32\pm 2^\circ\text{C}$ pour une gamme de masses molaires M_n qui s'étend de 5 400 à 69 300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comme on peut le constater sur ces courbes, il y a une nette augmentation de la différence de capacité calorifique ΔC_p avec l'augmentation de la masse molaire qui est également bien mise en évidence sur la Figure 54 b). A l'instar de l'évolution du taux de phase cristalline (Figure 46), on observe une stabilisation de cette différence ΔC_p à partir d'une masse molaire se situant aux alentours de 40 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

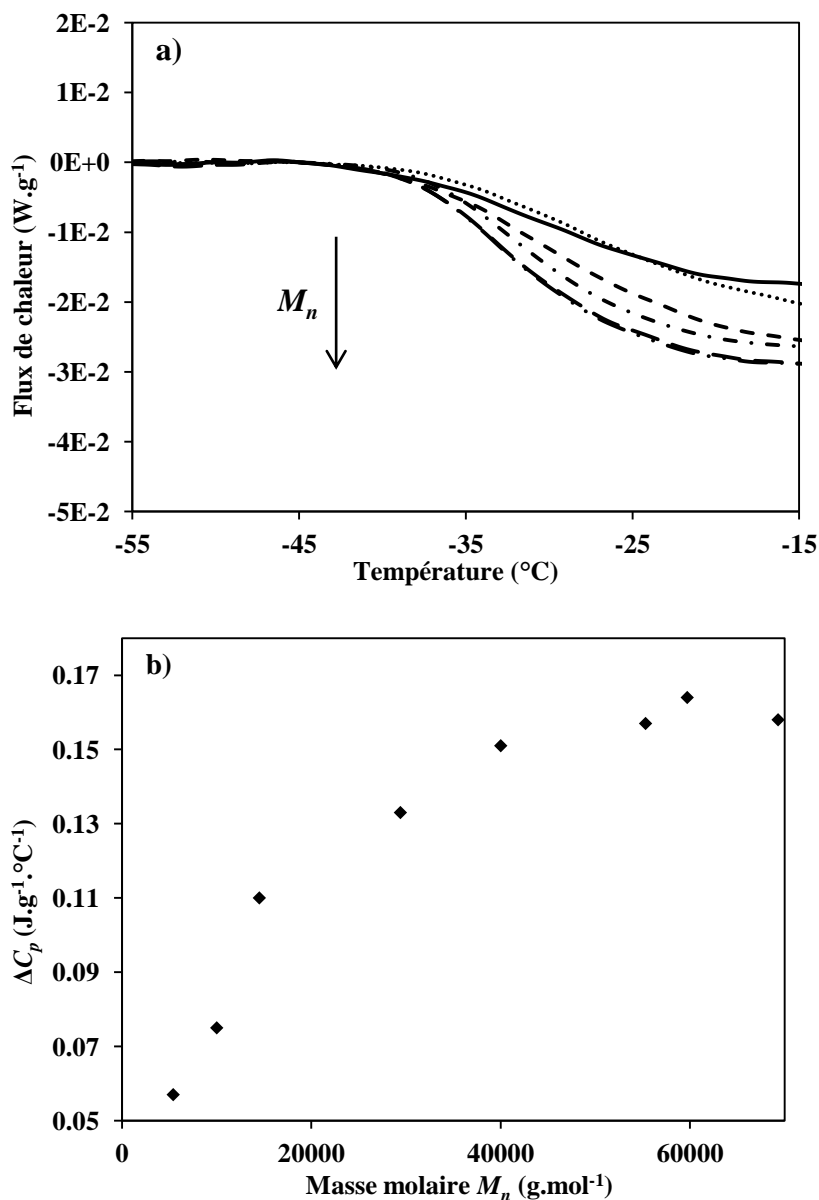


Figure 54 : a) thermogrammes lors du passage de la transition vitreuse pour des PBS de différentes masses molaires et b) évolution de la différence de capacité calorifique ΔC_p en fonction de la masse molaire.

En réalité, cette augmentation est liée à la différence de cristallinité des échantillons étudiés. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie concernant la cristallisation du PBS, le taux de phase cristalline (Figure 46) a tendance à diminuer avec l'augmentation de M_n ce qui, à l'inverse, tend à augmenter le taux de phase amorphe du polymère. Des résultats assez similaires ont été obtenus par Menczel et al. [3] sur des échantillons de PET. Ils constataient également une augmentation de la différence de capacité calorifique liée à la transition vitreuse avec la diminution du taux de phase cristalline.

A partir des informations recueillies lors de la cristallisation et de la transition vitreuse du PBS, nous avons constaté qu'il existait une dépendance linéaire entre l'enthalpie de cristallisation ΔH_c et la différence ΔC_p liée à la transition vitreuse du PBS.

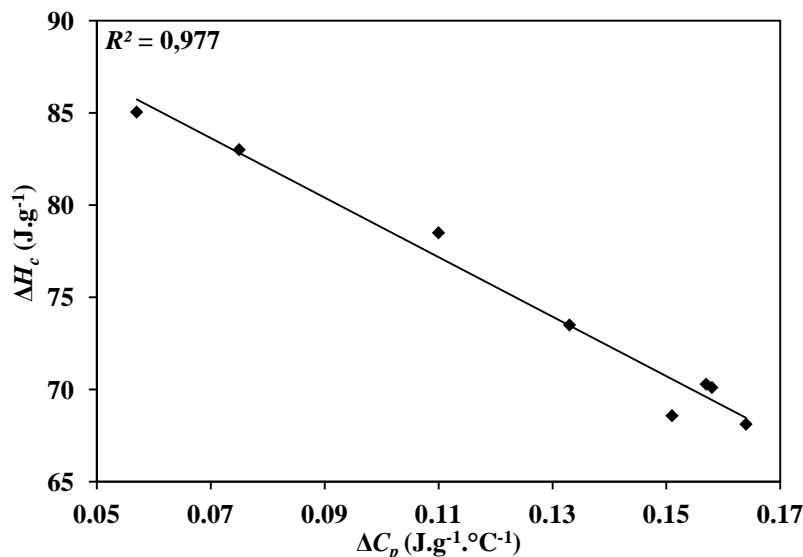


Figure 55 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c en fonction de la différence de capacité calorifique ΔC_p liée à la transition vitreuse du PBS.

La Figure 55 nous montre bien que l'enthalpie de cristallisation ΔH_c (et donc le taux de cristallinité) diminue avec l'augmentation de la différence ΔC_p , jusqu'à atteindre une zone (où ΔC_p est comprise entre 0,15 et 0,17 $J \cdot g^{-1}$) où les points expérimentaux se regroupent. Cette zone correspond à ce que l'on a pu observer précédemment, c'est-à-dire la stabilisation de l'enthalpie de cristallisation et de la différence ΔC_p à partir d'une masse molaire à peu près égale à 40 000 $g \cdot mol^{-1}$. La régression linéaire de l'ensemble de ces points expérimentaux permet de remonter à l'équation suivante :

$$\Delta H_c = -161,6\Delta C_p + 94,95 \quad (38)$$

Nous n'avons pas trouvé de références mentionnant ce genre de comportement et ce résultat semble difficile à interpréter. En effet, en supposant que nous soyons dans le cas d'un polymère 100 % cristallin, la différence ΔC_p associée à la transition vitreuse serait nulle, mais l'enthalpie ΔH_c correspondante ne serait plus égale qu'à 94,95 $J \cdot g^{-1}$ (soit $\%X_c = 45$ %), ce qui est bien loin de l'enthalpie de cristallisation d'un cristal de PBS de taille infinie ($\Delta H_{c0} = 200$ $J \cdot g^{-1}$). Finalement, cette équation pourrait simplement servir à prévoir l'enthalpie ΔH_c ou la différence ΔC_p au passage de la transition vitreuse pour le PBS dans la gamme de masses molaires que nous avons étudiée, et dans nos conditions de vitesses de chauffage et de refroidissement.

4.4. Conclusions

Cette étude sur les propriétés thermiques nous a tout d'abord permis de remonter aux températures caractéristiques du PBS. Nous avons pu voir que la température de transition vitreuse se situe aux alentours de -32°C et la température de fusion entre 113 et 116°C pour une gamme de masses molaires M_n comprise entre $5\,400$ et $69\,300\text{ g.mol}^{-1}$. La température de cristallisation, quant à elle, est beaucoup plus variable puisqu'elle se situe entre 69 et 75°C pour une gamme de masses molaires comprises entre $5\,400$ et $55\,300\text{ g.mol}^{-1}$, et augmente entre 86 et 87°C pour des masses M_n plus élevées. Cette dernière augmentation pourrait être liée à un effet mémoire du polymère lors de sa fusion qui n'aurait pas le temps de relaxer suffisamment pour briser sa structure. Nous avons obtenu de nombreuses informations sur le comportement complexe du PBS lors de sa fusion à partir des données obtenues en DSC classique et en DSC modulée en température. Tout d'abord, nous avons constaté que la cristallisation froide n'était pas simplement due à un phénomène de réorganisation des cristaux déjà présents, mais que nous sommes également dans le cas d'une cristallisation à partir de la phase amorphe du PBS. Ensuite, les nombreux événements endothermiques qui apparaissent lors de la fusion du PBS montrent qu'il existe une large distribution dans la taille des cristaux présents au sein du polymère. Les cristaux les plus instables se forment pour les échantillons de plus faible masse molaire (jusqu'à $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$). La formation de ces cristaux plus fins peut s'expliquer par la taille courte des macromolécules. La gamme de masses molaires comprises entre $30\,000$ et $55\,300\text{ g.mol}^{-1}$ est celle qui présente une proportion plus élevée de cristaux plus stables. En revanche, il est assez difficile de savoir si cette formation est plus liée à la cristallisation lors du refroidissement précédent ou aux phénomènes de réorganisation apparaissant tout au long de la fusion du PBS. L'hypothèse la plus probable serait de dire que l'épaississement des cristaux est lié d'une part à la présence d'une cristallisation froide et d'autre part à la présence d'une fusion réversible mise en avant par les essais en MDSC. La cristallisation froide semble jouer un rôle important dans cette réorganisation puisque sa disparition pour les échantillons de masse M_n plus élevée se traduit par une diminution de la proportion en cristaux plus épais.

5. DETERMINATION DES PARAMETRES DE MARK-HOUWINK-SAKURADA DU PBS

L'objectif de ce paragraphe est la détermination des paramètres de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PBS en solution dans le chloroforme à 30°C. En effet, tout d'abord nous n'avons trouvé aucun article dans la littérature mentionnant le calcul de ces paramètres puis, ils nous seront utiles pour l'évaluation du branchement dans la partie sur le PBS branché.

5.1. Rappels théoriques sur la viscosité en solution diluée

Avant d'aborder l'équation de MHS, on peut faire un bref rappel des principales viscosités qui sont employées dans l'étude des polymères en solution diluée :

- η_r : la viscosité relative qui est le rapport entre la viscosité de la solution de polymère η et celle du solvant pur η_0
- $\eta_{sp.}$: la viscosité spécifique qui est une mesure de l'augmentation de viscosité que provoque l'addition d'un polymère dans un solvant et qui est définie par :

$$\eta_{sp.} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad (39)$$

- $\eta_{red.}$: la viscosité réduite ($\eta_{red.} = \eta_{sp.}/c$, avec c la concentration de la solution) qui caractérise la capacité propre à un polymère d'accroître la viscosité relative, qui est aussi qualifiée de viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans la limite des dilutions infinies [137] :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp.}}{c} \right) \quad (40)$$

C'est Staudinger [183] qui, le premier, s'est aperçu qu'il existe un lien entre la taille des macromolécules et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et qui a pu être établi de façon empirique par la relation de MHS :

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (41)$$

La masse molaire M_v calculée ici est la masse molaire moyenne viscosimétrique qui est définie par :

$$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (42)$$

où N_i représente la quantité d'entités de masse molaire M_i présentes dans le système. En général α est compris entre 0,5 et 0,9 et donc $M_n < M_v < M_w$.

D'une manière générale, les paramètres a et K de la relation de MHS sont dépendants du couple polymère-solvant et de la température d'analyse. L'exposant a donne des informations sur la conformation du polymère analysé dans un solvant donné. Il est compris entre 0 et 0,5 pour les polymères branchés, entre 0,5 et 0,8 pour des chaînes flexibles (pelotes statistiques), entre 0,8 et 1 pour des molécules rigides et est égal à 2 pour des bâtonnets rigides [184]. Dans le cas des pelotes statistiques, a est un indicateur de l'interaction entre le polymère et le solvant. Il sera égal à 0,5 à l'état non perturbé (conditions θ) et à environ 0,8 pour un polymère en solution dans un bon solvant. Il est important de préciser que cette équation ne peut s'appliquer que pour des polymères de masse molaire supérieure à 2.10^4 g.mol⁻¹, en raison du caractère non gaussien des petites chaînes qui ne peuvent être considérées comme des pelotes statistiques [137].

Classiquement, les paramètres de MHS sont obtenus en mesurant d'une part la viscosité $[\eta]$ du couple polymère-solvant étudié et d'autre part la masse molaire M_w du polymère. Seulement, dans le cas d'un polymère polymoléculaire comme le PBS, et comme nous l'avons mentionné plus haut, les masses molaires M_v et M_w ne sont pas équivalentes, ce qui peut donc mener à une certaine erreur dans l'estimation des paramètres de MHS. C'est pourquoi nous les avons mesurés directement à partir de la SEC-Triple Détection. Non seulement cette technique nous permet d'accéder directement à la masse molaire absolue et à la viscosité $[\eta]$ du PBS en solution en une seule manipulation, mais en plus le couple $[\eta]$ - M_w est mesuré pour chaque fraction d'élution de l'échantillon. Ce dernier point est très intéressant car chaque fraction d'élution peut être considérée comme étant constituée par une population isomoléculaire de l'échantillon.

5.2. Estimation des paramètres de MHS

Les deux paramètres a et K ont été déterminés à partir d'une série de PBS linéaires issus des prélèvements d'une seule synthèse réalisée chez ARD avec un ratio AS/BDO égal à 1,1 et pour un taux en TBT égal à 0,2 %mass./AS. Dans le code des échantillons PBSPx (Tableau 10), le chiffre x correspond aux heures de prélèvement des échantillons durant l'étape de polycondensation sous vide. Les paramètres de MHS sont calculés directement à partir de la relation $\log[\eta] = f(\log M_w)$ tracée par le logiciel d'analyse Cirrus de la SEC-TD pour chaque échantillon.

La Figure 56 est un exemple de l'évolution de $\log[\eta] = f(\log M_w)$ pour l'échantillon PBSP5 sur un intervalle de masses M_w comprises entre 30 000 et 140 000 g.mol^{-1} .

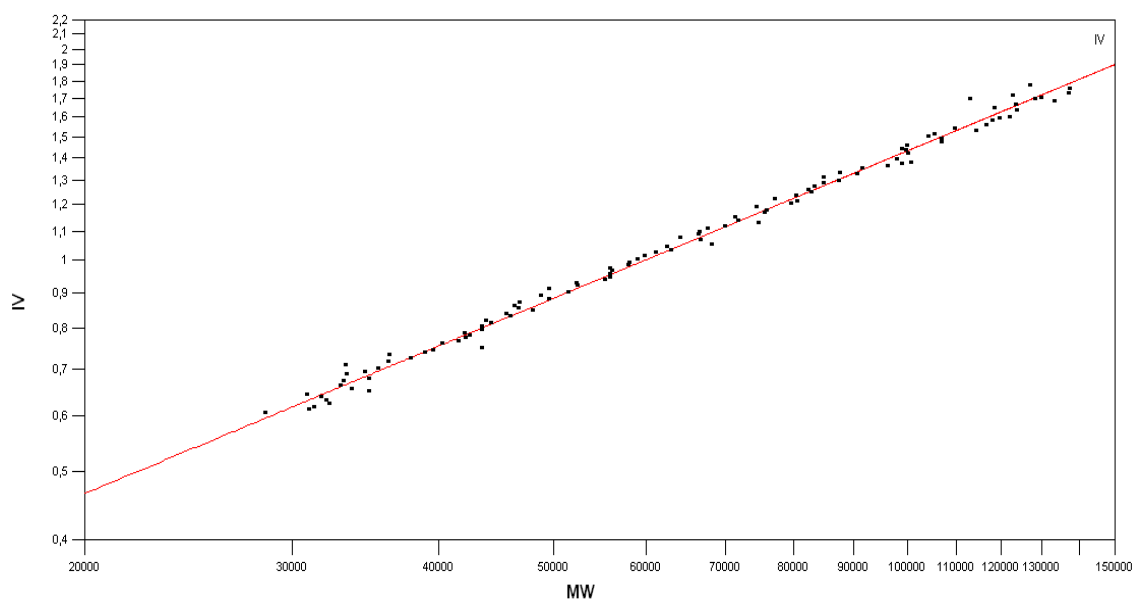


Figure 56 : Evolution de la viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse M_w (points noirs) de l'échantillon PBSP5. La droite rouge correspond à la courbe de régression linéaire tracée par le logiciel.

Cette figure montre bien l'évolution linéaire de $\log[\eta] = f(\log M_w)$ pour la gamme de masses molaires étudiée. La pente de la régression linéaire nous permet de déterminer le facteur a qui, dans ce cas, est égal à 0,698. Le paramètre K , qui est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine de cette régression, est égal à $46,05 \cdot 10^{-5} \text{ dL.g}^{-1}$. Les paramètres déterminés pour l'ensemble des échantillons sont regroupés dans le Tableau 10. Trois injections par échantillon ont été réalisées car le volume mort présent entre les détecteurs peut être une source d'erreurs pour la détermination des paramètres de MHS [185].

Tableau 10 : Valeurs des paramètres de l'équation de MHS pour le PBS.

Echantillon Gamme de M_w (g.mol^{-1})	a_1	a_2	a_3	Moyenne a	$K_1 \times 10^5$ (dL.g^{-1})	$K_2 \times 10^5$ (dL.g^{-1})	$K_3 \times 10^5$ (dL.g^{-1})	Moyenne $K \times 10^5$ (dL.g^{-1})
PBSP2 25 000-70 000	0,693	0,725	0,736	0,718	43,12	29,67	29,323	33,138
PBSP3 24 000-90 000	0,724	0,716	0,729	0,723	33,748	38,266	31,882	34,632
PBSP4 30 000-130 000	0,702	0,711	0,702	0,705	44,814	38,87	48,562	44,085
PBSP5 30 000-140 000	0,682	0,698	0,703	0,694	50,366	46,05	44,61	47,012
PBSP6 30 000-140 000	0,675	0,67	0,707	0,684	63,347	65,774	41,292	66,804
PBSP7 30 000-140 000	0,653	0,663	0,695	0,67	74,864	66,807	47,541	63,07

Dans l'ensemble, on observe une bonne cohérence des paramètres de MHS pour un même échantillon. De même, les valeurs des échantillons PBSP2 à PBSP5 sont assez proches, tandis que l'on observe une légère diminution de a et une augmentation plus marquée de K pour les deux échantillons PBSP6 et PBSP7. Nous nous sommes limités à un intervalle de masses M_w comprises entre 30 000 et 140 000 g.mol⁻¹ pour ces deux derniers afin de pouvoir les comparer aux autres échantillons de la série. En revanche, lorsque nous avons étendu cette intervalle jusqu'à environ 230 000 g.mol⁻¹, nous nous sommes aperçus que la valeur de a continuait à diminuer et celle de K à augmenter : $a = 0,654$ et $K = 79,186.10^{-5}$ dL.g⁻¹ pour PBSP6 et $a = 0,646$ et $K = 80,991.10^{-5}$ dL.g⁻¹ pour PBSP7. Cette déviation encore plus marquée a été attribuée à une évolution non linéaire de $\log[\eta] = f(\log M_w)$ pour ces deux échantillons. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 57, comparée à la droite de la régression linéaire (droite rouge), l'évolution de la viscosité (points noirs) devient légèrement courbée. Cet effet est d'autant plus marqué pour l'échantillon PBSP7 (Figure 57 b)). Pour ce dernier, on commence même à distinguer deux pentes différentes qui se croisent pour une masse M_w à peu près égale à 100 000 g.mol⁻¹.

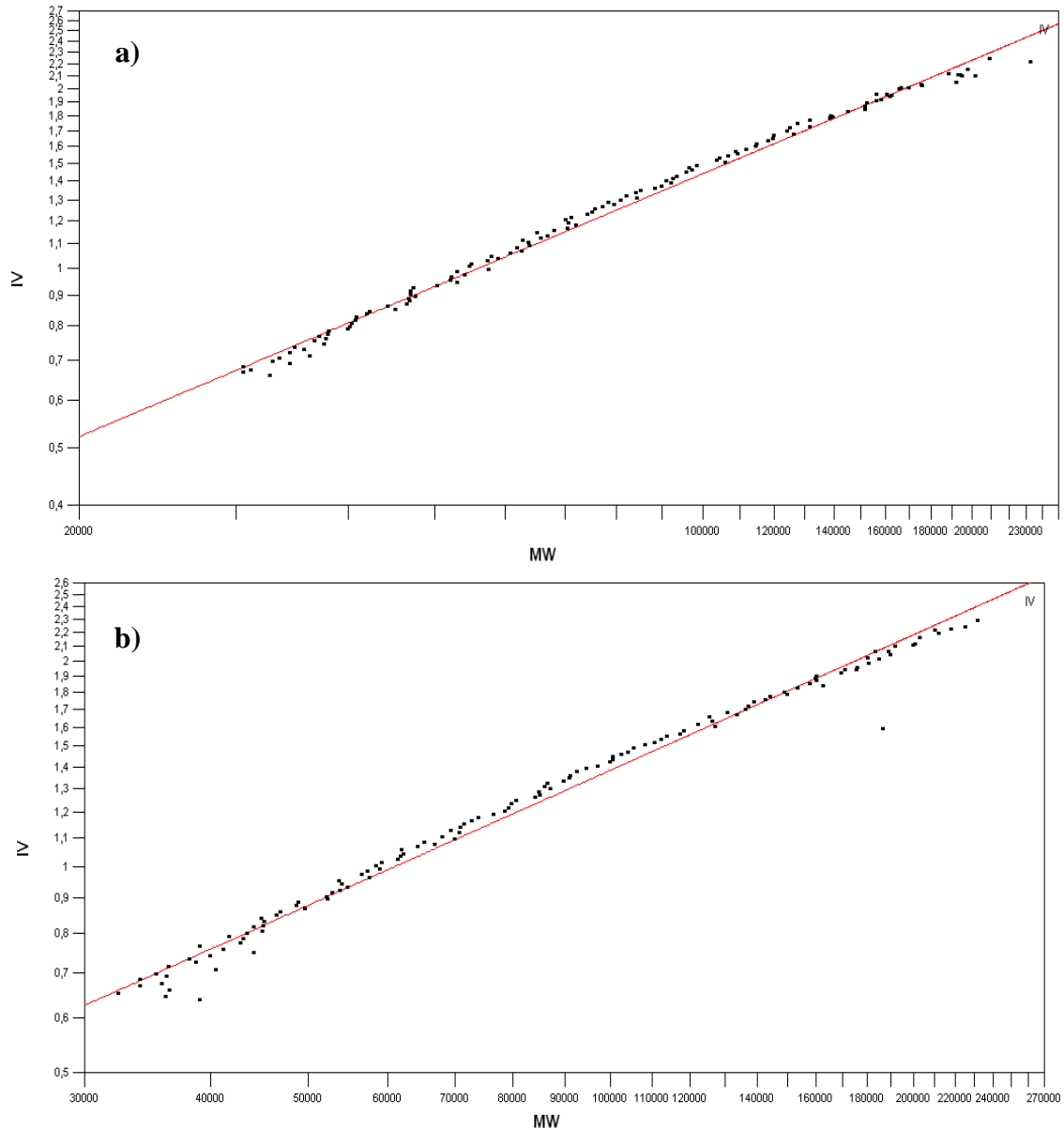


Figure 57 : Evolution de la viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse M_w (points noirs) de l'échantillon a) PBSP6 et b) PBSP7 sur intervalle de masses M_w comprises entre 30 000 et 230 000 g.mol⁻¹. La droite rouge correspond à la courbe de régression linéaire tracée par le logiciel.

Cette évolution non linéaire peut être attribuée à la formation d'espèces branchées lors des dernières heures de la réaction, comme nous l'avons déjà mis en avant dans la partie sur les propriétés rhéologiques du PBS linéaire. Ainsi, nous avons calculé une valeur moyenne des paramètres de MHS en excluant ces deux derniers échantillons. Nous obtenons alors une valeur de a égale à 0,71 et de K égale à $39,718 \cdot 10^{-5}$ dL.g⁻¹. La valeur de a montre bien que le PBS se comporte effectivement comme une pelote statistique lorsqu'il est mis en solution dans le chloroforme à 30°C. Comme nous l'avons précisé plus haut, il n'existe pas d'estimation de ces paramètres dans la littérature, nous ne pouvons donc pas faire de comparaison. En revanche, le paramètre a du PLA en solution dans le chloroforme à 30°C a

été estimé à 0,777 [186]. Cependant, il y a un grand désaccord sur l'estimation du facteur a du PLA, puisque des valeurs comprises entre 0,72 et 0,83 ont également été rapportées pour une température égale à 25°C [187]. De la même manière, des valeurs dispersées de a sont rapportées dans la littérature pour le PCL en solution dans le chloroforme : 0,786 (25°C) [188], 0,71 (25°C) [189] et 0,828 (30°C) [190].

Bien que nous ne puissions faire de comparaison avec la littérature, nous pouvons tout de même vérifier si le calcul de la masse molaire du PBS à partir des paramètres que nous avons estimés est valable ou non. Ainsi, le Tableau 11 regroupe les masses molaires absolues M_w des échantillons PBSP2 à PBSP5 et les masses molaires calculées à partir de la viscosité intrinsèque de chacun de ces échantillons.

Tableau 11 : Comparaison entre la masse molaire calculée à partir de la SEC-TD et celle calculée à partir de la relation de MHS.

Echantillon	M_w^a (g.mol ⁻¹)	$[\eta]$ (dL.g ⁻¹)	M_w^b (g.mol ⁻¹)
PBSP2	25 600	0,444	19 700
PBSP3	31 600	0,5919	29 500
PBSP4	37 600	0,7604	41 900
PBSP5	43 800	0,7656	42 300

^a M_w calculée à partir de la SEC-TD

^b M_w à partir de la relation de MHS

Les masses molaires calculées à partir de la viscosité $[\eta]$ et de nos paramètres a et K sont très proches des valeurs de masses molaires absolues obtenues à partir de la SEC-TD. Ce constat nous permet donc de valider les paramètres calculés dans cette étude. Bien sûr, il serait intéressant de comparer ces paramètres avec ceux calculés à partir d'une autre méthode de mesure. On pourrait, par exemple, d'une part mesurer la viscosité avec un viscosimètre capillaire du type Ubbelohde et d'autre part mesurer la masse molaire absolue à partir d'un détecteur en diffusion de la lumière. Bien qu'elles n'aient pas été mises en avant dans notre cas, ceci permettrait de s'affranchir des erreurs qui peuvent être liées au volume mort présent entre les détecteurs de la SEC-TD.

6. ETUDE THEORIQUE DU MECANISME D'ESTERIFICATION ENTRE L'ACIDE SUCCINIQUE ET LE BUTANE-1,4-DIOL

6.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'étude théorique des mécanismes d'estérification non catalysée et autocatalysée entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol. L'objectif principal ici est de vérifier si le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier peut être retranscrit pour la réaction entre l'AS et le BDO. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode de chimie quantique qui nous a permis de décrire les différentes étapes de ces mécanismes. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Pr. Frédéric Bohr, enseignant-chercheur au sein du LISM. En 2002, l'Université de Reims Champagne Ardenne a fait l'acquisition d'un Centre de Calcul appelé ROMEO. Depuis, ce calculateur a été renouvelé deux fois, le dernier datant de 2010 sous le nom de CLOVIS. C'est avec ce dernier que nous avons pu réaliser les calculs des différentes étapes d'estérification entre les deux monomères du PBS. Les structures de chaque molécule, ou d'ensemble de molécules, ont été construites à partir du logiciel MOLDEN.

Nous avons employé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) [191]. Le potentiel d'échange-corrélation utilisé pour cette étude est le potentiel hybride MO6 [192] alors que la base d'orbitales atomiques est la 6-31G**. Des calculs préliminaires ont été effectués en phase gazeuse, mais les résultats présentés ici ont été obtenus en phase liquide en imposant une constante diélectrique ϵ égale à 6 pour le continuum environnant. Pour le calcul de cette constante, nous avons considéré que la réaction se déroule dans les mêmes conditions qu'à 200°C, c'est-à-dire que l'AS et le BDO forment un mélange homogène (ce qui est d'ailleurs le cas lors des synthèses du PBS). Cependant, nous n'avons pas trouvé de valeur ϵ pour l'AS à cette température. Nous avons donc fait une moyenne à partir de la valeur trouvée dans la littérature pour le BDO à 200 °C ($\epsilon = 12$) [193], en considérant un mélange stœchiométrique. Ceci permet de prendre en compte l'effet des interactions avec les autres monomères environnants.

La figure que nous avons déjà présentée dans la partie sur la synthèse du PBS linéaire est rapportée ici (Figure 58).

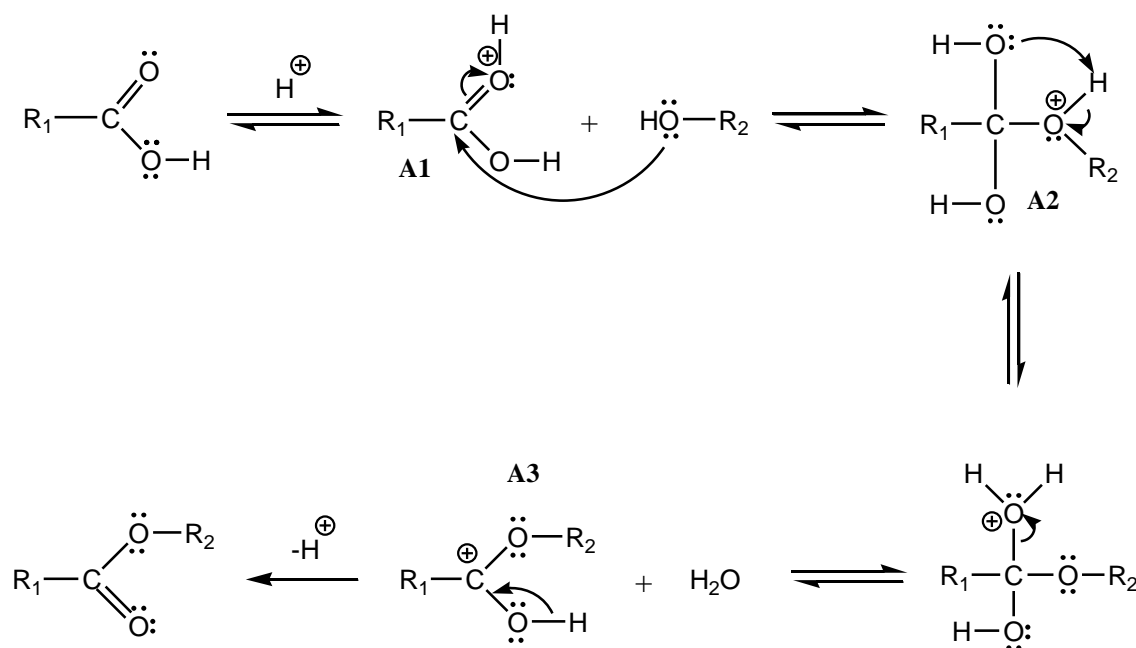


Figure 58 : Mécanisme d'estérification de Fischer-Speier.

Elle décrit les différentes étapes du mécanisme d'estérification entre un alcool et un acide carboxylique. Ce mécanisme, en présence d'un catalyseur acide, est connu sous le nom d'estérification de Fischer-Speier et est admis depuis de nombreuses années. C'est ce même mécanisme qui est employé pour décrire l'estérification autocatalysée par la molécule acide carboxylique. De plus, depuis les nombreux travaux menés par Flory [66,138,139], la cinétique de polyestérification autocatalysée entre un diacide et un diol est également bien établie. Cependant, il n'existe pas d'étude théorique qui permette de valider le mécanisme d'estérification non catalysée et autocatalysée entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol. Yu et al. [194] ont étudié les mécanismes de réaction non catalysée et autocatalysée entre l'éthylène glycol et l'AS. Ils ont comparé l'effet des monomères acide et alcool ainsi que de l'eau comme catalyseurs et ils en ont conclu que le monomère acide permettait d'atteindre des vitesses de réaction plus élevées. Une autre étude traite du mécanisme de la catalyse qui apparaît lors de la polycondensation du PET [195]. L'étude a été portée sur le mécanisme de coordination entre le diéthylène téréphtalate (DET) et des catalyseurs alcoxymétalliques d'antimoine, de germanium et de titane. Les auteurs en ont conclu que le mécanisme le plus probable passerait par la coordination entre l'atome métallique du catalyseur et l'oxygène du groupement carbonyle de la fonction ester du DET. Par la suite, l'oxygène du ligand fixé à l'atome métallique attaque le carbone de la fonction ester du DET pour former un cycle à quatre centres.

Dans un premier temps, nous allons donc présenter les résultats obtenus pour l'estérification non catalysée entre le BDO et l'AS. Ensuite, nous décrirons le mécanisme complet de l'estérification autocatalysée par le monomère acide, l'AS. Ainsi, nous pourrions comparer ces étapes avec celles proposées par le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier et voir laquelle d'entre elles est l'étape cinétiquement déterminante. La Figure 59 représente la modélisation sous MOLDEN des deux monomères AS et BDO. Dans l'ensemble des modélisations présentées ci-après, les atomes de carbone seront représentés par des boules marron, les atomes d'oxygène par des boules rouges et les atomes d'hydrogène par des boules blanches.

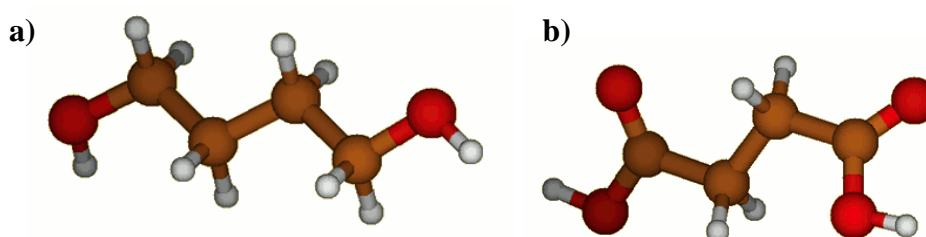


Figure 59 : Modélisation des deux monomères : a) 1,4-butanediol et b) acide succinique

6.2. La réaction non catalysée

6.2.1. Mécanisme de réaction

Nous avons abordé la réaction non catalysée par l'attaque directe de l'oxygène d'une des fonctions alcools du BDO sur le carbone d'une des fonctions acides de l'AS. Avant de modéliser cette approche, il est nécessaire de modéliser les deux molécules seules afin de comparer les variations d'énergie qui ont lieu lors de la réaction. Les géométries des deux monomères ont été optimisées puis un calcul a permis de vérifier que chaque optimisation correspondait à un minimum d'énergie. C'est le cas si toutes les fréquences de vibration de la géométrie sont réelles.

L'attaque du monomère alcool sur le monomère acide passe par un maximum d'énergie qui correspond à l'état de transition de la réaction (TSd, Figure 60). Ce passage vers un maximum est caractérisé par une fréquence de vibration imaginaire. Le chemin réactionnel complet peut être déterminé en suivant la direction privilégiée de part et d'autre de l'état de transition, c'est-à-dire vers les réactifs (R) ou vers les produits de réaction (P).

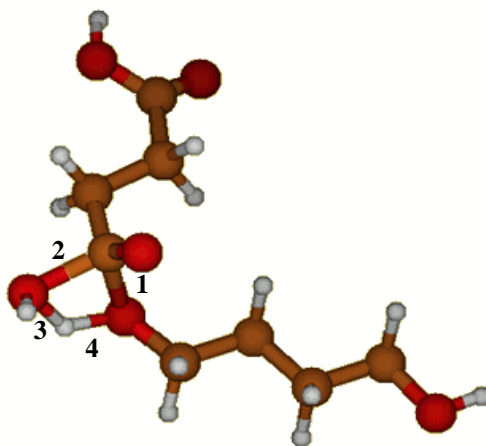


Figure 60 : Etat de transition (TSd) de l'estérification non catalysée entre l'AS et le BDO.

La Figure 60 montre bien que le carbone de la fonction carbonyle de l'acide est attaqué par l'oxygène de la fonction hydroxyle du monomère alcool. Il se forme un cycle à quatre centres C-O-H-O dont la longueur des liaisons C-O (1 et 2 sur la Figure 60) sont équivalentes : $C-O_{(1)} = 1,67 \text{ \AA}$ et $C-O_{(2)} = 1,68 \text{ \AA}$. Les liaisons O-H (3 et 4 sur la Figure 60) le sont également puisque : $O-H_{(3)} = 1,19 \text{ \AA}$ et $O-H_{(4)} = 1,23 \text{ \AA}$.

Le sous-produit de réaction, l'eau, est formé à partir du groupement hydroxyle de l'acide et de l'atome d'hydrogène issu de la fonction hydroxyle du monomère alcool.

6.2.2. Profil d'énergie potentielle

L'optimisation de la géométrie des produits de réaction (eau et ester) nous a permis de tracer un profil d'énergie potentielle relative aux réactifs (Figure 61).

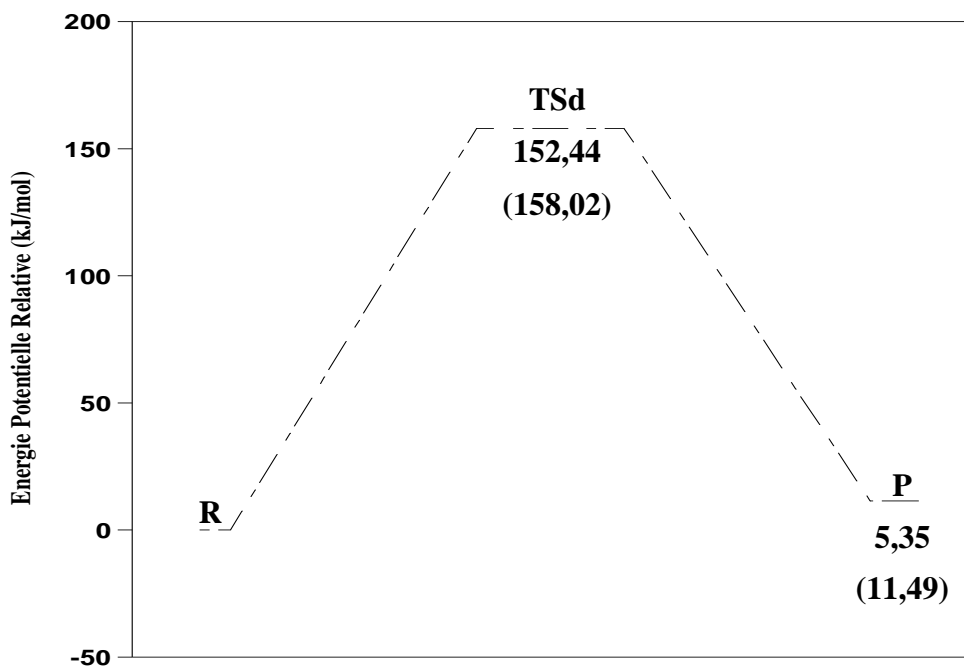


Figure 61 : Profil de l'énergie potentielle relative aux réactifs pour l'estérification non catalysée entre l'AS et le BDO. Valeur du haut : $H(0K)$. Valeur du bas : énergie électronique E .

Sur ce profil, nous avons représenté le $H(0K)$ (valeur du haut) et l'énergie électronique E (valeur du bas). Comme on peut le constater, la barrière d'énergie associée à TSd est assez élevée ($152,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ce qui indiquerait que ce chemin de réaction n'est pas favorable. La faible différence ($\Delta H = 5,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) positive entre les énergies potentielles du produit final et des réactifs nous indique que la réaction globale est légèrement endothermique.

6.3. La réaction autocatalysée par le monomère acide

Comme nous l'avons montré sur la Figure 58, le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier se déroule en plusieurs étapes. Nous allons donc décrire la modélisation effectuée pour chacune de ces étapes, ce qui nous permettra d'établir un profil d'énergie sur l'ensemble de la réaction.

6.3.1. Protonation du groupement carbonyle du monomère acide

La première étape de ce mécanisme est le transfert d'un proton issu de la fonction hydroxyle d'un groupement carboxyle d'un monomère AS vers l'oxygène de la fonction carbonyle d'un second monomère AS. Nous avons testé deux approches différentes pour la protonation de l'AS. Tout d'abord, nous avons essayé de modéliser cette étape par l'approche d'un proton libre sur la fonction carbonyle. Puis, nous avons tenté d'optimiser la rencontre entre deux groupements carboxyles de deux monomères AS, afin de modéliser l'échange de

proton de la fonction hydroxyle de l'un vers la fonction carbonyle de l'autre. Dans les deux cas, nous n'avons pu localiser d'état de transition, ce qui montre l'absence d'une barrière d'énergie électronique.

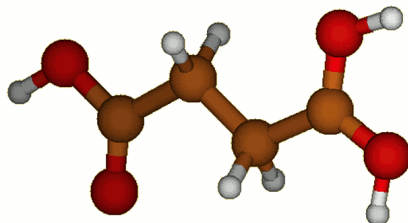


Figure 62 : Acide succinique protoné A1.

Cependant, nous avons pu noter que le passage de l'AS vers l'AS protoné A1 (Figure 62) est caractérisé par une grande diminution de l'énergie potentielle ($\Delta H = -993,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

6.3.2. Attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool

La seconde étape correspond à l'attaque nucléophile de l'oxygène d'une fonction alcool du BDO sur le carbone de la fonction carbonyle protonée de l'AS. Comme on peut le voir sur la Figure 63, cette étape passe par la formation d'un complexe moléculaire (CM) entre ces deux entités. Ce CM est stabilisé par la liaison hydrogène (pointillés sur la Figure 63) qui se crée entre l'hydrogène de la fonction hydroxyle du BDO et l'oxygène de la fonction carbonyle non protonée du groupement carboxyle de l'AS. La longueur de cette liaison est égale à 1,83 Å et c'est elle qui permet une bonne orientation entre l'oxygène de la fonction hydroxyle du BDO et le carbone chargé de l'AS (distance égale à 2,37 Å).

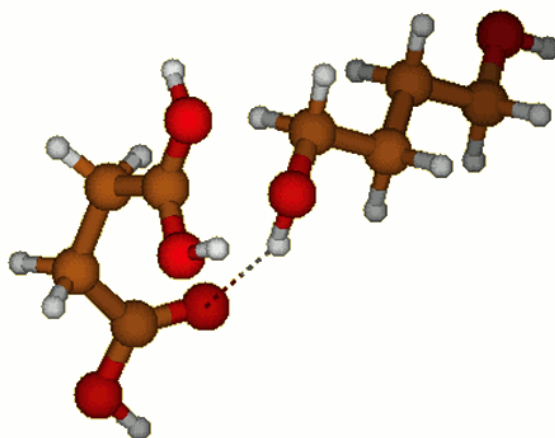


Figure 63 : Complexe moléculaire CM formé lors de l'attaque nucléophile de l'oxygène du BDO sur le carbocation de l'AS. Les pointillés illustrent la liaison hydrogène entre l'hydrogène et l'oxygène.

A partir du CM, le chemin de réaction de cette étape passe par un état de transition TS1 (Figure 64) qui est caractérisé par la présence d'une fréquence de vibration imaginaire parmi les modes normaux de vibration. On observe une diminution de la distance entre l'oxygène de la fonction hydroxyle du BDO et le carbone chargé de l'AS (1,85 Å). La liaison hydrogène évoquée précédemment est toujours présente et la distance entre les deux atomes concernés est réduite de 0,16 Å (1,67 Å). Cette diminution de la distance a pour effet de stabiliser le complexe formé entre ces deux entités. Sans cette stabilisation, la barrière d'énergie électronique serait encore plus élevée.

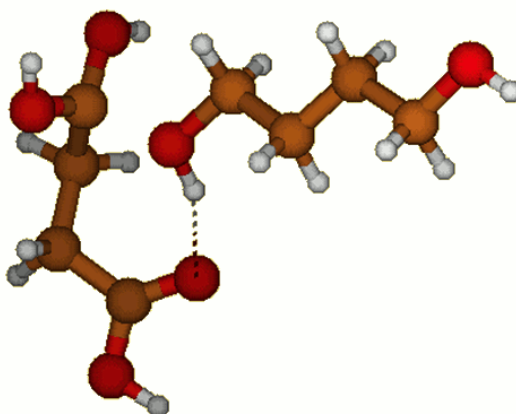


Figure 64 : Etat de transition TS1 lors de l'attaque nucléophile du BDO sur l'AS protoné. Les pointillés illustrent la liaison hydrogène entre l'hydrogène et l'oxygène.

Enfin, la géométrie du produit de réaction A2 (Figure 65) montre bien la formation d'un ion oxonium par la liaison entre l'oxygène du BDO et le carbone du groupement carboxyle de l'AS. La faible différence négative ($-11,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre l'énergie potentielle du produit A2 et celle du CM nous indique que la formation de cette nouvelle liaison C-O est exothermique.

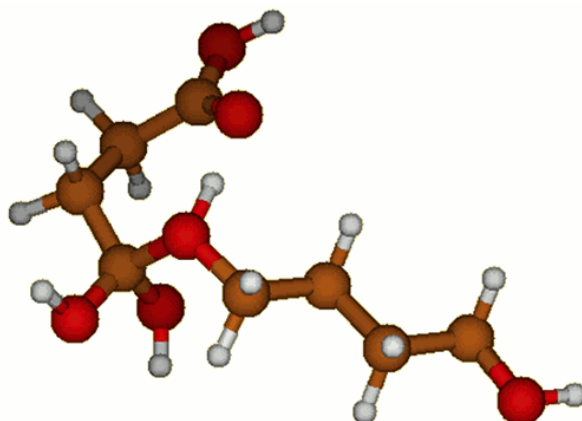


Figure 65 : Produit A2 de la réaction entre le BDO et l'AS protoné.

6.3.3. Départ d'une molécule d'eau

En théorie, le mécanisme d'estérification est suivi par un transfert de proton de l'ion oxonium A2 vers un des deux oxygènes des fonctions hydroxyles liées au carbone du groupement carboxylique de l'AS. Cependant, nous n'avons jamais réussi à obtenir une forme stable de ce nouvel ion oxonium. En effet, ce transfert de proton se soldait toujours par le départ d'une molécule d'eau qui est, théoriquement, l'étape qui suit la formation de ce nouvel ion oxonium. Par contre, nous avons localisé un état de transition TS2 (Figure 66) qui lie directement l'ion oxonium A2 au produit de réaction A3 (Figure 67) issu du départ de la molécule d'eau.

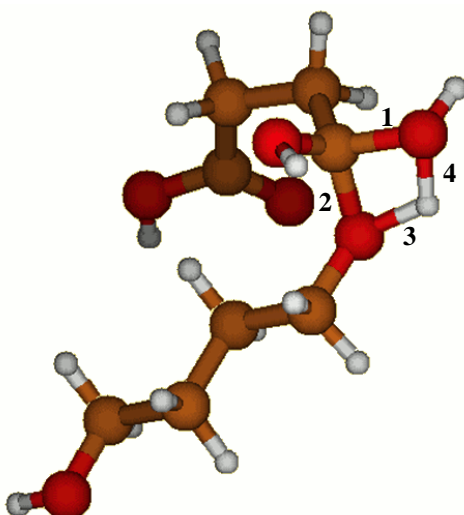


Figure 66 : Etat de transition TS2 lors de l'étape du départ de la molécule d'eau.

Cet état de transition TS2 est caractérisé par la formation d'un cycle à quatre centres C-O-H-O. Comme dans le cas de la réaction non catalysée, les longueurs des liaisons C-O (1 et

2 sur la Figure 66) sont équivalentes : $C-O_{(1)} = 1,49 \text{ \AA}$ et $C-O_{(2)} = 1,47 \text{ \AA}$. On observe une faible différence de longueur pour les liaisons O-H (3 et 4 sur la Figure 66) : $O-H_{(3)} = 1,28 \text{ \AA}$ et $O-H_{(4)} = 1,18 \text{ \AA}$. Dans ce cas aussi la molécule d'eau est formée à partir de la fonction hydroxyle de l'AS et de l'hydrogène de la fonction hydroxyle du BDO. Le départ de la molécule d'eau est une étape endothermique puisque la différence entre l'énergie potentielle de A3 et celle de A2 est positive ($41,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

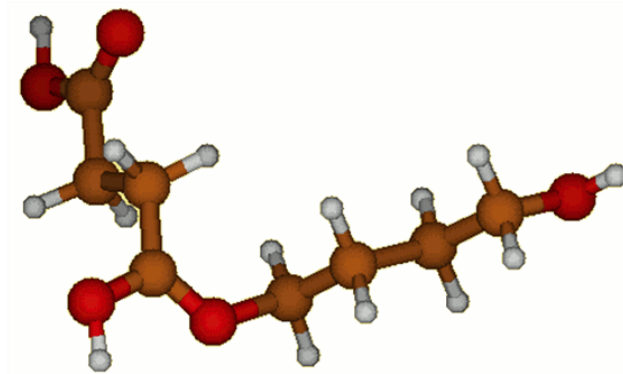


Figure 67 : Produit A3 après le départ de la molécule d'eau.

6.3.4. Départ du proton

La dernière étape de ce mécanisme est le départ du proton de la fonction hydroxyle liée au carbone de l'AS. Comme dans le cas de la protonation de l'AS, nous n'avons pas pu localiser d'état de transition entre le réactif A3 et le produit final, l'ester A4 (Figure 68), ceci étant lié à une dissociation asymptotique de l'hydrogène. Cependant, nous avons noté que cette étape se traduit par une très grande augmentation de l'énergie potentielle ($1\ 017,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

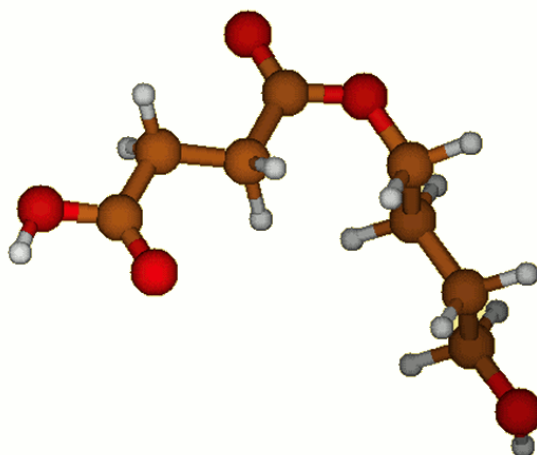


Figure 68 : Ester final issu de la réaction entre le BDO et l'AS.

6.3.5. Profil d'énergie potentielle

La Figure 69 représente le profil d'énergie potentielle établi sur l'ensemble de la réaction autocatalysée selon le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier.

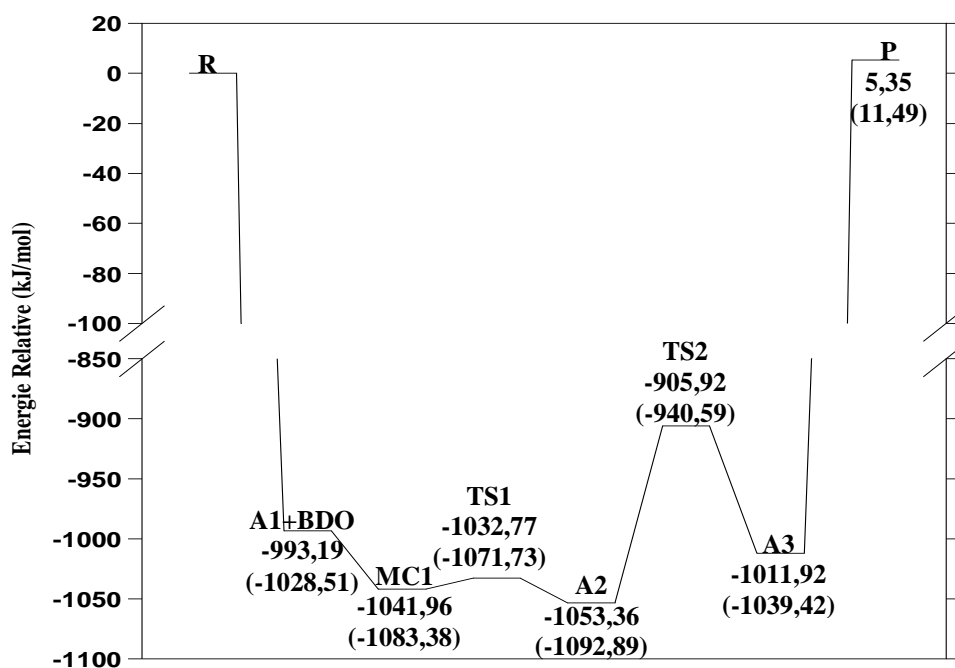


Figure 69 : profil d'énergie potentielle relative aux réactifs pour le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier entre l'AS et le BDO. Valeur du haut : $H(0K)$. Valeur du bas : énergie électronique E .

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la première étape du mécanisme (protonation) est caractérisée par une très grande chute de l'énergie potentielle. Selon le profil établi, l'étape cinétiquement déterminante de ce mécanisme est le départ de la molécule d'eau

avec une barrière d'énergie (entre A2 et TS2) égale à 147,44 kJ.mol⁻¹. Tout comme l'estérification non catalysée, ce mécanisme autocatalysé est globalement endothermique avec une différence d'énergie positive entre les réactifs R et le produit P égale à 5,35 kJ.mol⁻¹.

6.4. Conclusions

Tout d'abord, cette approche théorique de l'estérification entre l'AS et le BDO nous a montré que la réaction non catalysée n'était pas favorisée, comparée à la réaction autocatalysée par le monomère acide. Ensuite, nous avons pu retracer le chemin de réaction entre ces deux monomères selon le mécanisme d'estérification de Fischer-Speier. Cependant, nous n'avons pu modéliser l'étape du transfert de proton qui doit avoir lieu au sein de l'ion oxonium A2. En effet, nous n'avons jamais pu obtenir une forme stable de l'ion oxonium isomère (proton transféré sur une des deux fonctions hydroxyles liées au carbone de l'acide succinique). De plus, nous avons pu mettre en avant la formation d'un complexe entre le BDO et l'AS protoné lors de l'attaque nucléophile du BDO. L'établissement du profil complet de l'énergie potentielle montre que le départ de la molécule d'eau est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

Cette étude n'est qu'une introduction à ce qui pourrait être réalisé par la suite. En effet, nous avons également commencé à étudier le mécanisme d'estérification en présence du tétrabutyle de titane. Nous ne sommes encore qu'aux prémices de cette étude mais nous avons tout de même réussi à modéliser l'approche de l'AS, par l'oxygène de la fonction carbonyle, sur l'atome de titane du catalyseur. Des calculs sont actuellement en cours pour modéliser l'attaque nucléophile du BDO sur l'AS complexé au titane.

Pour aller plus loin, les outils de chimie quantique pourraient également être un bon moyen de vérifier l'isoreactivité supposée des groupements fonctionnels lors d'une polyestérification. En effet, ici nous n'avons abordé que la réaction entre deux monomères. Il faudrait, pour cela, trouver une méthode qui puisse modéliser la longueur de chaîne selon l'avancement de la réaction afin d'« alléger » les calculs. Cela apporterait une explication supplémentaire aux variations d'ordre de réaction, qui sont souvent attribuées à l'évolution de la constante diélectrique ou de la viscosité du milieu réactionnel.

7. CONCLUSIONS ET SYNTHÈSE DES RESULTATS

L'objectif de ce chapitre était de maîtriser la synthèse du poly(butylène succinate) linéaire de haute masse molaire et d'étudier l'influence de cette dernière sur ses propriétés physico-chimiques (propriétés rhéologiques, thermiques et en solution diluée). De plus, au cours de la dernière année de cette thèse, une étude sur le mécanisme d'estérification entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol par des outils de la chimie quantique est venue se greffer au projet. Concernant la synthèse du PBS, nous avons vu que notre protocole permet d'atteindre des masses molaires élevées ($M_w \approx 1,8.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) en peu de temps (6h30). De plus, le suivi cinétique de cette synthèse a montré que la polymérisation du PBS suit bien le modèle de Flory sur les polymérisations par étapes. En revanche, nous avons constaté que la courbe de distribution de la masse molaire devient bimodale lorsque l'on atteint le domaine des hautes masses molaires. Ceci a été mis en avant en SEC par l'apparition d'une seconde population dans le domaine des très hautes masses molaires. L'étude des propriétés rhéologiques du PBS combinées à une analyse par SEC-TD sur ce type d'échantillons ont montré que cette seconde population est en réalité constituée d'espèces branchées. Cette apparition de branchements a également été observée lors de l'étude des propriétés du PBS en solution diluée dans le chloroforme. En effet, à partir de différents prélèvements effectués sur une seule synthèse, nous avons constaté que la viscosité $[\eta]$ en fonction de la masse M_w n'évoluait plus linéairement pour les échantillons prélevés en fin de réaction. Actuellement, nous ne pouvons pas donner d'informations sur le mécanisme de formation de ces branchements. Nous avons simplement avancé trois hypothèses : tout d'abord, ceux-ci pourraient être issus de la rencontre d'espèces radicalaires, elles-mêmes issues d'une oxydation par du dioxygène résiduel. Ou encore, cette formation de branchements pourrait également être due à un mécanisme de condensation de Claisen. Enfin, il pourrait s'agir d'une inclusion de l'atome de titane du catalyseur au sein de la chaîne polymère. Il serait tout de même intéressant de connaître l'origine de ce mécanisme et d'en tirer parti pour maîtriser la formation de PBS branché. En effet, nous pourrions alors envisager de synthétiser des PBS branchés sans passer par l'introduction d'une molécule supplémentaire. D'un autre côté, il serait intéressant d'en connaître l'origine pour l'inhiber afin d'accéder à des espèces linéaires de haute masse molaire.

Les essais réalisés en rhéologie nous ont permis de remonter à des valeurs caractéristiques très intéressantes, comme la masse molaire critique d'enchevêtrement M_c ($16\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et le module du plateau caoutchoutique G_N^0 (entre $1,51.10^5$ et $2,98.10^5 \text{ Pa}$). Ces valeurs ne sont pas revendiquées dans la littérature mais sont tout de même assez proches

de celles obtenues pour d'autres polyesters comme le PLA et le PCL. De même, les paramètres de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada ($a = 0,71$ et $K = 39,718 \cdot 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$) ont été estimés à partir d'essais réalisés en SEC-TD sur des échantillons de PBS en solution diluée dans le chloroforme à 30°C.

En ce qui concerne l'étude des propriétés thermiques, nous avons montré qu'il existe bien un phénomène de cristallisation froide et de réarrangement avant et pendant la fusion du PBS pour des masses molaires M_n s'élevant jusqu'à environ 55 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Au-delà, la cristallisation froide disparaît mais le réarrangement est toujours présent lors de la fusion. Ce phénomène de réarrangement met en évidence le fait que la formation de cristaux lors du refroidissement à partir de l'état fondu n'est pas idéale. Or, les propriétés d'un polymère semi-cristallin étant notamment reliées à sa phase cristalline, il serait intéressant de pouvoir contrôler la formation de ces cristaux. A l'échelle du laboratoire, l'épaisseur des cristaux peut être contrôlée par la température de cristallisation d'un polymère, notamment par des essais de cristallisation isotherme. Dans le domaine de la plasturgie, l'épaisseur des pièces transformées empêche de considérer que le polymère refroidit selon un mode isotherme. Il se forme un gradient de température sur l'épaisseur de la pièce, engendrant ainsi un refroidissement selon un mode anisotherme. Contrôler les facteurs influençant l'épaisseur et l'homogénéité des cristaux constitueraient un bon complément à cette étude.

Enfin, nous avons pu étudier le mécanisme d'estérification autocatalysée entre l'AS et le BDO selon le mécanisme de Fischer-Speier par des outils de chimie quantique. Un profil d'énergie potentielle a été tracé suivant les différentes étapes de ce mécanisme. Toutefois, l'étape du transfert de proton sur l'ion oxonium nous est restée inaccessible. L'étude de l'estérification catalysée par le TBT et la vérification de l'isoreactivité supposée des groupements réactifs lors d'une polymérisation par étapes pourraient compléter cette partie de la thèse.

PARTIE B :
LE POLY(BUTYLENE SUCCINATE)
BRANCHE

CHAPITRE III :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES POLYMERES

BRANCHES

1. INTRODUCTION	149
2. METHODE DE SYNTHESE DES POLYESTERS BRANCHES.....	149
2.1. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels et de fonctionnalité $f > 2$	149
2.2. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels, de fonctionnalité $f > 2$ et d'un réactif monofonctionnel	156
2.3. Synthèse de polyesters à partir de monomères du type AB en présence de monomères du type A_2B	159
3. CARACTERISATION DES POLYMERES BRANCHES	160
4. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES POLYMERES	162
4.1. Les polymères branchés aléatoirement.....	163
4.2. Les polymères branchés en étoile	168
4.3. Les polymères d'architecture H.....	171
4.4. Les polymères en peigne	174
5. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES THERMIQUES DES POLYMERES	176
6. CONCLUSIONS.....	179

1. INTRODUCTION

Des PBS d'une masse molaire M_w au moins égale à 100 000 g.mol⁻¹ sont nécessaires pour les procédés de transformation comme l'injection ou l'extrusion. Cependant, certains procédés comme l'extrusion gonflage, le filage ou encore l'expansion de mousse nécessitent une meilleure cohésion du polymère à l'état fondu. Cette cohésion peut être améliorée soit par une augmentation de la masse molaire soit par l'introduction d'un agent de branchement, c'est-à-dire une molécule de fonctionnalité moyenne supérieure à deux. En effet, les propriétés rhéologiques d'un polymère fondu ne sont pas seulement liées à la taille et à la distribution de taille des macromolécules mais également à son architecture et plus particulièrement à son taux de branchement [24]. La présence de longues chaînes branchées permet notamment d'augmenter la résistance et les propriétés en élongation du PBS fondu, ce qui est indispensable pour des procédés de transformation où un étirement uniforme du polymère est requis. Nous allons aborder ici les différents procédés de synthèse des polyesters branchés et du PBS branché en particulier, ainsi que les méthodes les plus appropriées pour caractériser ce genre de polymères. Nous nous intéresserons enfin à l'influence que peuvent exercer les différents types de branchement sur leurs propriétés rhéologique et thermique.

2. METHODE DE SYNTHÈSE DES POLYESTERS BRANCHÉS

Le plus souvent, lors des polymérisations par étapes, l'addition d'un monomère tri ou tétrafonctionnel dans le milieu réactionnel mène à la synthèse d'un polymère branché aléatoirement. Ces agents de branchement doivent être employés à des taux assez bas (à moins de 0,5-1 % molaire) pour éviter d'atteindre le point de gel c'est-à-dire la réticulation du système. Il est cependant possible de contrôler la masse molaire de ces molécules branchées et d'éviter d'atteindre le point de gel du système en incorporant un monomère monofonctionnel dans le milieu. D'une manière générale, deux stratégies sont employées pour synthétiser des polyesters branchés : soit l'agent de branchement est introduit en début de réaction en même temps que les monomères, soit il est introduit après la synthèse de prépolymères fonctionnalisés en bouts de chaîne.

2.1. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels et de fonctionnalité $f > 2$

Avant d'aborder la synthèse du PBS et de ses copolymères branchés, on peut déjà citer les nombreux travaux qui ont été réalisés sur le PET. En effet, bien que les conditions de synthèse diffèrent, la stratégie générale reste la même. Manaresi et al. [196] ont été parmi les

premiers à rapporter la synthèse de PET branché à partir du diméthyle téréphtalate (DMT) et d'éthylène glycol (EG) en présence de triméthyle trimésate (TMT < 2 % mol./monomères) comme agent trifonctionnel (Figure 70). La réaction commençait par une étape de transestérification suivie par une étape de polycondensation.

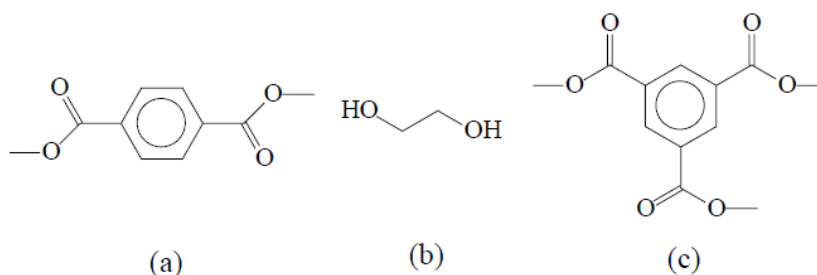


Figure 70 : Monomères bi et trifonctionnels utilisés par Manaresi et al. [196] pour synthétiser un PET branché : (a) diméthyle téréphtalate, (b) éthylène glycol et (c) triméthyle trimésate [159].

Parmi les agents de branchement qui ont été étudiés pour le PET, on peut également citer le triméthyloléthane, le triméthylolpropane (TMP) et le pentaérythritol.

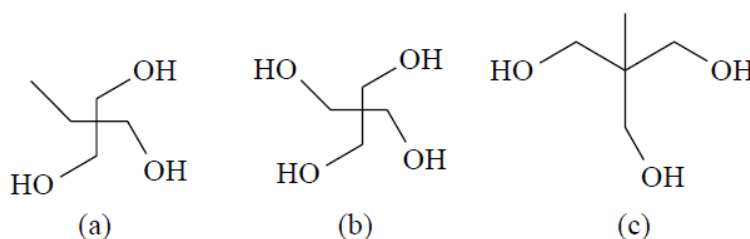


Figure 71 : Agents de branchement utilisés pour la synthèse de PET branché : (a) triméthylolpropane, (b) pentaérythritol et (c) triméthyloléthane [159].

Hess et al. [197] ont introduit différents pourcentages de triméthylolpropane (0,07-0,43 %mol./DMT) au début de la réaction en présence de DMT et d'un large excès d'EG (2,5/1). La transestérification était catalysée par de l'acétate de manganèse à 230°C et l'étape de polycondensation par de l'acétate d'antimoine sous vide à 290°C. De la même manière, Yoon et al. [198] ont introduit du pentaérythritol et du triméthyloléthane à un pourcentage compris entre 0,04 et 0,15 %mol pour synthétiser une série de PET branchés. En utilisant de l'isopropoxyde de titane comme catalyseur, ils ont obtenu des masses molaires M_w absolues comprises entre 55 000 et 172 000 g.mol⁻¹ et un indice de polymolécularité I_p compris entre 1,5 et 5. Les masse M_w et indice I_p les plus élevés ont été obtenus en présence de pentaérythritol.

De la même manière, des polyesters branchés comme le poly(butylène isophthalate) (PBI) ou le poly(butylène téréphtalate) (PBT) ont été préparés en présence de monomères trifonctionnels. Des PBI branchés aléatoirement ont été synthétisés par Munari et al. [199–201] à partir de diméthyle isophthalate (DMI) et de butane-1,4-diol, en incorporant différents pourcentages (de 0,5 à 1,5 %mol/DMI) d'agents trifonctionnels (tri(hydroxyéthyle) isocyanurate) (Figure 72) et en présence de tétrabutoxyde de titane.

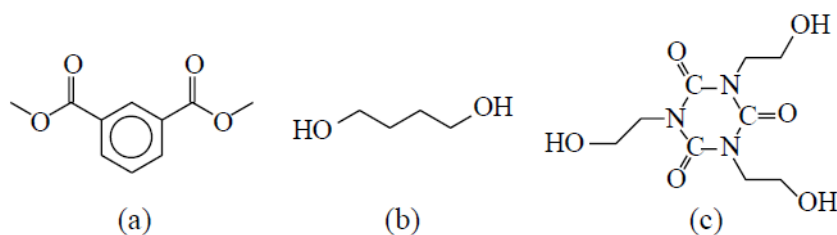


Figure 72 : Monomères bi et trifonctionnels utilisés par Munari et al. [199–201] pour la synthèse du PBI branché. (a) diméthyle isophthalate (DMI), (b) butane-1,4-diol (BDO), (c) tri(hydroxyéthyle) isocyanurate (THEIC) [159].

Là encore, l'agent de branchement est introduit au départ de la réaction qui s'est déroulée en deux étapes. D'abord, la température est augmentée progressivement de 140 à 200°C, puis maintenue à 200°C jusqu'à ce que 90 % du méthanol, calculé en théorie, soit prélevé. Puis, la pression est réduite et la température maintenue entre 200 et 230°C. Les masses M_w augmentaient avec le taux d'agent de branchement et étaient comprises entre 56 900 et 460 000 g.mol⁻¹.

La même équipe a également synthétisé du PBT branché à partir de DMT, de BDO (rapport molaire : BDO/DMT = 1,4) et de 1,3,5-tricarboxyméthylbenzène (de 0,25 à 1,5 %mol/DMT) comme agent de branchement [202]. Les conditions de synthèse étaient similaires à celles de l'exemple précédent, excepté pour la température finale de réaction qui était égale à 250°C. Dans ce cas, la masse M_w maximale atteinte était égale à 306 200 g.mol⁻¹.

Han et al. [203] ont synthétisé du poly(butylène adipate) (PBA) branché de haute masse molaire à partir de BDO, d'acide adipique et en présence d'un comonomère tri ou tétravalent (le glycérol et le pentaérythritol). La synthèse de ces PBA branchés est séparée en trois étapes. La première étape est réalisée en masse entre le BDO (en excès) et l'acide adipique en présence d'isopropoxyde de titane (TIP) comme catalyseur. Dans un premier temps la réaction a lieu sous flux d'azote entre 200 et 220°C, puis sous pression réduite à 230°C. Lors de la seconde étape, le PBA linéaire réagit avec de l'acide adipique afin d'obtenir un PBA carboxy-téléchélique (Figure 73).

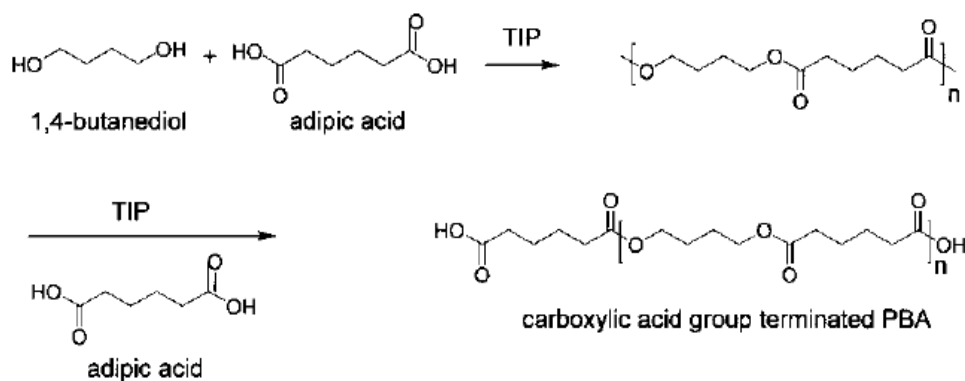


Figure 73 : Deux premières étapes de la synthèse du PBA carboxy-téléchélique [203].

Et enfin dans la dernière étape, le PBA carboxy-téléchélique est couplé avec un des monomères polyols pour obtenir le PBA branché. Dans cette étude, les auteurs ont tout d'abord optimisé leur protocole de synthèse à partir du PBA branché en présence de glycérol. Pour cela, ils ont observé les effets de la concentration en catalyseur (de 0,1 à 1,5 %mass./PBA), du temps de réaction (de 1,5 à 2,5h), de la température (de 170 à 250°C) et de la concentration en glycérol (de 0,1 à 1,8 %mass./PBA) sur la masse molaire et le taux de réticulation du polymère final. Ils ont pu observer que l'augmentation de la concentration en TIP avait tendance à augmenter la masse molaire du polymère branché jusqu'à une certaine limite ($M_n = 69\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour 0,3 % mass.TIP/PBA) au-delà de laquelle la masse molaire avait tendance à diminuer. La concentration en glycérol influe également sur la masse molaire ainsi que sur la distribution des masses et la réticulation du milieu. Sur une gamme de glycérol comprise entre 0,1 et 0,6 %mass./PBA, la masse molaire en masse M_w a augmenté de 150 000 à 212 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la polymolécularité est passée de 1,91 à 3,42 et le pourcentage de réticulation de 2 à 16 %. Au-delà, ces trois variables chutent assez rapidement. Enfin, l'augmentation de la température et du temps de réaction lors de l'étape de branchement avait tendance à augmenter les masses molaires, la polymolécularité ainsi que le pourcentage de réticulation du système. Les auteurs ont finalement comparé l'influence de l'agent de branchement à partir de cette optimisation. Ils ont obtenu une masse molaire M_w plus élevée avec le pentaérythritol (265 300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparée à l'échantillon synthétisé en présence de glycérol (211 900 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce résultat a été attribué à la fonctionnalité plus élevée du pentaérythritol ($f = 4$).

L'introduction d'un comonomère trifonctionnel (TMP) lors de la polycondensation du BDO et de l'AS a permis d'obtenir différents PBS branchés avec des masses molaires absolues M_w allant jusqu'à 87 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [204]. Dans un premier temps, l'estérification entre l'AS et le BDO (rapport molaire BDO/AS : 1,1) a lieu sous azote et en présence de TIP, en

augmentant progressivement la température de 140 à 200°C. La réaction se poursuit par transestérification sous vide à 240°C, après introduction du TMP (de 0,1 à 0,5 %mass./PBS) dans le milieu (Figure 74).

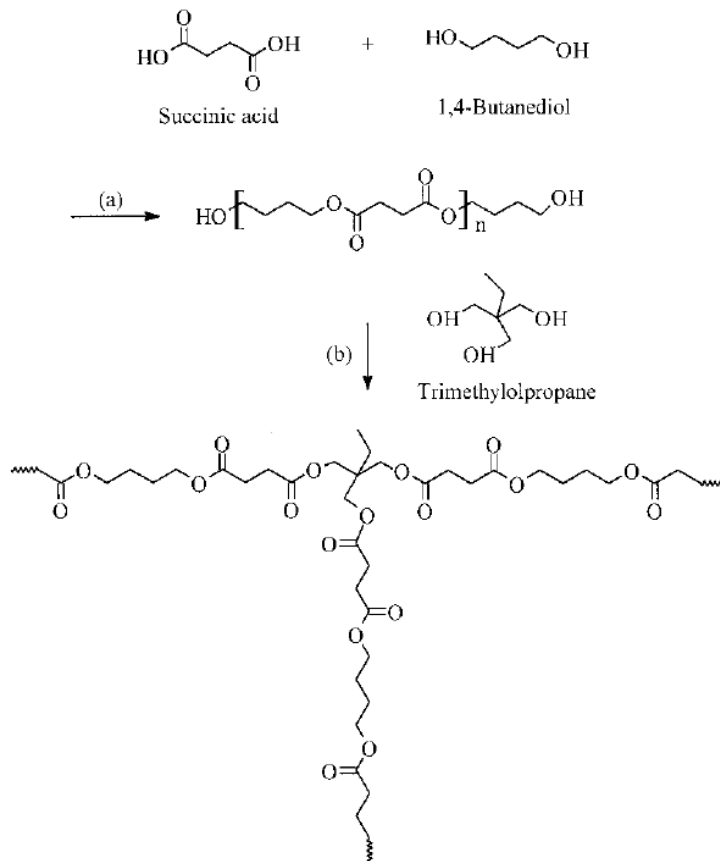


Figure 74 : Structure et équation de réaction du (a) PBS linéaire et du (b) PBS branché [204].

Les auteurs ont noté une diminution de M_n , déterminée en SEC via un détecteur RI, de 39 000 à 34 000 g.mol⁻¹ avec le taux de TMP introduit. Dans le même temps la masse M_w , déterminée en SEC via un détecteur en diffusion de la lumière multi-angles, a augmenté de 65 000 à 81 000 g.mol⁻¹. Cette tendance inverse peut s'expliquer en plusieurs points. Tout d'abord, la SEC est une technique d'analyse qui sépare les macromolécules selon leur volume hydrodynamique et non pas selon leur masse molaire. D'un autre côté, le rayon de giration d'un polymère branché est plus faible que celui d'un polymère linéaire de même masse molaire absolue. Donc, à masse molaire équivalente, un polymère branché sortira de la colonne de séparation à des temps d'éluion plus élevé. Ce qui veut dire qu'en présence d'un détecteur RI, qui n'est sensible qu'aux variations de concentration d'un polymère en solution, la masse molaire d'un polymère branché sera de plus en plus sous-évaluée avec l'augmentation du taux de branchement. En revanche, un détecteur en DDL rend compte de la

masse molaire absolue d'un polymère et dans cette étude, les données fournies par ce dernier montrent bien que la masse M_w absolue augmente avec l'introduction de l'agent de branchement.

Han et al. [75] ont également étudié l'influence de la concentration en glycérol (de 0,2 à 0,5 %mass./PBS) et en catalyseur (TIP, de 0,3 à 0,8 %mass./PBS) ainsi que de la température (200 et 210°C) sur la masse molaire et le taux de gélification d'une série de PBS branchés. La réaction de branchement a été effectuée par couplage entre des prépolymères carboxy-téléchéliques de M_w égale à 68 700 g.mol⁻¹ et le glycérol. Pour une concentration de glycérol comprise entre 0,2 et 0,4 %mass./PBS et un taux de catalyseur à 0,5 %mass./PBS, les auteurs ont noté une augmentation de M_w de 102 100 à 146 100 g.mol⁻¹ pour une température de réaction de 200°C. Aucune réticulation du système n'a été observée. Par comparaison, à 210°C, M_w a augmenté de 126 100 à 219 600 g.mol⁻¹. En revanche, le taux de gel s'est élevé à 35 % pour une concentration en glycérol égale à 0,4 %mass./PBS. Au-delà de ce taux de glycérol, les auteurs ont observé une diminution de la masse M_w de la phase soluble pour les deux températures de réaction. Cette diminution a été attribuée à un nombre de fonctions hydroxyles du glycérol trop élevé par rapport aux fonctions carboxyles du PBS. Finalement, cette diminution pourrait être tout simplement liée au fait que les auteurs ont passé le coefficient de branchement critique, au-delà duquel on observe une chute de la masse molaire [144]. Enfin, l'augmentation du taux de catalyseur à 0,6 %mass./PBS augmente la masse M_w de la phase soluble mais aussi le taux de gel du polymère (22 %). Pour des concentrations plus élevées, M_w de la phase soluble diminue, le taux de gel augmente (45 %) et le produit final jaunit. Les auteurs suggèrent donc de travailler à une concentration en TIP inférieure à 0,6 %mass./PBS.

Plus récemment, Wang et al. [121] ont synthétisé un PBS avec des longues chaînes ramifiées en introduisant un triol, le butane-1,2,4-triol (BT). L'agent de branchement est introduit dès le départ de la réaction qui a d'abord lieu sous pression atmosphérique et sous un courant d'azote. Le catalyseur (tétrabutoxyde de titane) est introduit dans la seconde partie de la réaction qui se déroule sous vide à 220°C.

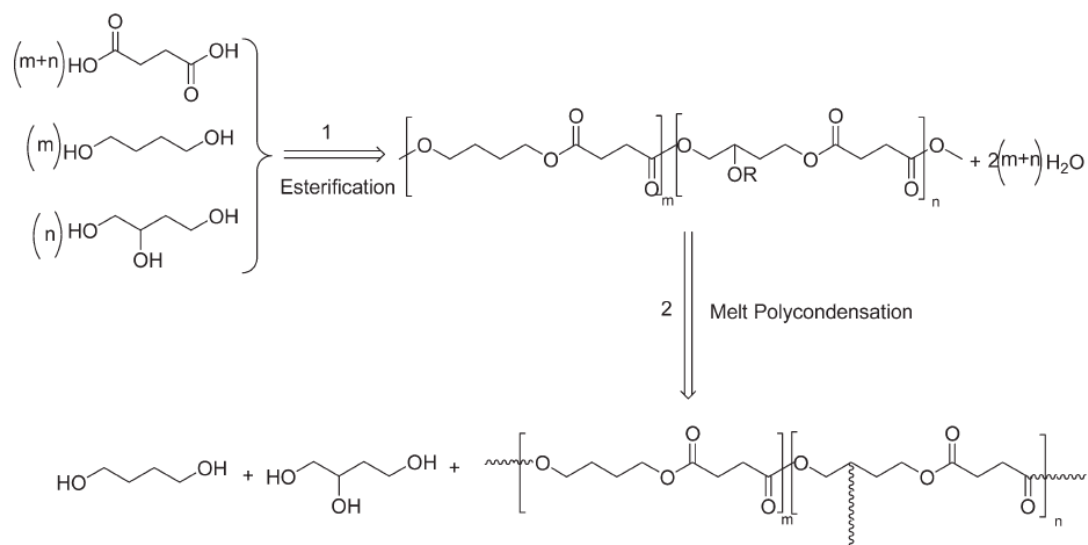


Figure 75 : Schéma de la synthèse du PBS branché en présence de butan-1,2,4-triol [121].

Comparé à un échantillon linéaire synthétisé dans les mêmes conditions, les auteurs ont tout d'abord observé une augmentation de la masse M_w avec une concentration en agent de branchement égale à 0,5 et 0,75 % molaire (échantillons PBSBT-0,5 et PBSBT-0,75, respectivement). Ils ont ensuite constaté une diminution de M_w lorsque la concentration en BT est égale à 1 % mol (échantillon PBSBT-1). Cependant, il est assez difficile de faire le lien entre cette tendance et le taux de branchement puisque les masses molaires ont été mesurées en SEC équipée d'un détecteur RI. Des essais en rhéologie ont montré que la viscosité limite η_0 du PBSBT-0,75 est plus élevée que celle du PBSBT-1. Les auteurs ont attribué ce comportement à une masse M_w absolue et/ou à un taux de branchement moins élevé pour PBSBT-1 par rapport à PBSBT-0,75. Au contraire, cette diminution de η_0 pourrait être due à un taux de branchements plus élevé qui mènerait à la formation de ramifications plus courtes. En effet, comme nous le verrons par la suite, la présence de branches courtes tend plutôt à abaisser la viscosité d'un polymère.

Les exemples de branchement cités jusqu'ici ont principalement pour but de synthétiser des polyesters branchés aléatoirement avec de longues ramifications. De plus, cette méthode fait intervenir des monomères de fonctionnalité $f > 2$. Cependant, il est également possible d'introduire de courtes ramifications (quelques carbones), qui pourront être considérés comme des groupements pendants sur la chaîne, en introduisant des monomères bifonctionnels. Ce type de synthèse a été réalisé par Jin et al. [205,206] pour obtenir des PBS et des poly(éthylène adipate)s (PEA) avec des courtes ramifications.

Une première étude a consisté à introduire des ramifications de deux et huit carbones en incorporant respectivement du 1,2-butanediol (1,2-BD) et du 1,2-décanediol (1,2-DD) au départ des synthèses du PEA et du PBS [205].

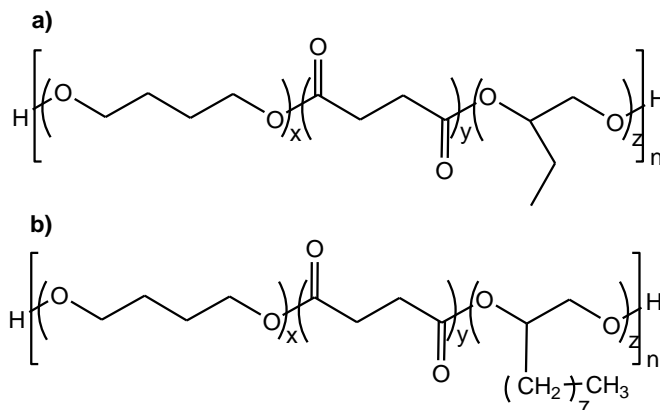


Figure 76 : PBS branchés par introduction de chaînes alkyles courtes sur la chaîne principale : a) chaîne éthyle et b) chaîne octyle.

Pour des rapports molaires initiaux équivalents et malgré une volatilité plus importante du 1,2-BD, comparée à celle du 1,2-DD, ce premier se trouve dans des proportions plus élevées dans les produits finaux. Cette différence peut aussi être liée à la gêne stérique engendrée par la présence d'une plus longue chaîne carbonée sur le 1,2-DD. La volatilité de certains réactifs ne leur a pas permis de maîtriser correctement la masse molaire des produits de réaction. Les masses M_w , déterminées via un détecteur RI, s'étendaient donc sur une gamme comprise entre $2,9 \cdot 10^4$ et $19 \cdot 10^4$ g.mol⁻¹.

Dans une autre étude, Jin et al. [206] ont introduit une chaîne latérale hexyle insaturée sur la chaîne principale du PBS par polymérisation entre l'AS, le BDO et le 7-octène-1,2-diol (OD). Au départ, les auteurs ont supposé que le rapport molaire OD/BDO du produit final devait être plus grand que le rapport initial dans le milieu réactionnel, à cause de la volatilité plus grande du BDO. En pratique, c'est la tendance inverse qui s'est réalisée. Ceci est aussi lié à une réactivité plus faible de l'OD du fait de la présence d'une chaîne carbonée.

2.2. Synthèse de polyesters en présence de monomères difonctionnels, de fonctionnalité $f > 2$ et d'un réactif monofonctionnel

La synthèse de polyesters possédant de longues branches n'est possible que lorsque les concentrations en comonomères multifonctionnels et/ou les avancements de réaction restent faibles. Dans ces conditions, seuls quelques points de branchement seront introduits sur la chaîne principale [207]. Cependant, lorsque ces deux variables deviennent trop élevées, le

système atteint son point de gel et réticule. Pour pallier ce problème, certaines études font mention de l'introduction d'un réactif monofonctionnel dans le mélange réactionnel, ce qui permet de synthétiser des polyesters de haute masse molaire avec de longues branches pour des conversions plus élevées [159]. En théorie, en présence de monomères mono (n_M) et trifonctionnel (n_T), le point de gel ne peut être atteint si le rapport n_M/n_T est supérieur ou égal à trois. Et d'une manière générale, pour un taux (en terme de fonctions) de monomère trifonctionnel donné, la même masse M_w est atteinte à une conversion p plus élevée en présence d'un monomère monofonctionnel. Cela permet donc un meilleur contrôle de M_w car p évolue plus lentement lorsqu'il est proche de 1. En pratique, cela signifie également que, dans des conditions où $n_M/n_T < 3$, plus ce rapport sera proche de 3 et plus le point de gel sera atteint à un degré d'avancement élevé [208].

Manaresi et al. [208] ont pu confirmer cette théorie en synthétisant une série de PET branchés en présence de 2(benzoyle)-benzoate de méthyle (monofonctionnel) et de triméthyle trimésate (trifonctionnel). En considérant les monomères acides mono, bi et trifonctionnel, estérifiés par l'éthylène glycol, comme réactifs au départ de la polycondensation, deux synthèses ont été effectuées dans le cas où $n_M/n_T = 3$. Les auteurs ont atteint un avancement p , sans aller jusqu'au point de gel, égal à 0,9917 pour un taux ρ_T (en terme de fonctions) en réactifs trifonctionnels égal à 2,21 %. Dans le cas où ρ_T est égal à 4,92 %, un avancement maximum de 0,9815 a été atteint. Dans ce dernier cas, au-delà de ce degré d'avancement, le système a réticulé bien que la théorie ne le prévoyait pas. Bien que la température d'ébullition (352°C) du monomère fonctionnel soit plus élevée que la température de réaction (200°C sous $P_{atm.}$ puis 275°C sous vide), cette déviation par rapport à la théorie a été attribuée à la perte d'une partie de ce réactif.

Rosu et al. [209] ont incorporé des taux élevés de glycérol (2 à 7 %mol.) et de pentaérythritol (3 à 5 %mol.) comme agents de branchement lors de la synthèse de PET branchés. Des monomères monofonctionnels comme le dodécanol et l'alcool benzylique ont également été introduits au départ de la réaction pour limiter la réticulation du système. Cependant, les auteurs ont privilégié l'utilisation du dodécanol du fait de sa plus faible volatilité. La particularité de cette étude est la poursuite de la réaction par polycondensation à l'état solide des échantillons, préalablement synthétisés par polycondensation. Cette méthode consiste à poursuivre la réaction à des températures plus basses (10-50°C) que le point de fusion du PET, réduisant ainsi la dégradation thermique du polymère [210]. Après un temps total de réaction compris entre 7 et 9h, la masse M_w maximale atteinte est égale à 14 340 g.mol⁻¹. Mais il est important de noter que les masses molaires de cette étude ont été calculées

à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (MHS), la viscosité intrinsèque des polymères en solution ayant été mesurée par viscosimétrie en solution diluée. Or la relation de MHS ne devrait être utilisée que pour les polymères ayant une conformation en pelote statistique comme les polymères linéaires [211].

Trois séries de PET branchés ont été synthétisés par Hudson et al. [211] : la première avec différents taux de triméthyle trimésate (0,0625 à 2 %mass.), la seconde avec des agents de branchement (0,125 à 0,25 %mass.) déjà évoqués précédemment (glycérol et pentaérythritol) et de l'acide benzène-1,2,4,5-tétracarboxylique, du dipentaérythritol, et du tripentaérythritol. Enfin, la dernière série a été réalisée en présence de pentatérythritol (0,125 %mass.) et d'un monomère monofonctionnel, l'alcool benzylique (0,0312 à 1 %mass.).

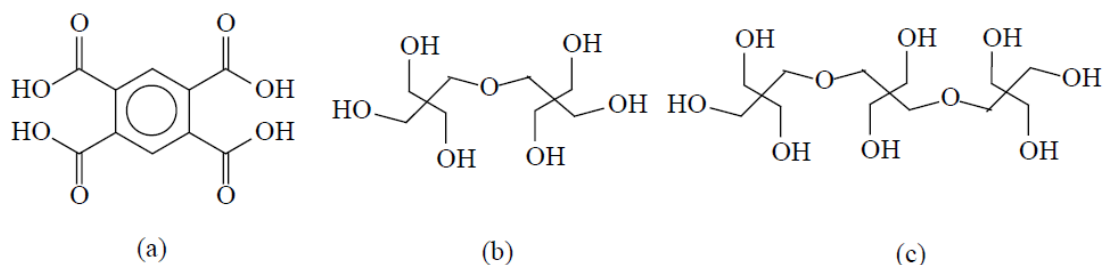


Figure 77 : Agents de branchement utilisés par Hudson et al. [211] pour la synthèse de PET branchés : (a) acide de benzène-1,2,4,5-tétracarboxylique, (b) dipentaérythritol, (c) tripentaérythritol [159].

Pour la première série, tous les PET synthétisés avec un pourcentage massique supérieur à 0,5 ont réticulé. Les auteurs ont comparé les valeurs de masse M_w calculées à partir de la relation de MHS et par diffusion de la lumière (DDL). Leurs résultats montrent bien que ces deux techniques donnent des valeurs très éloignées l'une de l'autre. Par exemple, une M_w égale à 338 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mesurée par DDL est réduite à 8 300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lorsque celle-ci est calculée à partir de la relation de MHS. Ce comportement met bien en avant l'effet de contraction d'un polymère branché en solution comparé à son homologue linéaire. Le même genre d'observations a été fait pour la deuxième série et comme ce qui était attendu, les plus hauts taux de branchement B_n ont été obtenus avec le di et tripentaérythritol. Un effet très important de l'ajout d'un monomère monofonctionnel pour la troisième série a été observé. En effet, pour un PET synthétisé sans monomère monofonctionnel et avec un taux de pentaérythritol égal à 0,125 %mass., la masse molaire s'élevait à 361 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour le même taux de pentaérythritol, l'addition de l'alcool benzylique a permis d'abaisser la masse M_w jusqu'à peu près 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3. Synthèse de polyesters à partir de monomères du type AB en présence de monomères du type A₂B

Une autre méthode de synthèse des polyesters branchés met en jeu la copolymérisation de monomères du type AB ou encore A₂+B₂ en présence de monomères AB₂/A₂B. Il existe peu d'études qui font mention de cette stratégie et en termes d'architecture et de propriétés, il n'y a pas de grande différence entre l'introduction d'agents de branchement du type A_n/B_n ou A_nB/AB_n [207]. Jayakannan et Ramakrishnan [212] ont synthétisé et caractérisé des PET branchés via la copolymérisation à l'état fondu entre le bis(2-hydroxyéthyle) téréphtalate (BHET) comme monomère A₂ et le 3,5-bis(2-hydroxyéthoxy) benzoate d'éthyle (EBHEB, de 2 à 5 %mol.) comme monomère AB₂ (Figure 78).

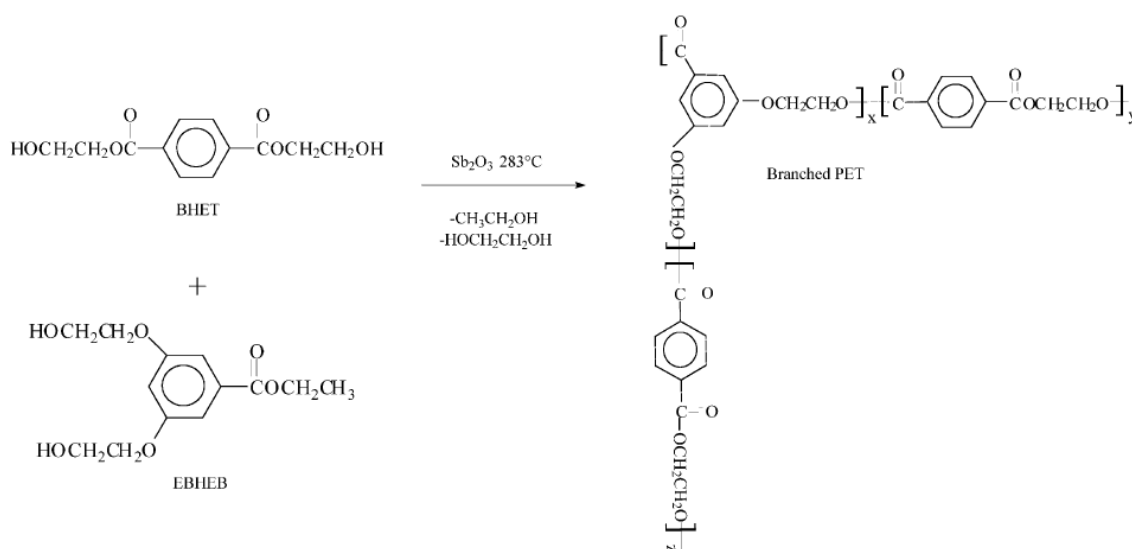


Figure 78 : Réaction du PET branché entre le BHET et l'EBHEB [159].

Bien qu'au départ de la réaction les monomères utilisés sont du type A₂ et AB₂, dans des conditions de transestérification, les trois fonctions de l'EBHEB peuvent réagir avec les deux fonctions du BHET. Le monomère du type AB₂ devient alors un monomère trifonctionnel et le temps de réaction doit donc être limité pour éviter d'atteindre le point de gel du système. Dans la même étude, les auteurs ont synthétisé des PET à partir de BHET et de 3-(2-hydroxyéthoxy)benzoate d'éthyle (E3HEB) dont les groupements réactifs sont situés en position 1 et 3 sur le cycle benzénique (Figure 79).

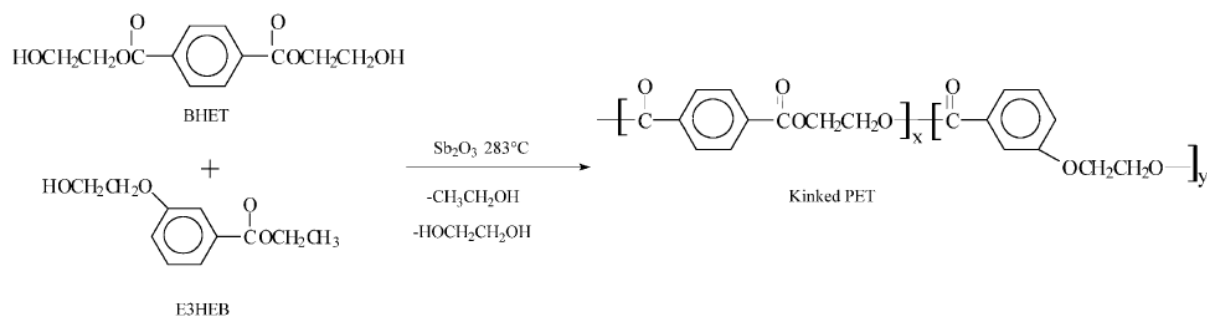


Figure 79 : Réaction du « kinked » PET entre le BHET et l'E3HEB [159].

Les échantillons synthétisés dans ces conditions sont qualifiés de « kinked » PET. Ce terme signifie que la linéarité du squelette du PET est cassée par la substitution en position méta d'un des groupements réactifs sur l'E3HEB.

Afin de pallier ce problème de réticulation et d'étudier l'influence d'une large gamme de taux de branchements sur les propriétés thermiques d'un polymère, les mêmes auteurs [213] ont synthétisé une série de poly(4-éthylèneoxy benzoate) (PEOB) branchés. Les deux monomères employés étaient du type AB (4-(2-hydroxyéthoxy) benzoate d'éthyle, E4HEB) et AB_2 , l'EBHEB à un pourcentage compris entre 3 et 50 % molaire dans le produit final (Figure 80).

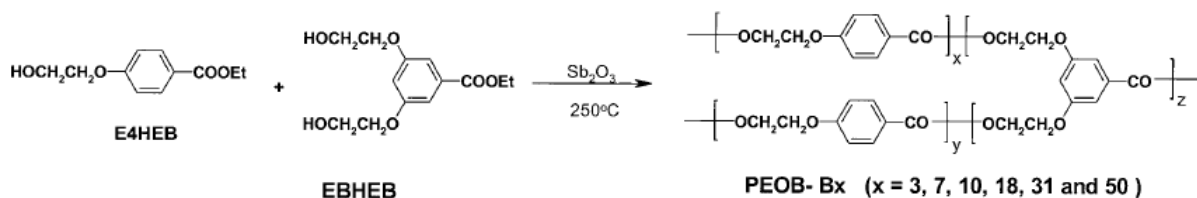


Figure 80 : Réaction du PEOB branché entre l'E4HEB et l'EBHEB [213].

Pour l'ensemble des échantillons, le pourcentage molaire de monomères plurifonctionnels était plus élevé dans le produit final que dans le réacteur au départ de la réaction. Ce comportement a été attribué à une réactivité plus élevée du monomère EBHEB comparée à celle du monomère E4HEB.

3. CARACTERISATION DES POLYMERES BRANCHES

Au niveau de la recherche académique, des polymères branchés aux structures particulières (étoile, peigne, H...) peuvent être synthétisés sur mesure. En pratique, la plupart des polymères branchés sont synthétisés de façon aléatoire et il devient plus compliqué de connaître avec précision leur masse molaire, leur taux de branchement ainsi que l'architecture

des macromolécules formées. Alors que la présence de courtes chaînes branchées peut être facilement identifiée par RMN, celle des longues chaînes sera plus compliquée à mettre en évidence (effet de dilution) [214]. Actuellement, la technique la plus employée est la SEC couplée à un viscosimètre et un détecteur en diffusion de la lumière. Le premier sert à déterminer la viscosité intrinsèque et le second la masse molaire de chaque fraction d'élution du polymère étudié. Un troisième détecteur, un réfractomètre, est également employé pour le calcul de l'incrément de l'indice de réfraction en fonction de la concentration (dn/dc), on parle alors de SEC-triple détection. En solution et à une température donnée, les polymères branchés ont une densité de segments plus élevée et un volume hydrodynamique plus faible qu'un polymère linéaire de même masse M_w . Il est alors possible, dans un premier temps, d'évaluer le degré de branchement d'un polymère branché à partir du facteur de contraction ou indice de branchement g [159] :

$$g = \frac{\langle R_{g,b}^2 \rangle}{\langle R_{g,l}^2 \rangle} \quad (43)$$

où $\langle R_{g,b}^2 \rangle$ et $\langle R_{g,l}^2 \rangle$ sont le carré du rayon de giration d'un polymère branché et d'un polymère linéaire de même masse M_w , respectivement. Il existe le même genre de rapport g' entre la viscosité intrinsèque d'un polymère branché $[\eta]_{br}$ et celle d'un polymère linéaire $[\eta]_{lin}$ de même masse M_w . Dans un même échantillon, pour les faibles masses molaires, g et g' seront proches de 1 car cette fraction du polymère branché aura une architecture plutôt linéaire. Par la suite, ces deux rapports diminueront avec l'augmentation de M_w car le degré de branchement augmentera également. Il existe des modèles, proposés par Zimm et Stockmayer [215], qui relient g à la fonctionnalité et au taux de branchement d'un polymère branché aléatoirement. Cependant, ce genre de modèles se retrouve confronté aux limites de mesure imposées par la diffusion de la lumière. En effet, cette méthode n'est pas fiable pour des objets dont la taille est inférieure à environ 10 nm. Certains chercheurs ont alors tenté de relier g et g' car il n'existe pas de modèles qui permettent de relier g' aux caractéristiques moléculaire d'un polymère. Ainsi, il est suggéré que :

$$g' = g^\varepsilon \quad (44)$$

Avec ε égal à 0,5 pour les polymères en peigne avec des chaînes latérales courtes et égal à 1,5 pour certains polymères en étoile. Il a également été montré que ε est à peu près égal à 0,8 pour les polymères branchés aléatoirement [216]. Une valeur comprise entre 0,8 et 1 a été calculée pour le PMMA branché aléatoirement [217].

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet également de déterminer la présence de branchements au sein d'un polymère [218]. Elle peut s'avérer utile, par exemple, dans le cas de la synthèse d'un polymère en étoile. En effet, Mineo et al. [219] ont pu contrôler l'efficacité de la synthèse d'une étoile à quatre branches constituée d'un cœur tétrafonctionnel sur lequel ont été fixés des chaînes de PEG. Ils ont ainsi pu constater la formation d'objets à une, deux, trois et quatre branches. L'analyse des différentes fractions, obtenues par SEC, d'un copolyester branché a permis de mettre en avant la présence de triméthylolpropane comme agent de branchement. La présence même du TMP au sein de la fraction des oligomères montre que la réaction de branchement intervient dès les premiers stades de la réaction [220]. Neubert et al. [221] ont pu confirmer la structure d'une série de dendrimères de deuxième et troisième génération du poly(pentylrésorcinol) à partir des différents fragments ionisés.

4. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES POLYMERES

La dépendance entre la viscosité et la vitesse de cisaillement d'un polymère branché est très différente de celle rencontrée pour un polymère linéaire. De plus, cette dépendance varie selon la longueur des branches, le degré de branchement et l'architecture moléculaire du polymère : branché aléatoirement, en étoile, en peigne, en H etc. Les expériences montrent que les propriétés rhéologiques d'un polymère peuvent être fortement altérées par son architecture et ceci même pour une moyenne inférieure à une branche par chaîne macromoléculaire. De plus, seules les branches ayant une masse $M_w > M_c$ ont une influence sur les propriétés d'écoulement du polymère, alors que les chaînes courtes n'affectent pas leur comportement rhéologique. Comme nous l'avons mentionné dans la partie sur la synthèse des polyesters branchés, les branches sont introduites de façon aléatoire pendant la polymérisation, menant ainsi à une large distribution en termes de longueur et de densité de branchement. Il devient alors difficile de faire la séparation entre les effets dus à la distribution de branchements, la distribution de masses ou encore à l'architecture moléculaire [159].

Le PET et la plupart des polyesters linéaires de faibles masses molaires et de distribution de masses étroite ont des propriétés rhéologiques, aux températures des procédés, qui ne sont pas compatibles avec des opérations de transformation comme l'expansion de mousse ou l'extrusion soufflage [222]. Par exemple, pendant la phase d'expansion des cellules lors de la formation d'une mousse, le polymère subit de fortes contraintes dues à l'élongation. Les PET avec une distribution de masses étroite ne supportent pas ce genre de

contraintes car ils sont caractérisés par de faibles valeurs de viscosité et par une faible élasticité à l'état fondu. Il en résulte un mauvais contrôle de la croissance des cellules. Les polymères branchés sont une solution intéressante pour pallier ce problème, puisqu'ils affichent une meilleure résistance à l'état fondu ainsi qu'une meilleure viscosité élongationnelle que leurs analogues linéaires [222].

Dans cette partie, nous allons donc décrire l'influence du branchement sur les propriétés à l'état fondu des polyesters mais aussi des polymères en général. Il s'agira plus précisément de décrire l'influence du nombre de branches, leur longueur et le type de branchement sur la viscoélasticité à l'état fondu de ces polymères.

4.1. Les polymères branchés aléatoirement

Dans le cas des polymères branchés aléatoirement, il est possible de calculer la longueur moyenne des branches à partir du degré de branchement et de la masse molaire du polymère. Par exemple, un polymère de M_w égale à 100 000 g.mol⁻¹ avec une moyenne d'une branche par chaîne aura une longueur moyenne de branche égale à 33 000 g.mol⁻¹ à partir de la relation :

$$M_b = \frac{M_w}{2B_n + 1} \quad (45)$$

où M_b représente la masse molaire moyenne des branches, M_w est la masse molaire moyenne du polymère et B_n est le nombre moyen de branchement par chaîne [159].

La dépendance entre la viscosité limite η_0 et la masse molaire M_w est un phénomène bien établi pour les polymères linéaires. On distingue deux régimes séparés par une masse molaire critique M_c . En-dessous de cette masse, η_0 varie en fonction de M_w et au-dessus la viscosité newtonienne varie en fonction de $M_w^{3,4}$. Ce changement de comportement est dû au passage d'un régime non enchevêtré à un régime enchevêtré des chaînes polymères [159].

Hess et al. [197] ont synthétisé une série de PET branchés en présence de triméthylolpropane (0,07 à 0,42 %mol) comme agent de branchement. Ils ont tout d'abord observé une diminution de la viscosité limite des polymères branchés comparés au PET linéaire de même masse molaire M_w (50 000 g.mol⁻¹). Ils ont également mis en avant l'influence du taux de branchement sur la viscosité en solution et à l'état fondu. Dans les deux cas, ils ont tracé l'évolution des rapports g' et g^* en fonction de B_n (Figure 81),

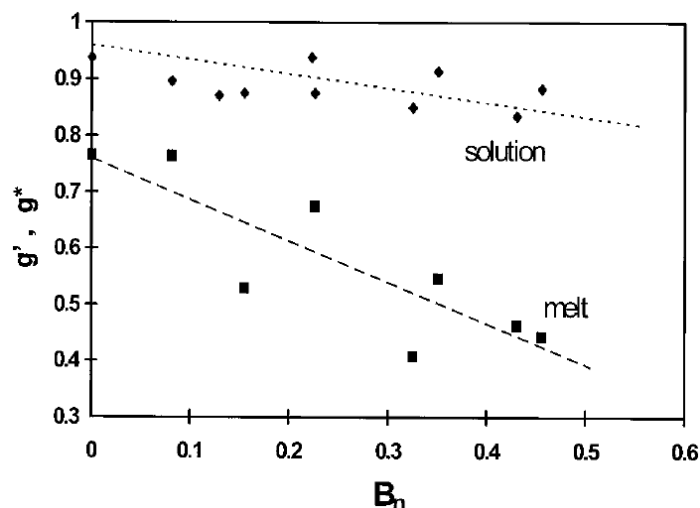


Figure 81 : Evolution des indices de branchement g' (◆) et g^* (■) pour un PET modifié avec du TMP, en fonction du nombre moyen de branches par molécule [197].

où g' et g^* représentent respectivement les rapports des viscosités intrinsèques et des viscosités limites entre le polymère branché et le polymère linéaire de même M_w . Comme on peut le voir sur le graphique, ces deux facteurs de contraction diminuent avec le nombre de branches par chaîne (0 à 0,5). Cependant, cet effet est plus marqué dans le cas du fondu.

Munari et al. ont également étudié le comportement rhéologique du PBI branché et linéaire [199]. Leurs échantillons ont montré un comportement pseudoplastique. De plus, en comparant des PBI branché et linéaire de même η_0 , les auteurs ont pu observer que les PBI branchés rentraient dans leur domaine rhéo-fluidifiant à des vitesses de cisaillement plus faibles que les PBI linéaires. Le même genre de résultats a été trouvé par ces mêmes auteurs dans le cas du PBT et du PET branchés [202,223]. Dans tous les cas, la viscosité limite η_0 des polymères branchés est plus faible que celle du PBI linéaire pour des masses molaires M_w identiques. Et enfin, en traçant la courbe du rapport g^* en fonction du taux moyen de branchement, les auteurs ont observé une chute de ce rapport de l'ordre de 10^3 en passant d'un taux de branchement moyen de 0,5 à 1.

Kim et al. [204] ont rapporté l'influence du taux d'agent de branchement TMP (de 0 à 0,5 % mol./PBS) introduit lors de la synthèse du PBS sur la viscosité du polymère fondu. La Figure 82 représente les mesures de viscosité dynamique des PBS branchés et linéaire à 130°C.

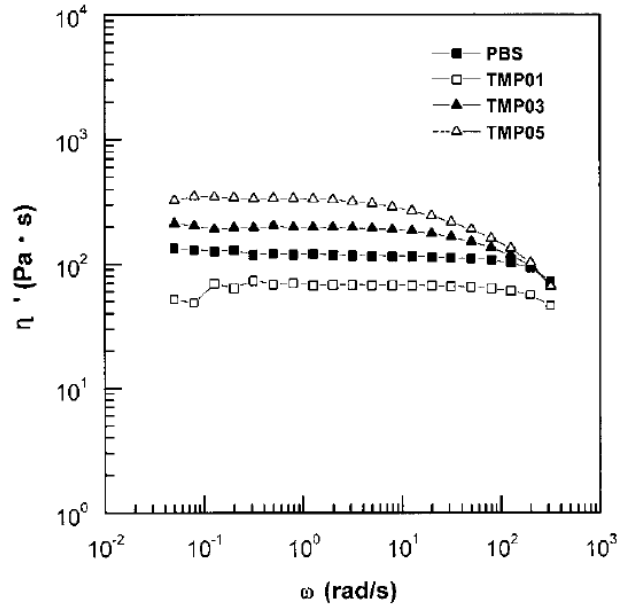


Figure 82 : Evolution de la viscosité dynamique pour les PBS linéaire et branchés, en fonction de la fréquence à 130°C [204].

Les PBS branchés (0,3 et 0,5 % mol./PBS) entrent dans leur domaine rhéo-fluidifiant à des fréquences plus basses que pour le PBS linéaire. La diminution de cette fréquence est due au fait que les polymères branchés sont plus aptes à se désenchevêtrer que les polymères linéaires grâce à leur plus faible volume hydrodynamique. Mais ce résultat est également influencé par l'augmentation de la polymolécularité des PBS branchés. En effet, la polymolécularité des échantillons TMP03 et TMP05 était plus élevée que celle du PBS linéaire. Par contre, contrairement aux exemples précédents, les auteurs ont noté une augmentation de la viscosité limite avec le taux d'agent de branchement. Cette seconde observation est plus liée à la masse molaire M_w des échantillons puisque celle des PBS branchés (TMP03 et 05) était plus élevée que celle de leur homologue linéaire.

Des chaînes courtes ont été introduites lors de la synthèse du poly(éthylène adipate) et du PBS par le biais de 1,2-butanediol et 1,2-décanediol [205]. Cet exemple est assez différent des précédents puisqu'il s'agit ici d'une étude sur des polyesters avec des branches courtes : 2 et 8 carbones. Les auteurs ont comparé les PEA et PBS linéaires avec leurs homologues branchés à 8 carbones. Les masses molaires des échantillons étaient du même ordre de grandeur et l'étude a montré une diminution significative de la viscosité à l'état fondu avec l'augmentation du taux de branchement (Figure 83).

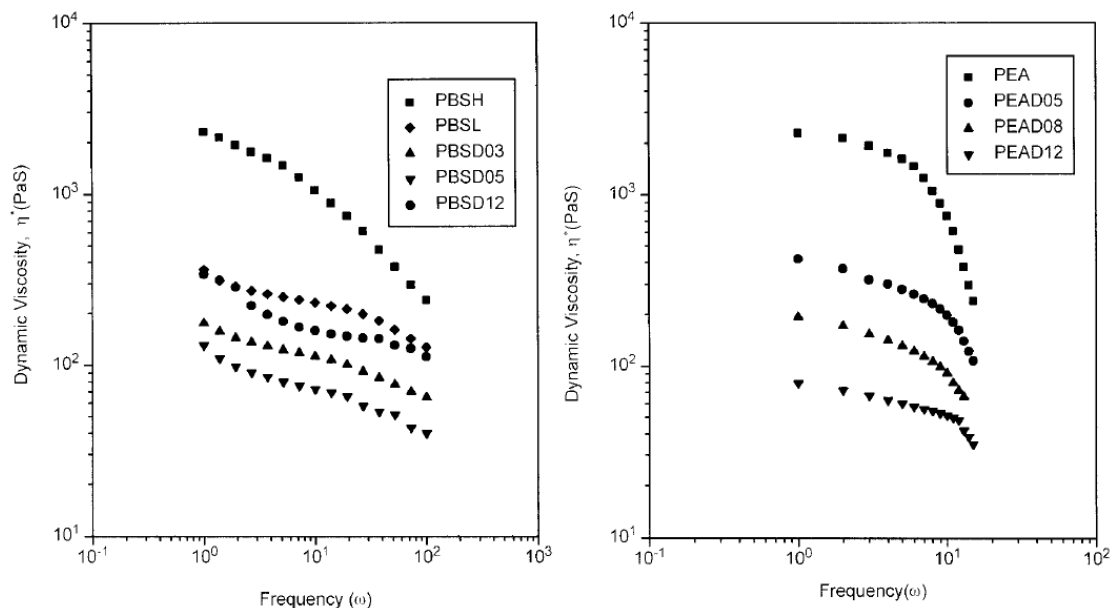


Figure 83 : Evolution de la viscosité dynamique des PBS linéaire (PBSH et PBSL) et branchés (PBSD) à 120°C (à gauche) et des PEA linéaire (PEA) et branchés (PEAD) à 80°C (à droite) en fonction de la fréquence [205].

Toutefois, ce comportement semble beaucoup plus évident pour le PEA que pour le PBS puisque pour ce dernier, l'échantillon le plus branché (PBSD12) a une viscosité plus élevée que les deux autres (PBSD03 et 05).

La diminution de la viscosité des polymères branchés fondus comparés aux polymères linéaires est attribuée, en partie, au fait que le taux d'enchevêtrement du polymère diminue avec le nombre de branches. Ce phénomène est directement relié au volume hydrodynamique des polymères qui a tendance à diminuer avec le taux de branchement (toujours en comparant des échantillons de même masse molaire). Une autre explication de cette chute de viscosité serait liée à l'écart entre la température de l'essai et la température de fusion des échantillons, cette dernière diminuant avec le nombre de branches.

Plus récemment, Wang et al. [121] ont synthétisé une série de trois PBS branchés en présence de butan-1,2,4-triol (BT). L'introduction de cet agent de branchement, à hauteur de 0,5 et 0,75 %mol., a augmenté de manière significative la viscosité complexe $|\eta^*|$ des échantillons comparée à celle du PBS linéaire. En revanche, pour un taux de BT égal à 1 %mol., la viscosité $|\eta^*|$ a commencé à diminuer par rapport à l'échantillon branché à 0,75 %mol. en BT. Cependant, il est assez difficile de faire le lien entre la masse molaire ou l'effet de branchement sur un tel comportement car les masses M_w ont été mesurées à partir d'un détecteur RI.

Valles et Macosko [224] ont montré que la masse molaire critique d'enchevêtrement M_c devient plus élevée pour des poly(diméthylsiloxane) (PDMS) branchés aléatoirement par rapport à celle du PDMS linéaire. De plus, le nombre de branches par chaîne influence aussi M_c , puisque celle-ci augmente de 33 000 g.mol⁻¹ pour le PDMS linéaire jusqu'à 98 000 et 110 000 g.mol⁻¹ pour les PDMS tri et tétrafonctionnels, respectivement. L'évolution de $\eta_0=f(M_w)$ montre que la viscosité limite des polymères branchés reste inférieure à celle des PDMS linéaires. Cependant, lorsque l'on rapporte l'évolution de η_0 au produit gM_w , la viscosité des PDMS branchés se rapproche de celle du PDMS linéaire. Physiquement, le produit gM_w est la masse molaire moyenne en masse d'un polymère linéaire ayant le même rayon de giration qu'un polymère branché. A partir d'une valeur de gM_w à peu près égale à 10^5 , la viscosité η_0 des échantillons branchés est supérieure à celle de l'échantillon linéaire. Le même constat a été fait lorsque η_0 a été rapportée à $M_{L,w}$. Ici, $M_{L,w}$ représente la masse molaire de la plus longue chaîne définie entre deux extrémités du polymère branché.

Masuda et al. [225] ont rapporté le comportement rhéologique de 3 séries de polystyrène, en solution à 50 %mass., avec une masse M_b différente entre points de branchement : 4,55 ; 9,28 et 17,4.10⁴ g.mol⁻¹. Les courbes maîtresses des deux modules G' et G'' montrent que la série avec la masse M_b la plus élevée a tendance à se comporter comme un polymère linéaire, puisque le nombre d'enchevêtrements M_w/M_e , entre points de branchement, variait entre 3 et 16. Par contre, l'évolution du module G' de la série avec la masse M_b la plus faible ne fait pas apparaître de plateau caoutchoutique, et ceci même pour une masse M_w élevée (1,12.10⁶ g.mol⁻¹). Cette différence avec la série précédente est due à la courte distance entre les points de branchement. On se retrouve alors avec un rapport M_b/M_e égal à 1,61. La présence de ce grand nombre de points de branchement ne permet pas au polymère de relaxer selon un modèle de reptation, mais plutôt selon le modèle de Rouse. De plus, les auteurs ont également remarqué que les échantillons avec la plus petite masse M_b ont un comportement similaire à celui des polymères branchés en peigne, tandis que ceux de la série avec la plus grande masse M_b sont passés d'un comportement d'un polymère linéaire à celui d'un polymère en étoile avec l'augmentation de la masse M_w . Ils ont alors proposé un modèle avec trois modes de relaxation pour les échantillons dont le rapport M_w/M_b est élevé : 1) la relaxation des chaînes libres extérieures a lieu en premier, 2) la relaxation du squelette proche de ces chaînes libres a lieu suite à la relaxation de contraintes de ces dernières et 3) un retour à l'équilibre de la molécule entière par un mouvement translationnel.

4.2. Les polymères branchés en étoile

La partie précédente traitait des polymères branchés aléatoirement qui, par conséquent, contiennent une large distribution de longueurs de branches. Contrairement à ce genre de polymères, la synthèse des polymères en étoile permet un bien meilleur contrôle de la structure moléculaire. Pour des masses molaires relativement faibles, la viscosité d'un polymère en étoile est plus faible que son analogue linéaire. Cependant, la viscosité d'un tel polymère augmente plus rapidement avec sa masse molaire et finit même par être plus élevée que celle de son analogue linéaire pour certains domaines de masse molaire. Cette diminution de la viscosité est liée à une réduction du volume hydrodynamique, comparée à un polymère linéaire, due à une densité plus élevée des segments de chaîne. En revanche, il arrive un moment où ce comportement entre en compétition avec la diminution du degré de liberté d'une des extrémités de ces branches. En effet, l'ancrage d'une des extrémités de la chaîne au cœur de l'étoile empêche toute reptation de la branche. La relaxation de ce « bras d'étoile » est alors assurée par une rétraction hors du tube formé par les macromolécules environnantes avant de trouver une autre direction [159]. McLeish et Milner [226] ont suggéré qu'il existe deux modes de relaxation pour un polymère en étoile : un premier, pour les bouts de bras, qui relaxe sur des temps très courts car il n'y a pas d'influence du cœur de l'étoile, et un second, à une échelle de temps plus grande, qui apparaît pour les segments de bras proches du cœur de l'étoile.

L'étude apportée par Ye et Sridhar [227] vient appuyer cette théorie. Ils ont étudié le comportement rhéologique de quatre solutions concentrées (entre 10 et 20 % massique dans le phtalate de dibutyle) d'un polystyrène en étoile à 3 bras de M_n égale à $3\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour une température de référence de 21°C , les auteurs ont pu observer, dans un premier temps, une augmentation de la viscosité limite (de 340 à 35 000 Pa.s) et du module de plateau avec la concentration des solutions. A partir des données expérimentales et d'un modèle théorique, les temps maximums de relaxation τ_1 et τ_2 des polymères branchés et linéaires ont été calculés. Par comparaison, les auteurs ont noté que le temps de relaxation d'un PS en étoile était 20 à 150 fois plus élevé que celui de son homologue linéaire.

Fetters et al. [228] ont observé que la viscosité η_0 d'un polymère en étoile de fonctionnalité $f \geq 4$ ne dépendait pas de la masse molaire totale du polymère, mais seulement de la masse molaire des bras de l'étoile M_a . Les auteurs ont comparé le comportement rhéologique de polyisoprènes (PI) en étoile, avec un nombre de bras compris entre 3 et 33, à celui d'un PI linéaire. Premièrement, deux comportements bien différents apparaissent lors de

la réponse en fréquence d'un échantillon linéaire et d'une étoile à 4 bras de même viscosité limite (Figure 84).

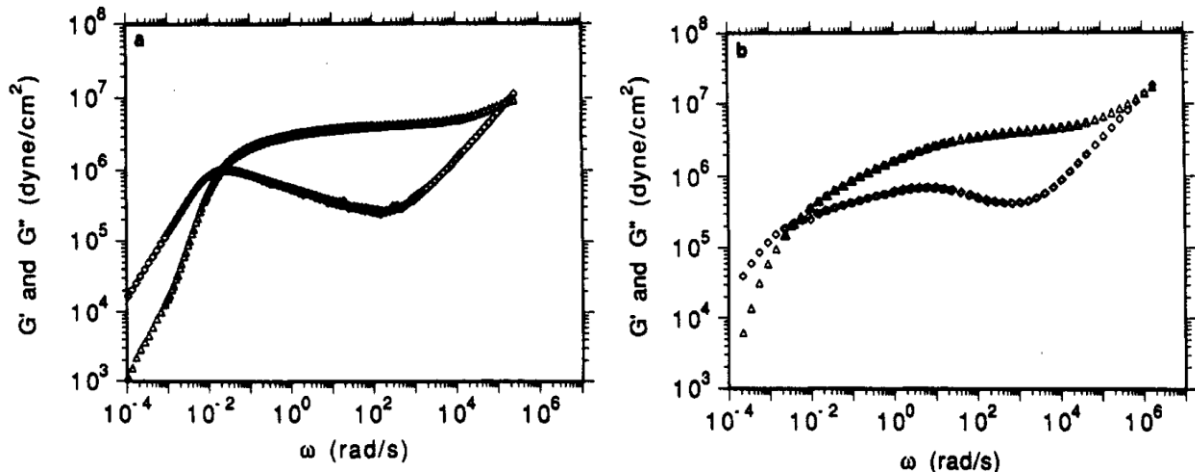


Figure 84 : Comparaison des modules dynamiques de polyisoprènes linéaire (à gauche) et en étoile à 4 branches (à droite) de même viscosité limite [228].

Pour les deux polymères, la fréquence ω_c ($\omega_c=1/\tau_c$) à laquelle se croise les deux modules G' et G'' est du même ordre de grandeur. Lorsque l'on se dirige vers les plus hautes fréquences, G'' diminue pour le polymère linéaire alors qu'il continue à augmenter pour le polymère en étoile jusqu'à atteindre une valeur maximum ω_{max} . La zone séparant ω_c et ω_{max} s'agrandit avec la masse M_a des bras de l'étoile, puisque le temps de relaxation τ_c évolue exponentiellement avec M_a , tandis que $1/\omega_{max}$ évolue selon une loi puissance.

L'évolution de η_0 en fonction de la masse molaire entre deux extrémités de bras (span M_w) montre aussi que, contrairement aux polymères linéaires, la viscosité des étoiles évoluent plus rapidement qu'une loi puissance. De plus, l'étude a montré que la viscosité η_0 des étoiles à quatre bras était toujours plus grande que celle des étoiles à trois bras. En moyenne une différence de 20 % était observée. Cette différence semble être négligeable lorsque l'on compare des polyisoprènes en étoile avec plus de quatre bras.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les théories développées auparavant, qui suggéraient que les étoiles à 3 bras ont un mécanisme de relaxation additionnel, que les étoiles de plus haute fonctionnalité ne présentent pas [229]. En effet, comme on peut le voir sur la Figure 85, la rétraction d'un bras n'est possible que si le centre de l'étoile diffuse au travers du tube formé autour des deux autres bras. Autrement dit, la translation du centre de l'étoile facilite la rétraction de ce bras en le « traînant ». Cependant, pour des fonctionnalités plus élevées, la probabilité que le centre de l'étoile « traîne » un des bras au travers d'un tube

diminue rapidement. Ceci est d'autant plus vrai pour des bras longs, où cette contribution devient alors négligeable.

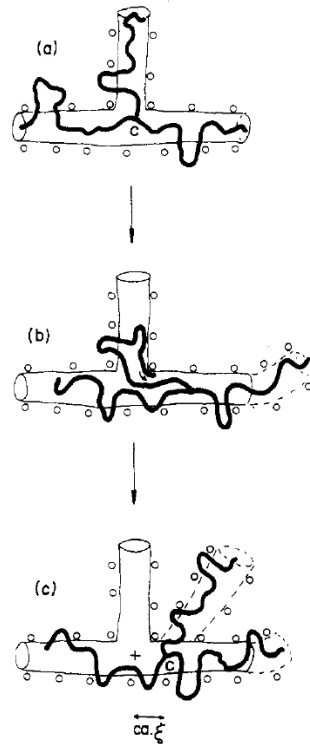


Figure 85 : Représentation schématique des différentes étapes de relaxation d'une étoile à trois branches [229].

Néanmoins, pour des fonctionnalités f supérieure à trois, un polymère en étoile peut toujours relaxer par la rétraction individuelle de chacune des branches. De ce fait, les bras relaxent indépendamment les uns des autres et sans coopération.

Le comportement rhéologique des étoiles à plus haut degré de branchement a également été étudié, notamment par Pakula et al. [230] qui ont travaillé sur des polybutadiènes en étoile à 64 et 128 bras. Les résultats obtenus semblent assez différents des exemples cités précédemment. En effet, une relaxation supplémentaire est apparue entre le plateau caoutchoutique et la zone d'écoulement. Un écart assez grand a été observé entre la fréquence ω_c , correspondant au croisement des modules G' et G'' , et celle de leur croisement extrapolé aux basses fréquences ω_r , qui correspond au temps maximum de relaxation. De plus, un second plateau a été observé sur G' entre ces deux fréquences pour l'étoile à 128 branches. La fréquence ω_c n'est pas influencée par le nombre de branches mais plutôt par leur masse molaire alors qu'un comportement inverse est noté pour la fréquence ω_r . Des essais théoriques par modélisation ont montré que le comportement dynamique d'étoiles de faible fonctionnalité ($f < 24$) est largement dominé par le temps de relaxation de chaque bras. Tandis

que pour des fonctionnalités supérieures, cette dynamique est dominée par le déplacement de l'étoile dans son ensemble.

Il semble donc que, dans le cas d'étoiles de faible fonctionnalité, la longueur des branches soit responsable de la réponse viscoélastique de ces polymères. Ainsi, Gell et al. [231] ont étudié une série d'étoiles asymétriques à trois branches, où deux des trois branches ont été maintenues à une longueur constante (M_a) alors que celle de la troisième variait. La longueur M_a' de cette dernière était comprise entre 0 (polymère linéaire) et M_a (étoile symétrique). A partir de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence, les auteurs ont pu observer un comportement qui différait de celui d'un polymère linéaire à partir d'un rapport $M_a'/M_e \approx 2,5$ (où M_e est la masse molaire entre enchevêtrement). Cette différence s'est traduite par un élargissement de la zone comprise entre le plateau caoutchoutique et la zone d'écoulement du polymère. De plus, une très nette augmentation de η_0 et une diminution du coefficient de diffusion du polymère ont été observées avec l'augmentation de M_a' .

Dorgan et al. [232] ont montré que l'accroissement de la viscosité, par rapport à un polymère linéaire, pour des PLA à 4 et 6 bras apparait approximativement pour un rapport M_a/M_e égal à 4. Les auteurs ont également observé que le facteur d'accroissement de la viscosité, Γ :

$$\Gamma = \frac{\eta_{0,b}(M)}{\eta_{0,l}(M)} \quad (46)$$

augmente plus rapidement pour l'étoile à 6 bras que pour l'étoile à 4 bras. Dans cette équation, $\eta_{0,b}$ représente la viscosité limite du polymère fondu branché et $\eta_{0,l}$ celle du polymère linéaire pour des masses molaires égales. Ces résultats sont en désaccord avec la théorie et les autres résultats expérimentaux présentés précédemment, qui montrent que la viscosité est seulement dépendante de la longueur des branches, mais indépendante du nombre de branches. Cette divergence a été attribuée à la combinaison de plusieurs facteurs : la polymolécularité, l'effet des interactions entre groupements esters et les longueurs de bras relativement courtes des PLA en étoile [159].

4.3. Les polymères d'architecture H

Les polymères d'architecture H peuvent être considérés comme les plus petits membres de la famille des polymères en peigne. C'est aussi la forme la plus simple d'un polymère avec une chaîne située entre deux points de branchement. Ainsi Roovers [233] a étudié le

comportement rhéologique d'une série de polystyrènes en H (PSH) à l'état fondu, dans lesquels les cinq sous-chaînes ont à peu près la même taille. Quand la viscosité η_0 des PSH est comparée à celle des PS linéaires, en fonction du rayon de giration, celles-ci se superposent uniquement dans le domaine des faibles masses molaires. D'un autre côté, les échantillons de haute masse molaire ($> 300\,000\text{ g.mol}^{-1}$) ont une viscosité η_0 plus élevée que leurs analogues linéaires. La Figure 86 représente l'évolution du facteur d'accroissement de viscosité Γ en fonction du nombre d'enchevêtrements par branche. En plus du PSH, apparaissent également les valeurs de PS en étoile à trois et quatre branches.

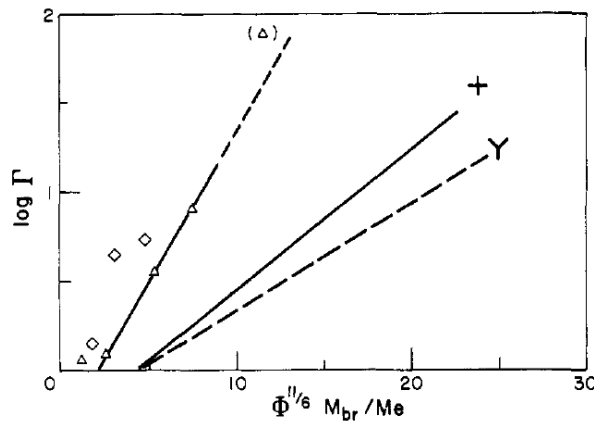


Figure 86 : Evolution du facteur d'accroissement en fonction du nombre d'enchevêtrements par branche pour le PSH (Δ), le PSH mélangé à un PS linéaire ($M_w = 22\,000\text{ g.mol}^{-1}$) (\diamond) et deux PS en étoile à 3 (Y) et 4 (+) branches [233].

Cette figure montre que l'accroissement de η_0 pour les PSH apparaît à partir de deux enchevêtrements par chaîne polymère tandis qu'elle commence entre quatre et cinq pour les PS en étoile. De plus, $\log \Gamma$ des PSH augmente de 2 à 3 fois plus rapidement que celle des PS en étoile. Cette différence peut être expliquée comme suit : les branches des polymères en H se déplacent comme les bras d'une étoile mais cette fois-ci ce déplacement ne permettra pas à la partie centrale, qui correspond à la chaîne fixée aux deux points de branchement, de relaxer. En effet, cette partie de la molécule ne pourra relaxer que par reptation de la molécule dans son ensemble. Et cela implique que les deux branchements opposés du polymère en H acquièrent simultanément une conformation favorable à la reptation. Or la probabilité d'un tel évènement est beaucoup plus faible que la probabilité pour qu'une branche seule puisse adopter cette conformation.

Archer et Varshneyont [234] ont également observé ce genre de comportement pour des polybutadiènes en H ou multi-branches avec trois branches par bout de chaîne (Figure 87).

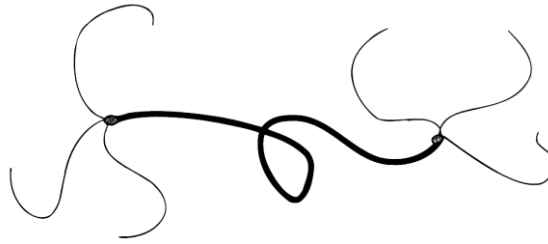


Figure 87 : Représentation schématique d'un polymère en H avec trois branches à chaque extrémité [234].

Les auteurs ont noté un élargissement du spectre de relaxation des polymères branchés, ainsi qu'une transition vers la zone d'écoulement à des fréquences plus basses que leurs homologues linéaires. De plus, l'étude a pu mettre en avant l'effet de la masse des branches M_b sur la fréquence de relaxation ω_c des polymères. Une augmentation de M_b d'un facteur 1,3 a eu pour effet d'augmenter ω_c d'un facteur 8 et une augmentation de M_b d'un facteur 1,6 a augmenté ω_c d'un facteur 17. Ils ont également montré que la viscosité η_0 dépendait aussi de la longueur des branches et qu'elle était relativement indépendante de la taille de la chaîne principale.

Houli et al. [235] ont étudié le comportement rhéologique d'une série de copolymères en forme d'haltère (Figure 88), constitués de deux étoiles à 32 bras de polybutadiène reliées par une chaîne de PS. Quatre échantillons avec différentes longueurs de bras M_a ont été synthétisés.

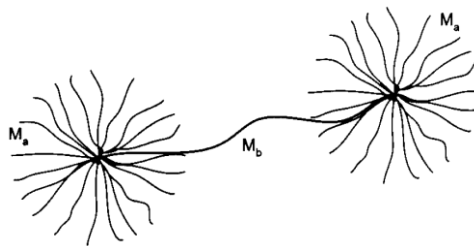


Figure 88 : Représentation schématique d'un polymère en forme d'haltère [235].

Les courbes des modules G' et G'' ont montré que les trois copolymères où M_a est supérieure à M_c ont suivi le même comportement, et qu'ils se rapprochaient de celui d'une étoile de 1,4-polybutadiène de même fonctionnalité et de même masse M_a . Ces observations suggèrent donc que le mécanisme dominant de relaxation de ces copolymères est celui de la relaxation des branches des étoiles. Par contre, pour le copolymère où $M_a < M_c$, les courbes des modules G' et G'' ne révèlent aucun plateau caoutchoutique, signe qu'il n'y a pas d'enchevêtrements entre les objets. Ces deux courbes évoluent selon une loi puissance typique du modèle de Rouse.

4.4. Les polymères en peigne

Bien que les modèles des polymères en étoile aient été largement étudiés pour déterminer l'influence du branchement sur leurs propriétés rhéologiques, la plupart des polymères commerciaux sont branchés aléatoirement. L'intérêt d'étudier les propriétés rhéologiques des polymères en peigne est de faire le lien entre ces deux types d'architecture [159].

Roovers et Graessley [236] ont synthétisé des PS en peigne constitués d'un squelette à 275 000 et 860 000 g.mol⁻¹ avec à peu près 30 branches dont la masse variait entre 6 500 et 98 000 g.mol⁻¹. Les courbes du module G' de ces polymères montrent un allongement du plateau caoutchoutique en fonction de la longueur des branches, comparées aux courbes des PS linéaires de même η_0 . Ces courbes révèlent également deux zones d'inflexion sur ce plateau, suggérant deux mécanismes de relaxation. La première correspond au mouvement des branches et celle située juste avant le domaine d'écoulement au mouvement du polymère dans son ensemble.

Daniels et al. [237] ont étudié la réponse rhéologique de polybutadiènes en peigne en faisant varier la masse molaire du squelette, celle des branches ainsi que le nombre de branches. Les auteurs ont trouvé deux régimes distincts de relaxation à basse fréquence. Si le nombre de branches est relativement petit (~5) alors le polymère aura tendance à se comporter comme un polymère en H. Au contraire, si le nombre de branches devient plus élevé (~25), alors la réponse rhéologique différera de celle d'un polymère en H. Dans le premier cas, la relaxation est dominée par la résistance à la friction des bouts de chaînes, tandis que dans le second, la relaxation sera dominée par les forces de frottement dues au squelette.

Namba et al. [238] ont montré que l'espacement entre les branches dans un polymère en peigne est un paramètre important dans la réponse viscoélastique de ce dernier. Pour cela, ils ont comparé un poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec, approximativement, une branche de PS ($M_b = 3\,450$ g.mol⁻¹) par unité de répétition et un autre PMMA avec trois branches pour 100 unités de répétition (Figure 89).



Figure 89 : Illustration de deux polymères en peigne avec des haute (à gauche) et faible (à droite) densités de branchements [238].

La masse molaire des branches M_b est inférieure à la masse M_c du PS et la masse molaire du squelette était bien au-dessus de sa masse M_c . Aucun plateau caoutchoutique n'a été détecté pour l'échantillon le plus branché. Cette absence d'enchevêtrements a été attribuée à la haute densité de branchements du polymère en peigne. Dans le second cas, où la densité de branchements est beaucoup moins élevée, les courbes maîtresses font apparaître un plateau caoutchoutique. Dans ce cas, l'observation de ce plateau met bien en évidence la présence d'enchevêtrements au sein du polymère. L'absence de plateau dans le premier cas peut donc être attribuée au fait que la grande densité de branchements empêche toute interaction intermoléculaire qui induirait des enchevêtrements.

La Figure 90 représente les courbes caractéristiques des modules G' et G'' d'un polybutadiène en peigne, d'un polyisoprène en étoile avec une longueur de bras $M_a = 105\,000$ g.mol⁻¹ et d'un polyisoprène en H avec un squelette de 110 000 g.mol⁻¹ et des branches de 20 000 g.mol⁻¹ [237].

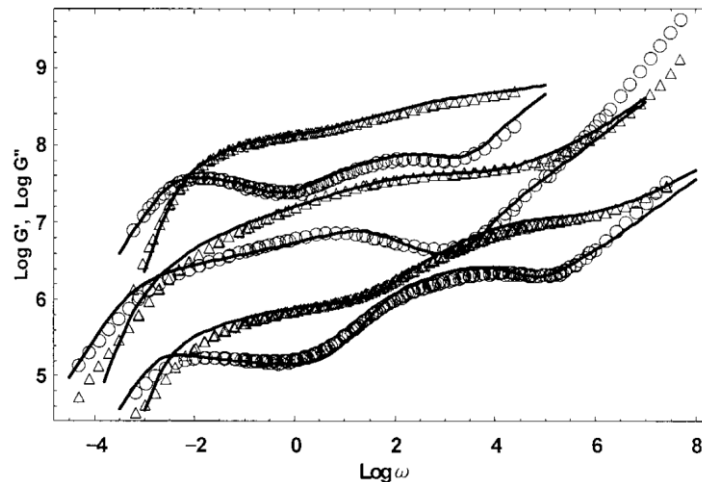


Figure 90 : Comparaison des données expérimentales (points) et des prévisions théoriques (lignes) de $G'(\omega)$ (Δ) et $G''(\omega)$ (\circ) pour (du bas vers le haut) un polymère en peigne, un polymère en étoile et un polymère en H [237].

Cette figure fait clairement apparaître les effets remarquables de l'architecture sur la réponse dynamique des polymères. Le polymère en étoile montre un maximum très élargi sur son spectre rhéologique (G''), qui est dû à la dépendance exponentielle entre le temps de relaxation d'une branche et sa masse molaire, mais aussi à l'étendue des modes de relaxation

localisés le long de la branche. Le pic dû à la reptation en basse fréquence sur G'' , associé à la présence d'un squelette, est absent pour les étoiles. Pour les polymères en peigne et en H, on retrouve bien le comportement d'une étoile aux fréquences intermédiaires, lié à la relaxation des branches du polymère. On voit aussi clairement la différence de comportement, au niveau du squelette, entre ces deux architectures. Le pic lié à la reptation sur G'' est beaucoup mieux défini pour le polymère en H. Ceci est en adéquation avec le plus grand nombre de modes de relaxation présents le long du squelette du polymère en peigne, où la résistance frictionnelle est distribuée tout le long du squelette. Pour un polymère en H, cette résistance est localisée uniquement aux deux extrémités du squelette, entraînant ainsi un seul mode de relaxation de la chaîne principale. Ensuite, un plus grand nombre de branches tend à masquer l'effet du squelette comparé à un polymère en H.

5. INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES THERMIQUES DES POLYMERES

En pratique, les longues chaînes branchées sont utilisées pour contrôler les propriétés rhéologiques et de transformation d'un polymère, alors que les branches courtes influencent ses propriétés thermiques et mécaniques. Des chaînes courtes sont souvent introduites pour abaisser la température de fusion d'un polymère et, par conséquent, améliorer ses conditions de mise en œuvre à l'état fondu. Il est important de noter que pour les polymères issus d'une polymérisation par étapes, il est assez difficile de séparer les effets de la nature chimique du comonomère et du type de branchement sur ses propriétés thermiques [159].

Finelli et al. [201] n'ont observé aucune influence du branchement sur la T_g d'une série de PBI branchés. Le même comportement a été rapporté par Wang et al. [239] pour une série de PLA en présence de longues chaînes branchées. Seule une diminution de 3°C a été observée entre le PLA linéaire et les espèces branchées. Cependant, ce comportement pourrait également être influencé par la présence d'une phase cristalline au sein de ces polymères. C'est pourquoi Khalyavina et al. [240] ont étudié l'influence du branchement sur la T_g d'une série de polyesters totalement amorphes constitués par une seule unité monomère du type AB₂ (Figure 91). De plus, ces polyesters sont fonctionnalisés soit par une fonction hydroxyle (OH) soit par un groupement silylé (SY), permettant ainsi d'étudier l'influence des liaisons hydrogène sur la T_g des polymères branchés. Pour des masses M_w comparables, les polyesters SY ont vu leur T_g diminuer de 16°C en passant d'un polyester linéaire à un polyester branché à 50 %. L'introduction de branchements au sein d'un polymère induit deux effets opposés : les mouvements locaux sont réduits car la longueur des segments linéaires diminue, ce qui aurait plutôt tendance à augmenter la T_g . D'un autre côté, il y a une augmentation du nombre

de fins de chaînes et par conséquent du volume libre du polymère, menant à une augmentation de la mobilité des segments et à une diminution de la T_g . La diminution de la T_g observée pour la série SY pourrait donc s'expliquer par ce deuxième cas de figure. En revanche, l'influence du branchement disparaît pour la série des polyesters OH, puisque pour des taux de branchements différents et des masses molaires équivalentes les T_g sont à peu près égales. Il semblerait donc que la présence de liaisons hydrogène puisse masquer l'effet du branchement.

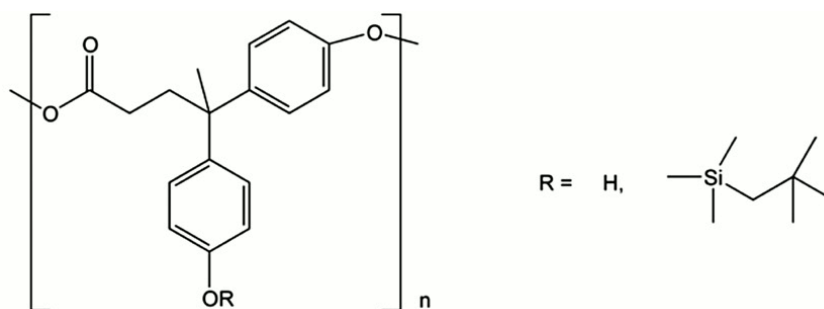


Figure 91 : structure chimique du polyester branché étudié par Khalyavina et al. [240].

Quelques études rapportent l'évolution des propriétés thermiques du PBS [121,204] et du PBA [203] branchés en présence de longues branches. D'une manière générale, la T_g est peu affectée par la présence de ces longues chaînes. Wang et al. [121] ont simplement observé une augmentation d'environ 4°C entre le PBS linéaire et le PBS branché en présence de 0,75 %mol./BDO de butane-1,2,4-triol (BT). Dans les deux études sur le PBS branché, le taux de branchement n'affecte pas non plus la température de fusion des échantillons. En revanche, Wang et al. [121] ont noté une diminution de l'ordre de 20% de l'enthalpie de fusion pour les trois échantillons branchés étudiés. Contrairement au PBS, le PBA branché en présence de glycérol voit sa T_f chuter de 3°C pour un taux de glycérol égal à 0,6 %mass./PBA [203]. Des résultats contradictoires ont été obtenus concernant la T_c . D'un côté, Kim et al. [204] ont observé une diminution de la T_c (~7°C) pour un PBS branché à 0,5 %mass./PBS. Ce comportement a été attribué à un manque de régularité dans la structure chimique de l'échantillon, engendrant un retard de la cristallisation. D'un autre côté, Wang et al. [121] ont observé une augmentation de T_c (~5°C) pour un PBS branché à 1 %mol.BT/BDO ainsi qu'une diminution de l'enthalpie de fusion. Les auteurs ont suggéré que les points de branchement agissent comme des sites de nucléation permettant d'accélérer la cristallisation du polymère.

L'introduction de chaînes courtes (deux et huit carbones) n'a pas influencé la T_g du PBS [205]. En revanche, une diminution nette (~8°C) a été observée en présence d'une chaîne pendante constituée de six carbones (4,2 %mol./copolymère). Au-delà, la T_g augmente à cause de la présence d'une insaturation au bout de cette chaîne pendante, engendrant une

réticulation du système lors des analyses [206]. Bien que les chaînes à deux et huit carbones n'aient pas eu d'influence sur la T_g du PBS, celles-ci ont largement modifié sa cristallisation et sa fusion. En effet, la vitesse de croissance des sphérolites diminue avec le taux de branchement quelque soit la température de cristallisation. De plus, à des taux comparables de branchement, l'augmentation de la longueur de chaînes accentue ce phénomène. De même, la diminution de la T_f est également accentuée par cette longueur de chaîne : $T_f = 108,7^\circ\text{C}$ à 0,13 %mol./AS en chaînes à deux carbones et $T_f = 99,5^\circ\text{C}$ à 0,12 %mol./AS en chaînes à huit carbones [205].

L'insertion aléatoire de courtes chaînes (2, 4 et 6 carbones) au sein du polyéthylène linéaire a modifié de la même manière la T_f des polymères étudiés [241]. Celle-ci a diminué de 126°C pour le PE linéaire à environ 80°C pour un taux molaire en unités de branchement égal à 4 %. Ce comportement est attribué au fait que ces branches sont exclues de la maille cristalline formée par le PE. Par conséquent, l'augmentation du taux de ces unités diminuera le nombre de segments pouvant cristalliser, menant ainsi à une diminution de l'épaisseur des cristallites. C'est pourquoi le taux de cristallinité de ces échantillons a également diminué quelque soit la longueur de la branche. Deux études ont montré que, d'une part, en présence d'agents de branchement tri- et tétrafonctionnel les T_c et T_f ainsi que le taux de cristallinité du PET branché diminuaient comparé à son homologue linéaire [209] ; d'autre part, il a été montré que la croissance des cristaux du PET branché ne progressait pas sous forme de sphérolites mais sous forme de bâtonnets [242]. Cependant, aucune de ces deux études ne donne d'informations sur la structure branchée des PET étudiés. Wang et al. [239] ont synthétisé une série de PLA branchés dont la masse M_b entre points de branchement a été calculée. La T_f et le taux de cristallinité X_c de ces PLA branchés sont tous inférieurs à ceux d'un PLA linéaire ayant une masse molaire du même ordre de grandeur. De plus, cette différence est amplifiée avec l'augmentation de la densité de branchement : $T_f = 168^\circ\text{C}$ et $X_c = 35,6\%$ pour le PLA linéaire, $T_f = 166^\circ\text{C}$ et $X_c = 35\%$ pour le PLA avec une $M_b = 5,04 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $T_f = 164^\circ\text{C}$ et $X_c = 31,8\%$ pour le PLA avec une $M_b = 2,16 \cdot 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$. Selon les auteurs la diminution de X_c peut-être attribuée à la présence d'impuretés comme les allongeurs de chaînes (BDO et HDI) ou l'agent de branchement (TMP) qui viendraient perturber la cristallisation du PLA. Les auteurs ont également observé que la vitesse de cristallisation est plus rapide avec l'augmentation de la densité de branchement. Ceci serait lié aux points de branchement qui serviraient de sites de nucléation.

6. CONCLUSIONS

Ce deuxième chapitre bibliographique traitait de la synthèse, des méthodes de caractérisation et de l'étude des propriétés physico-chimiques des polymères branchés. Dans un premier temps, nous avons porté cette étude sur les différentes méthodes de synthèse des polyesters branchés par polycondensation. Nous avons vu qu'il existe trois stratégies différentes : 1° la synthèse entre des monomères difonctionnels et un monomère de fonctionnalité supérieure à deux. 2° L'addition d'un monomère fonctionnel au système précédent. 3° la polymérisation entre des monomères difonctionnels et des monomères du type A_2B . L'avantage de la seconde méthode, par rapport à la première, tient au fait qu'il est possible d'atteindre des degrés d'avancement plus élevés et donc d'avoir un meilleur contrôle de la masse molaire. Cette méthode permet également de repousser le taux de conversion à partir duquel le point de gel du système est atteint. La troisième méthode quant à elle a été très peu étudiée et ne présente pas de différences au niveau de l'architecture du produit final par rapport à la première.

Par la suite, nous avons vu que la méthode la plus employée pour caractériser les polymères branchés aléatoirement est la SEC-TD, équipée d'un réfractomètre, un viscosimètre et un détecteur en diffusion de la lumière. Celle-ci permet, au travers de différents modèles, d'estimer les paramètres de branchement d'un polymère. La spectrométrie de masse est également employée comme technique d'analyse pour la caractérisation de polymères branchés aux architectures contrôlées, comme les étoiles ou encore les dendrimères.

Tous les types d'architecture influent différemment sur les propriétés rhéologiques des polymères. Ainsi, dans le cas des polymères branchés aléatoirement, la présence de chaînes courtes aura tendance à abaisser la viscosité d'un polymère par rapport à son homologue linéaire de même masse molaire. A l'inverse, la présence de longues chaînes augmentera cette viscosité. D'ailleurs, ce second cas est vérifié par l'étude des polymères en étoile à trois branches, qui peuvent être considérés comme des polymères à une branche. Les étoiles de fonctionnalité plus élevée seront surtout caractérisées par une gamme de temps de relaxation très large. De plus, cette relaxation est dominée par la longueur de chaque bras pour les étoiles de faible fonctionnalité (< 24), et sera dominée par la relaxation de l'ensemble de la molécule pour des fonctionnalités plus élevées. La viscosité η_0 des polymères en H dépend principalement de la longueur des branches situées en bout de chaîne. Il en est de même pour leur fréquence de relaxation. Enfin, le mode de relaxation d'un polymère en peigne est très dépendant de la densité de branchements le long du squelette du polymère. Pour une densité

élevée, il n'y aura pas d'enchevêtrements sur le squelette et donc pas de plateau caoutchoutique sur les courbes du module G' . Au contraire, une densité plus faible permettra la formation d'enchevêtrements entre les macromolécules.

La présence de branchements n'affecte pas les capacités d'un polymère de cristalliser si ceux-ci sont suffisamment longs. En revanche, la présence de chaînes courtes a tendance à abaisser la T_f et le taux de cristallinité d'un polymère. Concernant la T_c , des résultats contradictoires sont rapportés. Dans certains cas, celle-ci augmente en présence de branchements, tandis que dans d'autre cas elle diminue. Une augmentation serait liée au fait que les points de branchements servent de sites de nucléation, tandis que la diminution serait liée à une irrégularité dans la structure des chaînes. L'augmentation du volume libre causée par la présence de branchements a également tendance à abaisser la T_g d'un polymère.

A partir de cette synthèse bibliographique, nous avons constaté que très peu d'études font le lien entre les paramètres de branchements d'un polyester branché aléatoirement et ses propriétés physico-chimiques. La plupart d'entre elles observe simplement l'influence de l'addition d'un agent plurifonctionnel sans vérifier réellement la nature du branchement. De plus, les conditions de synthèse sont souvent fixées soit de façon aléatoire soit en employant une méthode assez longue qui consiste à considérer un paramètre à la fois (taux de catalyseur et de branchement, temps et température de réaction...). C'est à partir de ces observations que nous avons tenté de répondre à ces deux problématiques, comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV :

INFLUENCE DU BRANCHEMENT SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU POLY(BUTYLENE SUCCINATE)

1. INTRODUCTION	183
2. CARACTERISATION DU PREPOLYMERE PBS-COOH.....	185
3. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET L’HUILE DE RICIN	188
3.1. L’huile de ricin	188
3.2. Analyse par RMN ¹ H de l’huile de ricin	189
3.3. Synthèse du PBS couplé à l’huile de ricin.....	190
3.4. Propriétés rhéologiques des PBS couplés à l’huile de ricin	200
3.5. Propriétés thermiques des PBS couplés à l’huile de ricin	207
3.6. Conclusions	214
4. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET LE GLYCEROL OU LE POLYGLYCEROL ..	216
4.1. Le glycérol et le polyglycérol	216
4.2. Les plans d’expériences.....	219
4.3. Conclusions	230
5. CONCLUSIONS ET SYNTHESES DES RESULTATS	232

1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques du PBS branché. Afin de respecter la thématique « chimie verte » de cette thèse, les agents de branchement sélectionnés sont des molécules qui sont issues, ou qui peuvent l'être, de ressources renouvelables. Ici, nous nous sommes tournés vers des agents de branchement de la famille des polyols. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique sur les polymères branchés (Chapitre III), il existe deux grandes stratégies pour synthétiser des polyesters branchés par polycondensation entre des monomères difonctionnels et des monomères de fonctionnalité supérieure à deux : soit l'agent de branchement est introduit au départ de la réaction, soit il est introduit après la synthèse de prépolymères fonctionnalisés en bout de chaîne. Dans notre cas, nous avons adopté la deuxième stratégie dans l'espoir d'obtenir des PBS avec de longues branches.

Un point important de ce chapitre est la caractérisation moléculaire des espèces branchées. En effet, l'étude bibliographique sur les polymères branchés nous a montré que, dans la plupart des études menées sur le PBS branché, sa masse molaire est mesurée par SEC uniquement équipée d'un détecteur RI. Si ce type de détection est adapté pour la mesure des masses molaires (souvent en équivalent PS) des polymères linéaires, elle ne l'est pas pour celles des polymères branchés. En effet, la SEC ne sépare pas les différentes populations d'un polymère selon leur masse molaire mais selon leur volume hydrodynamique. L'utilisation d'un simple détecteur RI, qui détecte les variations de concentration d'une solution, ne permet donc pas de faire la différence entre des espèces linéaire et branchée de même volume hydrodynamique. C'est pourquoi les résultats présentés dans ce chapitre seront donnés à partir de mesures réalisées en SEC-Triple détection, afin de rendre compte de la masse molaire réelle (ou absolue) de chaque fraction de la population d'un échantillon. De plus, cette technique nous permettra également d'estimer les paramètres de branchement de nos échantillons.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du couplage entre le PBS et l'huile de ricin. Nous avons choisi ce triglycéride car il est composé en grande majorité d'acide ricinoléique, faisant de lui un polyol naturel de fonctionnalité supérieure à deux. De plus, c'est un agent de branchement bien connu dans le domaine des polymérisations par étapes, puisqu'il est souvent employé dans la synthèse des polyuréthanes. Nous verrons tout d'abord comment le pourcentage d'huile de ricin influence les propriétés de branchement du PBS. Par la suite, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques et rhéologiques de ces échantillons afin de les comparer aux résultats que nous avons obtenus sur le PBS linéaire.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous verrons comment nous avons appliqué la méthode des plans d'expériences sur les synthèses de couplage entre le PBS et le glycérol d'une part, et entre le PBS et le polyglycérol d'autre part. Bien que ces deux polyols soient en grande majorité issus de la pétrochimie, il existe un regain d'intérêt pour leur origine renouvelable, notamment via la production de biocarburants à partir d'huiles végétales. L'objectif principal ici sera de montrer comment il est possible d'optimiser la synthèse du PBS branché en une seule série d'expériences, au lieu de la méthode « un paramètre à la fois » qui est la plus couramment employée. Cette optimisation se fera en variant quatre paramètres à la fois : les taux d'agent de branchement et de catalyseur, le temps et la température de réaction. Ainsi, nous pourrons comparer nos résultats avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature sur la synthèse des PBS branchés.

2. CARACTERISATION DU PREPOLYMERE PBS-COOH

La stratégie adoptée pour la synthèse des PBS branchés a été celle de la synthèse d'un prépolymère linéaire, fonctionnalisé acide en bouts de chaîne, suivie de l'introduction de l'agent de branchement (dans cette étude un polyol). Afin d'être homogène sur l'ensemble des synthèses de branchement, le même prépolymère a été employé pour toutes les réactions. Pour des raisons de quantité et de matériel, ce dernier a été synthétisé chez l'entreprise ARD selon le même protocole que celui énoncé dans le Chapitre II sur le PBS linéaire. Un rapport molaire AS/BDO égal à 1,2 et un pourcentage en catalyseur égal à 0,2 % mol./AS ont été employés pour la synthèse de ce prépolymère.

Pour des raisons pratiques, le prépolymère (Indice Acide IA = $63,2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{PBS}}$), sous forme de poudre, a été purifié par dispersion dans le méthanol à 50°C pendant 24h, ceci afin d'éliminer l'excès du monomère acide ainsi que les entités de très faible masse molaire. Afin de valider cette méthode, nous avons comparé les résultats obtenus par dosage des fonctions acides sur le prépolymère purifié par dissolution/précipitation (chloroforme/méthanol). Nous obtenons ainsi un Indice Acide (IA) égal à $48,4 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{PBS}}$ par la méthode de dispersion et un IA égal à $47,2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{PBS}}$ par la méthode de dissolution/précipitation. Ces valeurs étant très proches, la méthode de purification par dispersion est donc validée. Pour une masse de prépolymère $m_{\text{pré}} = 1 \text{ g}$, nous avons donc une quantité de fonctions acides $n_{\text{COOH}} = 8,6275 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, soit une quantité de prépolymère $n_{\text{pré}} = 4,3438 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. A partir de ces dosages, on peut donc estimer une masse molaire du prépolymère $M_{\text{pré}} = m_{\text{pré}}/n_{\text{pré}} \approx 2\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette estimation est du même ordre de grandeur que la masse molaire déterminée en SEC par la méthode de la calibration universelle (détecteurs réfractomètre et viscosimètre). Les caractéristiques moléculaires du prépolymère sont reportées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques moléculaires du prépolymère PBS fonctionnalisé acide employé pour la synthèse des PBS branchés.

$M_n \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1})$	I_p
1 900	3 900	2,05

Avant d'aborder l'étude de ces PBS branchés, une remarque peut être faite sur l'ensemble des réactions. Lors de chaque synthèse, un dépôt blanc se forme sur le chapeau du réacteur lorsque le système est mis sous vide. Le spectre IRTF de ce composé est représenté sur la Figure 92.

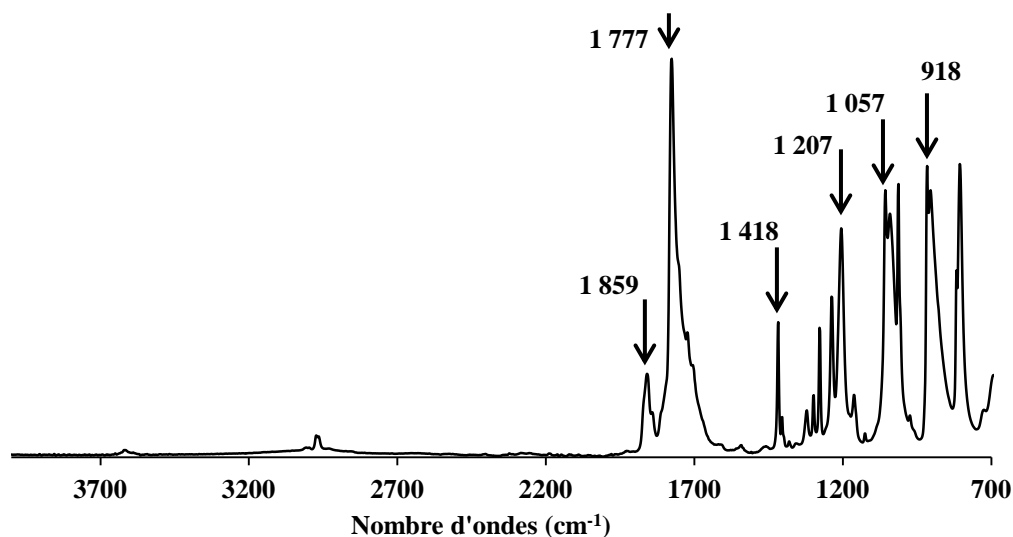


Figure 92 : Spectre IRTF du dépôt blanc formé sur le chapeau du réacteur lors de la mise sous vide de la réaction de branchement.

Les pics situés à 1 859 et 1 777 cm^{-1} sont caractéristiques des elongations asymétrique et symétrique des fonctions carbonyles d'un anhydride d'acide, respectivement. Le pic situé à 1 418 cm^{-1} correspond à la vibration en ciseaux des groupements méthylènes. Celui situé à 1 207 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'elongation du groupement C-O-C d'un anhydride d'acide. Les deux pics situés à 1 057 et 918 cm^{-1} sont également caractéristiques de ce même groupement. Ces informations révèlent donc que le dépôt trouvé sur le chapeau du réacteur est de l'anhydride succinique issu de la déshydratation de l'acide succinique lors de la mise sous vide du milieu. Comme le prépolymère a été purifié préalablement, nous pouvons facilement imaginer que cet acide succinique est issu de la transestérification entre le polyol et les dernières fonctions esters situées aux extrémités des chaînes. L'AS ainsi libéré pourra alors se transformer en anhydride succinique par déshydratation (Figure 93).

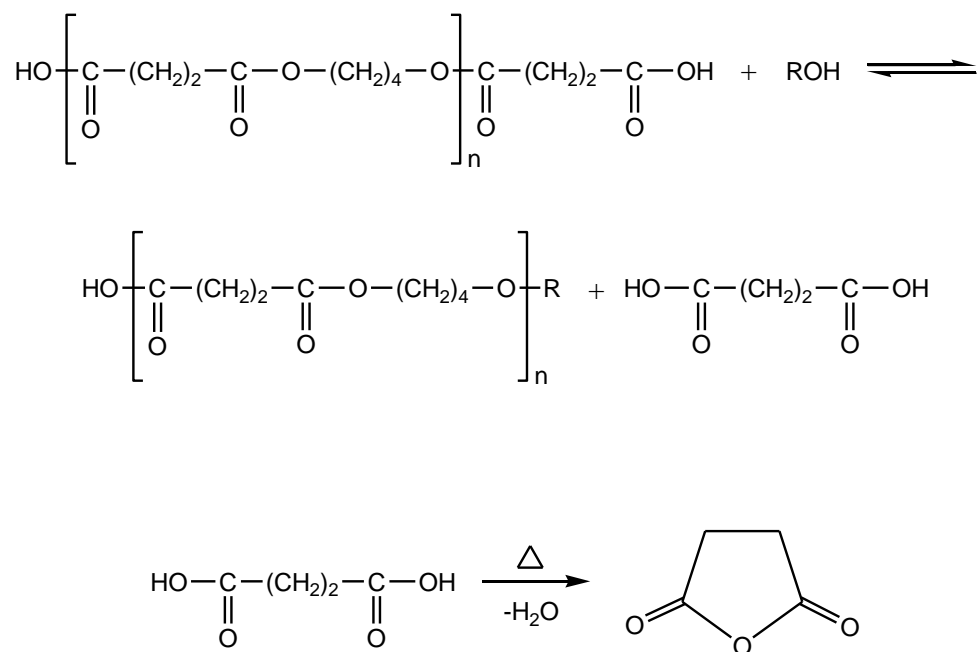


Figure 93 : Transestérification entre un alcool et le prépolymère PBS fonctionnalisé acide, suivie de la déshydratation de l'acide succinique.

3. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET L'HUILE DE RICIN

3.1. L'huile de ricin

La plante dont est issue l'huile de ricin (HR), *Ricinus Communis* L. (Euphorbiaceae), était surtout connue pour ses vertus médicinales. Bien que son origine ne soit pas clairement définie, cette plante était déjà utilisée dans l'Egypte Ancienne puisque des traces y ont été retrouvées dans des sarcophages vieux de 4 000 ans [243]. L'huile de ricin est surtout reconnue depuis 500 ans av. J.C comme laxatif et purgatif. Elle est extraite des graines de la plante et est composée en majorité, jusqu'à 90 %, de la glycérade de l'acide ricinoléique (Figure 94). Les autres composés minoritaires de l'huile de ricin sont constitués des acides oléique, linoléique, stéarique et dihydrostéarique [244].

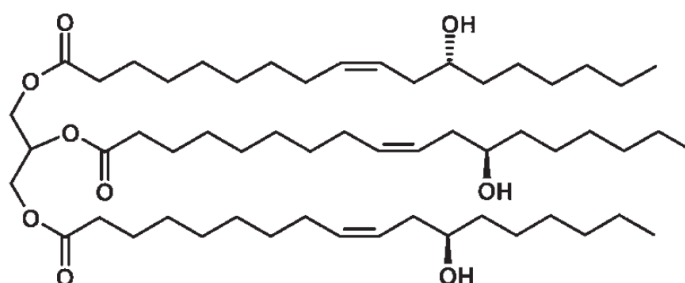


Figure 94 : Triglycéride de l'acide ricinoléique, le composé majoritaire de l'huile de ricin [245].

La haute teneur en acide ricinoléique est la raison pour laquelle l'huile de ricin est employée dans de nombreux domaines dans l'industrie chimique. Une des premières applications de cette huile fut en tant que lubrifiant. En effet, elle possède un haut pouvoir lubrifiant, une viscosité élevée sur une large gamme de température et elle est insoluble dans les carburants et solvants aliphatiques pétrochimiques. Dans la plupart des applications, l'huile de ricin est modifiée par voie chimique ou physique avant d'être employée. Parmi ces modifications, on peut citer le produit de déshydratation de l'huile de ricin qui trouvera des applications dans le domaine des vernis et des résines. L'acide 12-hydroxyoctadécanoïque (ou acide 12-hydroxystéarique), produit issu de l'hydrogénation de l'huile de ricin, est utilisé dans la fabrication des graisses au lithium et au calcium, comme lubrifiant (adjuvant) pour la transformation des matières plastiques ou encore pour la fabrication de monomères vinyliques. La pyrolyse de l'huile de ricin va mener au clivage des ricinoléates au niveau de la fonction hydroxyle pour former l'heptaldéhyde et l'acide undécylénique. Le premier est employé dans la fabrication des arômes synthétiques et des fragrances, alors que le second est reconnu pour ses propriétés fongicides et bactéricides. Enfin, la fusion alcaline de l'huile de ricin, en présence de NaOH ou KOH, mène à la synthèse de l'octane-2-ol, l'acide 10-

hydroxydécanoïque et l'acide sébacique, ce dernier intervenant dans la synthèse du PA-6,10 [245,246].

L'huile de ricin et ses dérivés interviennent également dans la synthèse de nombreux polymères comme les polyuréthanes, les résines époxy, les polyamides (Rilsan[®], PA11, Arkema) ou encore les polyesters. Pour son utilisation directe dans la synthèse des PU, l'huile de ricin a l'avantage d'être résistante à l'eau et apporte une flexibilité au matériau. Cependant, elle présente l'inconvénient d'avoir une faible fonctionnalité (< 3) et une faible réactivité due aux alcools secondaires. Ces derniers points peuvent être améliorés en la faisant réagir avec des polyols comme le glycérol, le triméthylolpropane et le pentaérythritol. Ces PU à base d'huile de ricin interviennent également dans la synthèse de réseaux interpénétrés de polymères (RIP). Les RIP peuvent être définis comme la combinaison de deux réseaux polymères (ou plus) où au moins l'un des deux est synthétisé et/ou réticulé en présence de l'autre [247]. La présence d'insaturations sur les chaînes carbonées de l'huile de ricin peuvent aussi servir de sites d'époxydation. Ainsi, le triglycéride époxydé peut être employé pour la formation des polyépoxydes [248]. Enfin, la métathèse est une méthode de synthèse qui permet de tirer profit de la double liaison présente sur l'acide ricinoléique afin d'obtenir de nouveaux monomères difonctionnels. Ces derniers peuvent être employés pour la synthèse de polyesters ou de polyamides par exemple. En appliquant cette méthode directement sur un triglycéride insaturé, il est également possible de synthétiser des polymères branchés [245].

3.2. Analyse par RMN ¹H de l'huile de ricin

Nous avons analysé l'huile de ricin par RMN ¹H (Figure 95) afin d'évaluer son taux de fonctions hydroxyles.

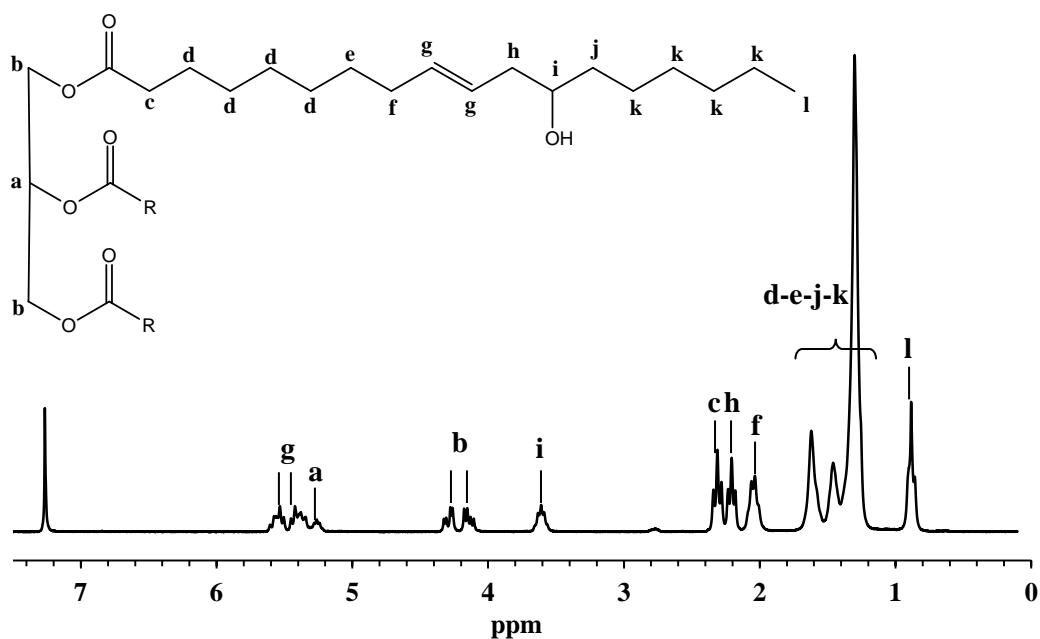


Figure 95 : Spectre RMN ^1H de l'huile de ricin en solution dans le CDCl_3 .

Ce spectre RMN ^1H rend bien compte de la structure du composé majoritaire de l'huile de ricin, l'acide ricinoléique. La fonctionnalité, en terme de fonctions hydroxyles, de l'huile de ricin a été calculée en prenant comme référence les aires A_i et A_l des pics **i** ($\delta = 3,61$ ppm) et **l** ($\delta = 0,88$ ppm) correspondant. Le premier correspond au méthine porteur de la fonction hydroxyle tandis que le second correspond au méthyle situé au bout de la chaîne carbonée. Il y a trois chaînes carbonées donc nous prenons A_l égal à 9, ce qui nous donne une aire A_i égale à 2,65. Maintenant, si l'on prend l'aire A_b des pics **b** ($\delta = 4,28$ et $4,15$ ppm), correspondant aux deux groupements méthylènes du motif glycérol, comme référence et égale à 4, on obtient une aire A_i égale à 2,61. Dans le cas d'un triglycéride composé entièrement d'acide ricinoléique, A_i aurait été égal à 3. Nous pouvons donc dire que l'huile de ricin utilisée dans cette étude a une fonctionnalité égale à 2,63 et est composée à 88 % d'acide ricinoléique et à 12 % d'autres acides tels que les acides oléique, linoléique, stéarique et dihydrostéarique. C'est pour cette raison qu'un pic d'une très faible intensité, qui doit correspondre à un autre type d'acide gras, a été détecté à 2,8 ppm. C'est d'ailleurs pour les mêmes raisons que l'intégration des pics compris entre 1,2 et 1,7 ppm, correspondant aux dix méthylènes **d**, **e**, **j** et **k**, est égale à 67 au lieu de 60 comme cela devrait être le cas pour le triglycéride de l'acide ricinoléique.

3.3. Synthèse du PBS couplé à l'huile de ricin

Les conditions de synthèses entre le PBS fonctionnalisé acide et l'huile de ricin sont regroupées dans le Tableau 13 et celles-ci ont été réalisées à partir de 20 g de prépolymère.

Après homogénéisation du milieu sous flux d'azote à 150°C pendant 20 min, la température est portée à 200°C et le milieu réactionnel est placé sous vide pendant 2h. Tout d'abord, la présence de gel, c'est-à-dire la réticulation du système, a été vérifiée par mise en solution des échantillons dans le chloroforme. Seul l'échantillon PHR10 présentait une phase insoluble et ceci à hauteur de 37 % massique.

Tableau 13 : Conditions des réactions de couplage entre le PBS et l'huile de ricin.

Essai	PHR0	PHR2,5	PHR5	PHR7,5	PHR10
%mass.HR/PBS	0	2,5	5	7,5	10
n_{OH}^a (mol)	0	$1,411 \cdot 10^{-3}$	$2,822 \cdot 10^{-3}$	$4,233 \cdot 10^{-3}$	$5,644 \cdot 10^{-3}$
Ratio OH/COOH	0	0,082	0,163	0,245	0,326
Taux de gel (%mass.)	0	0	0	0	37

^a calculé en considérant un triglycéride constitué à 100% d'acide ricinoléique ($M = 932$ g.mol⁻¹) et une fonctionnalité moyenne égale à 2,63.

Le taux de catalyseur (TBT) a été fixé à 0,2 %mass./PBS.

3.3.1. Dosage des fonctions acides

Un dosage des fonctions acides a été effectué sur les produits de fin de réaction afin d'en estimer l'Indice Acide (IA). Le Tableau 14 regroupe les IA de chaque échantillon ainsi que celui du PBS de départ.

Tableau 14 : Indices Acides du prépolymère et des produits de fin de réaction lors du couplage de l'huile de ricin et du PBS.

Echantillon	Prépolymère	PHR0	PHR2,5	PHR5	PHR7,5	PHR10
IA (mg_{KOH}/g_{PBS})	48,4	16,5	11	8,4	8,6	-

L'échantillon PHR10 n'a pu être dosé du fait de la présence d'une phase insoluble. Pour les autres échantillons, on voit clairement que l'IA diminue fortement et ceci même pour l'échantillon blanc PHR0. Cette différence observée entre le prépolymère et le PHR0 est liée à la poursuite de la réaction du PBS linéaire comme nous le verrons par la suite à partir des analyses en SEC. Par la suite, on observe que la présence d'huile de ricin diminue l'IA à des valeurs encore plus faibles. Ceci est un premier indice que la réaction entre les fonctions acides du prépolymère et l'huile de ricin a bien lieu. Cependant, on ne distingue pas de différence entre les échantillons PHR5 et PHR7,5. Cela signifie que, malgré la différence en taux d'huile de ricin, le taux de conversion est le même pour ces deux synthèses. On peut alors supposer que la différence de masse molaire entre ces deux échantillons n'est pas non

plus élevée. Nous verrons par la suite, à partir des analyses en SEC-TD, si cette différence est marquée ou non.

3.3.2. Analyse par RMN ^1H des échantillons couplés à l'huile de ricin

La Figure 96 représente les spectres RMN du proton dans le CDCl_3 des échantillons de PBS couplé à l'huile de ricin. Ce spectre fait tout d'abord apparaître trois pics ($\delta = 4,1$; $2,61$ et $1,69$ ppm) de grande intensité correspondant aux groupements méthylènes du PBS. Le pic situé à $0,86$ ppm est attribué aux groupements méthyles situés en bout de chaînes de l'huile de ricin, tandis que celui situé à $1,28$ ppm est attribué aux groupements méthylènes présents sur la chaîne carbonée de l'huile de ricin. On distingue également deux pics de plus faible intensité situés à $2,29$ et $1,98$ ppm correspondant respectivement aux groupements notés **c**, **h** et **f** sur la Figure 95.

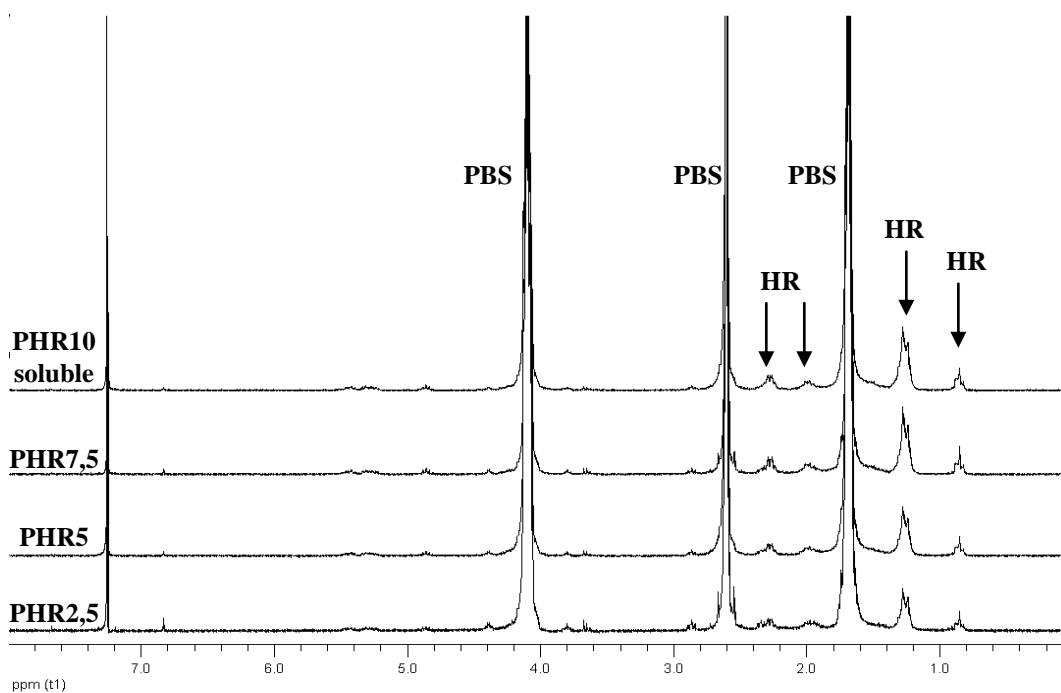


Figure 96 : Spectres RMN ^1H dans le CDCl_3 du PBS couplé à l'huile de ricin.

Nous avons estimé le pourcentage molaire final d'huile de ricin présente dans les produits de réaction, en prenant comme référence le pic des groupements méthyles ($\delta = 0,86$ ppm) de l'huile de ricin et le pic des groupements méthylènes ($\delta = 2,61$ ppm) du motif acide du PBS. Les rapports calculés avec les deux autres pics attribués au PBS sont équivalents. La surface du pic attribué à l'huile de ricin est définie par : $S_{HR} = p_{HR} n$ et celle du pic attribué au PBS par : $S_{PBS} = p_{PBS} m$ avec p_{HR} et p_{PBS} le nombre de protons attribués aux groupements de référence, soit 9 et 4 respectivement. Le rapport n/m donne alors le pourcentage molaire

d'huile de ricin. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 15 avec les pourcentages molaires initiaux d'huile de ricin introduite dans le réacteur.

Tableau 15 : Pourcentages initiaux et finaux d'huile de ricin et rendement de la réaction après purification.

Echantillon	PHR2,5	PHR5	PHR7,5	PHR10 (soluble)
%mol. initial	5,9	11,1	15,7	19,9
%mol. final	0,54	1	1,4	1,8
Rendement après purification (%)	92	88	80	71

Les valeurs données dans ce tableau montrent que pour l'ensemble des échantillons, il y a environ dix fois moins d'huile de ricin dans les produits de réaction par rapport aux pourcentages initiaux. Il est intéressant de noter que, malgré la présence d'une phase insoluble pour PHR10, le rapport entre les pourcentages initial et final de la phase soluble est environ le même que celui des autres échantillons. D'un autre côté, on s'aperçoit également que le rendement de la réaction (rapport entre masses avant et après purification) diminue avec l'augmentation du pourcentage en huile de ricin. Ceci va dans le sens des pertes évaluées puisque l'on perd de plus en plus d'huile de ricin avec l'augmentation du taux initial introduit. Dans un premier temps, il semblerait peu probable que cette perte soit liée à une évaporation lors de la mise sous vide du milieu. Ces pertes peuvent donc être expliquées par deux phénomènes différents : soit une très grande partie de l'huile de ricin ne réagit pas et est éliminée lors de la purification, soit cette perte est liée à l'élimination, toujours lors de la purification, d'entités constituées en majorité d'huile de ricin. En effet, l'huile de ricin est soluble dans les deux solvants utilisés pour la purification, le chloroforme et le méthanol. Nous allons donc voir dans la suite de cette étude quelles seront les conséquences d'une telle perte sur les propriétés de branchement des échantillons.

3.3.3. Mesure de la masse molaire et estimation du taux de branchement par SEC-TD

Les masses molaires du prépolymère, de l'échantillon PHR0 et des PBS couplés à l'huile de ricin ont été mesurées par SEC-TD. La Figure 97 représente les chromatogrammes (réponse réfractométrique) de ces différents échantillons.

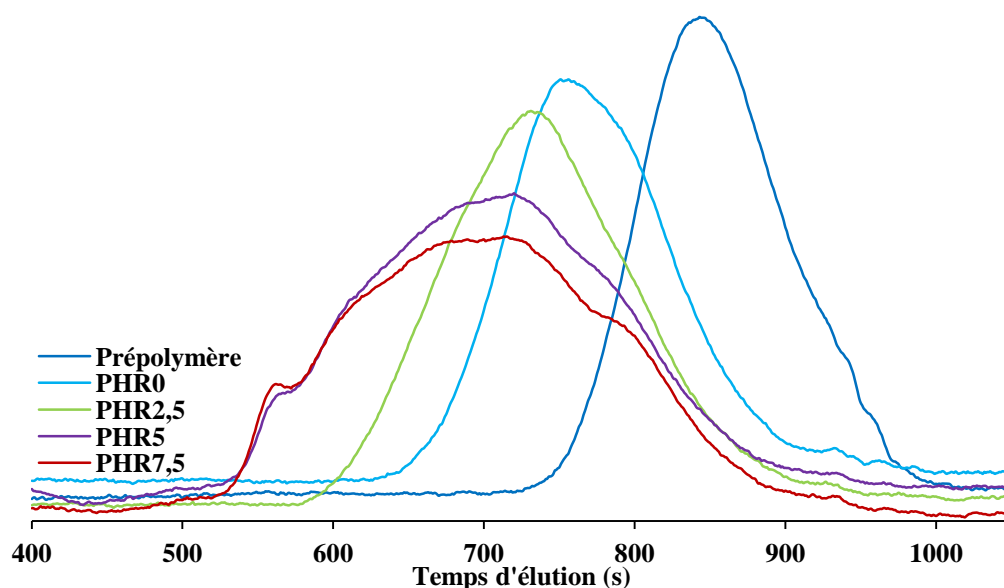


Figure 97 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 du prépolymère, du PHR0 et des échantillons couplés à l'huile de ricin (réponse réfractométrique).

La phase soluble du PHR10 n'a pu être analysée car il était quasiment impossible de filtrer la solution lors de la préparation de l'échantillon. Ceci est dû à une mauvaise solubilité de cet échantillon dans le chloroforme, qui elle-même peut être liée à une masse molaire et/ou un taux de branchement trop élevés. Le décalage vers les plus faibles temps d'élution entre les chromatogrammes Prépolymère et PHR0 confirme bien que la synthèse du PBS linéaire se poursuit dans ces conditions, et va dans le sens de ce que nous avons observé plus haut avec la diminution de l'Indice Acide. Ensuite, on voit clairement que l'huile de ricin a une influence sur la réaction, puisque l'on observe un décalage vers les plus faibles temps d'élution entre PHR0 et PHR2,5. L'augmentation du taux d'huile de ricin intensifie ce décalage pour PHR5 et PHR7,5, cependant, on n'observe pas de différence entre ces deux chromatogrammes. Ceux-ci sont plus larges que les précédents et on y voit apparaître deux épaulements. Le premier est situé vers les faibles temps d'élution (environ 560 s), caractérisant ainsi l'apparition d'une population de forte masse molaire. Le second est situé vers les plus forts temps d'élution (environ 800 s), caractérisant la présence d'une population de faible masse molaire. Ce dernier est également visible sur le chromatogramme PHR2,5 mais de façon beaucoup moins marquée.

Il est intéressant de noter que le simple épaulement observé vers les faibles temps d'élution pour PHR5 et PHR7,5 apparaît comme étant le pic principal des chromatogrammes obtenus en diffusion de la lumière (DDL 90° , Figure 98) pour ces mêmes échantillons. Ceci montre bien que la DDL est plus sensible aux entités de haute masse molaire. Le signal du

prépolymère n'est pas présenté sur cette figure car celui-ci est quasiment imperceptible du fait de sa trop faible masse molaire. On observe un décalage vers les plus faibles temps d'éluion entre PHR0 et PHR2,5, tandis que les signaux de PHR5 et PHR7,5 ont là aussi la même allure.

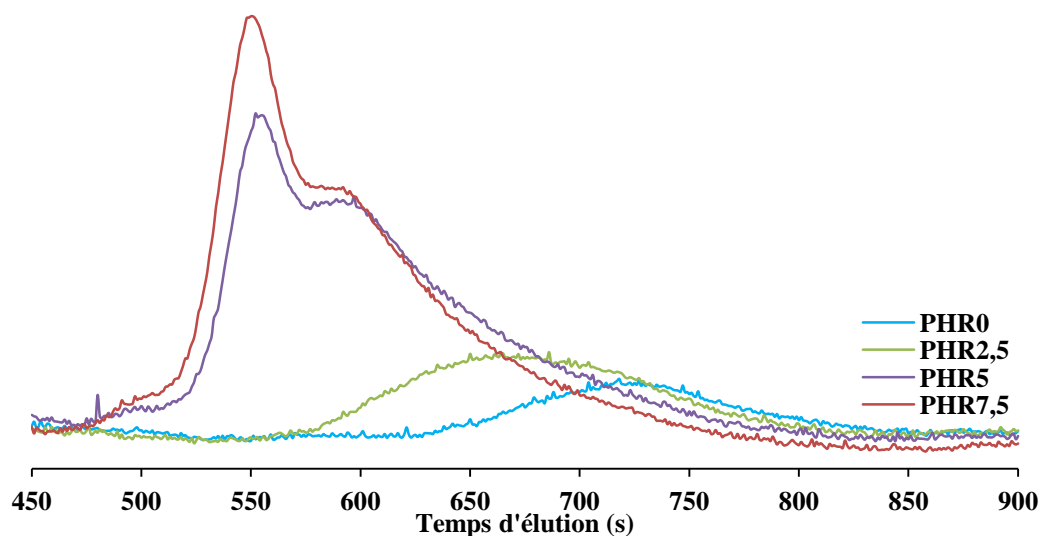


Figure 98 : Chromatogrammes d'exclusion stérique en phase CHCl_3 du PHR0 et des échantillons couplés à l'huile de ricin (réponse en DDL, angle 90°).

Les caractéristiques moléculaires ainsi que la viscosité intrinsèque de ces échantillons sont données dans le Tableau 16. Toutes les masses molaires sont des valeurs absolues déterminées à partir de la triple détection, exceptées celles du prépolymère qui ont été calculées à partir de la courbe de la calibration universelle. La viscosité $[\eta]$ est déterminée à partir du détecteur viscosimètre.

Tableau 16 : Caractéristiques moléculaires et viscosité intrinsèque du prépolymère, du PHR0 et des PBS couplés à l'huile de ricin.

Echantillon	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	$[\eta]$ (dL.g ⁻¹)
Prépolymère	1 900	3 900	2,05	0,121
PHR0	8 400	19 400	2,31	0,2996
PHR2,5	10 700	31 500	2,94	0,4603
PHR5	11 800	80 600	6,8	0,7168
PHR7,5	10 800	91 700	8,5	0,7261

Les valeurs de masse M_w suivent bien la tendance de ce que l'on a observé précédemment sur les chromatogrammes, à savoir une augmentation de celle-ci du

prépolymère jusqu'à l'échantillon PHR5, puis une masse M_w quasiment égale entre les deux échantillons PHR5 et PHR7,5. D'ailleurs la même observation peut être faite sur l'évolution de la viscosité $[\eta]$. Enfin, on s'aperçoit qu'il y a une très grande augmentation de l'indice I_p avec l'augmentation du taux d'huile de ricin.

Nous avons ensuite estimé les paramètres de branchement des trois échantillons PHR2,5 à PHR7,5 à partir du logiciel Cirrus de la SEC-TD. L'estimation du branchement est réalisée à partir du facteur de contraction g qui, dans le logiciel Cirrus, est calculé à partir de la viscosité intrinsèque des polymères branché $[\eta]_{br.}$ et linéaire $[\eta]_{lin.}$ de même masse molaire et est défini par :

$$g = \left(\frac{[\eta]_{br.}}{[\eta]_{lin.}} \right)^{1/\varepsilon} \quad (47)$$

Les échantillons étudiés étant composés majoritairement de PBS, les valeurs de $[\eta]_{lin.}$ ont été calculées à partir des paramètres de l'équation de MHS estimés dans la partie sur les PBS linéaires : $\alpha = 0,71$ et $K = 39,718.10^{-5} \text{ dL.g}^{-1}$. Le paramètre ε est fixé à 0,75 selon les recommandations faites sur le logiciel Cirrus, ce qui est assez proche de la valeur (0,8) suggérée par Bohdanecký [216] pour les polymères branchés aléatoirement. Le calcul du facteur de contraction g permet alors de remonter à la moyenne en masse du nombre de branchements B_w par molécule. Comme la fonctionnalité moyenne de l'huile de ricin est proche de 3, le modèle du branchement aléatoire trifonctionnel a été sélectionné. Pour ce modèle, sur Cirrus, g et B_w sont reliés par l'équation suivante :

$$g = \frac{6}{B_w} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{2+B_w}{B_w} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{(2+B_w)^{1/2+B_w^{1/2}}}{(2+B_w)^{1/2-B_w^{1/2}}} \right) - 1 \right] \quad (48)$$

Il s'agit en fait du modèle proposé par Zimm et Stockmayer [215]. Enfin, la fréquence de branchement λ_i , ou le nombre de chaînes pour 1 000 carbones, pour chaque fraction d'élution i est définie par :

$$\lambda_i = \frac{1000M_0B_w}{M_i} \quad (49)$$

où B_w est le nombre de branches par molécule, M_0 la masse molaire de l'unité monomère et M_i la masse molaire de chaque fraction d'élution i . Comme nous sommes en présence d'une très grande majorité de PBS, M_0 a été fixée à 172 g.mol^{-1} qui est la masse molaire de l'unité

monomère du PBS. Dans le logiciel Cirrus, $1000M_0$ est remplacé par une valeur R que nous avons donc fixé à $172\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A titre d'exemple, la Figure 99 représente les évolutions de la viscosité $[\eta]_{\text{br.}}$ et du facteur de contraction g en fonction de la masse molaire M_w de l'échantillon PHR7,5. Tout d'abord, on observe une bonne corrélation entre l'évolution de $[\eta]_{\text{lin.}}$ (selon les paramètres de MHS) et $[\eta]_{\text{br.}}$ vers les faibles masses molaires. Ce premier point est plutôt satisfaisant car il est admis que les entités de faible masse molaire, pour un polymère branché, sont majoritairement composées d'objets linéaires. Les mêmes observations ont été faites pour les deux autres échantillons PHR2,5 et PHR7,5. On constate ensuite que la viscosité $[\eta]_{\text{br.}}$ dévie nettement par rapport au modèle linéaire aux alentours de $5\cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette déviation est d'ailleurs bien mise en avant par la chute linéaire du facteur g jusqu'à une valeur d'environ 0,3 pour une masse M_w environ égale à $6\cdot 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

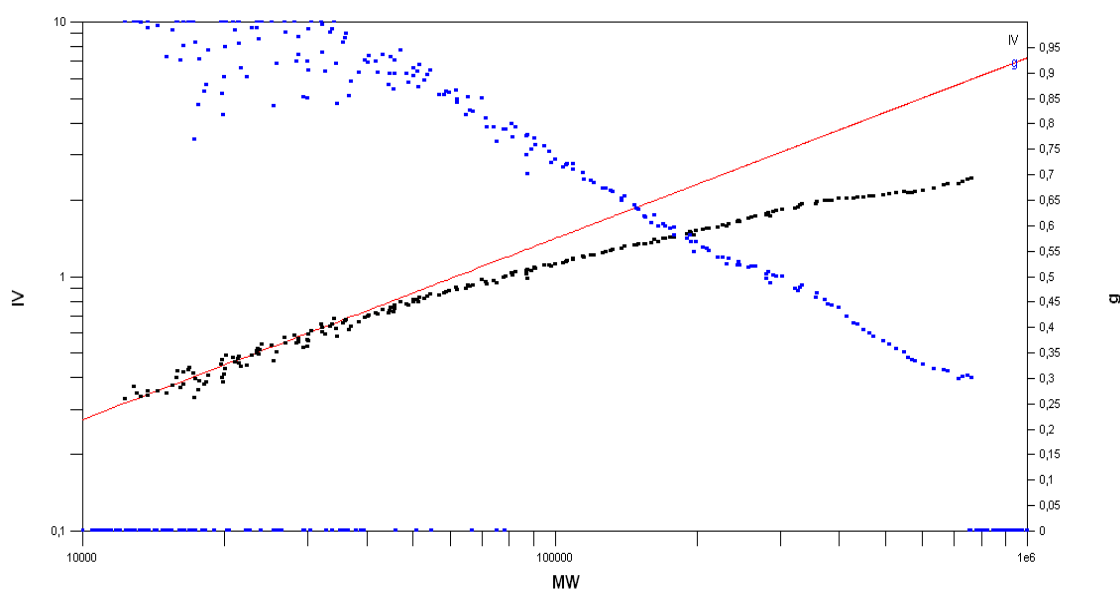


Figure 99 : Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{\text{br.}}$ (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w pour PHR5. La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{\text{lin.}}$ d'après les paramètres de MHS.

Les évolutions de la viscosité $[\eta]_{\text{br.}}$ et du facteur g de l'échantillon PHR7,5 sont semblables à celles de PHR5 (Annexe 5). En revanche celles de PHR2,5 (Annexe 5) sont plus dispersées du fait d'un signal en DDL plus bruité que les deux échantillons précédents. Cet effet est dû à la plus faible masse molaire de l'échantillon. Pour avoir une idée globale de l'évolution du facteur g en fonction de la masse M_w , le Tableau 17 regroupe quelques valeurs caractéristiques pour les trois échantillons.

Tableau 17 : Facteur de contraction g en fonction de M_w pour les trois échantillons PHR5, PHR7,5 et PHR10.

M_w (g.mol ⁻¹)	g PHR2,5	g PHR5	g PHR7,5
7.10^4	0,8	0,8	0,75
1.10^5	0,75	0,73	0,67
2.10^5	0,55	0,58	0,52
3.10^5	0,45	0,5	0,45
4.10^5	-	0,43	0,4
5.10^5	-	0,36	0,33
6.10^5	-	0,33	0,3

Ces valeurs montrent qu'entre 7.10^4 et 3.10^5 g.mol⁻¹ le facteur g est à peu près le même pour l'ensemble des échantillons. On note simplement une légère diminution des valeurs de PHR7,5. Cette faible diminution est toujours présente pour des masses M_w plus élevées lorsque l'on compare les échantillons PHR7,5 et PHR5 entre 4.10^5 et 6.10^5 g.mol⁻¹. Par ce premier constat, nous pouvons donc dire que les paramètres de branchement qui seront calculés par la suite ne présenteront pas de grande différence.

Pour mettre en avant l'évolution des paramètres de branchement, la Figure 100 représente l'évolution de B_w et λ en fonction de M_w pour l'échantillon PHR5.

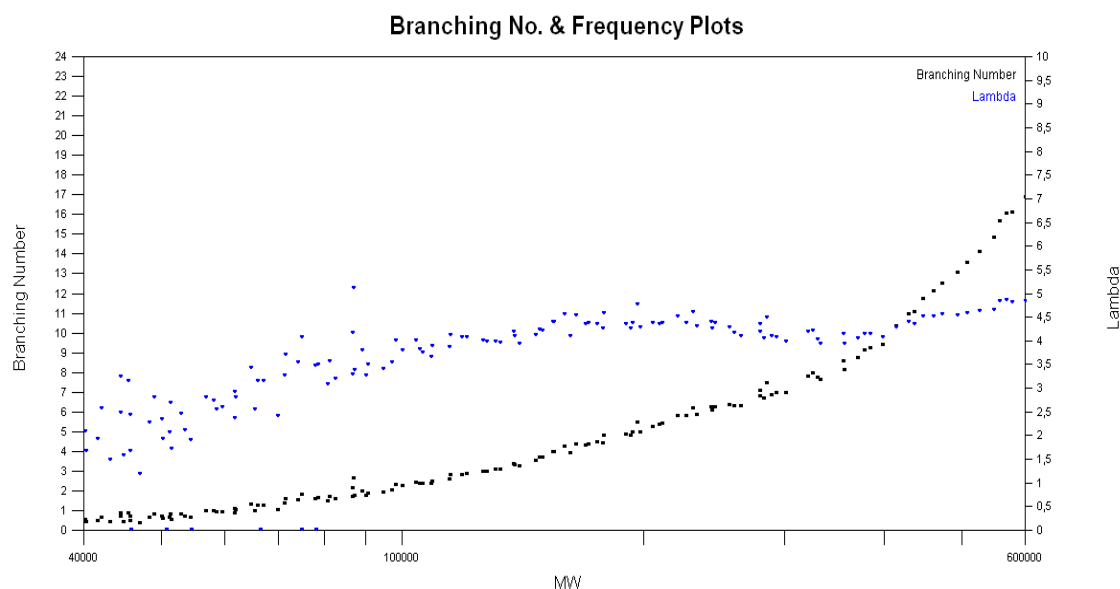


Figure 100 : Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w pour l'échantillon PHR7,5.

A l'instar de la déviation observée sur la Figure 99 de la viscosité $[\eta]_{br}$ aux alentours de 5.10^4 g.mol⁻¹, on observe une valeur positive du nombre de branches B_w également à partir de

cette valeur de M_w . B_w évolue selon une courbure à peu près constante entre $5 \cdot 10^4$ et environ $3,3 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ ($B_w \approx 8$). Au-delà, la pente de B_w augmente très nettement. D'un autre côté, la fréquence de branchements λ est comprise entre 4 et 5 à partir d'une masse M_w à peu près égale à $1,2 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹. Le comportement de l'échantillon PHR7,5 (Annexe 5) est semblable à ce qui a été observé pour PHR5. On observe simplement quelques différences au niveau des valeurs caractéristiques, à savoir une augmentation de pente de B_w à partir d'environ $3,6 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ ($B_w \approx 11$). Et la fréquence de branchements λ varie entre 5 et 6 à partir d'une masse M_w située autour de $8 \cdot 10^4$ g.mol⁻¹. Les évolutions de λ et B_w de PHR2,5 (Annexe 5) sont plus compliquées à décrire car les valeurs sont très dispersées. On observe tout de même une évolution courbée de B_w en fonction de la masse M_w . On notera également que la fréquence λ oscille entre 3,5 et 4,5 pour une masse M_w comprise entre $7 \cdot 10^4$ et $3 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹. Les valeurs caractéristiques du nombre de branches B_w sont données dans le Tableau 18 pour les trois échantillons. De plus, nous pouvons également estimer une masse entre point de branchement M_b pour chacun des échantillons à partir de B_w et de l'équation (45) donnée dans le Chapitre III (page 163).

Tableau 18 : Nombre de branches B_w et fréquence de branchements λ en fonction de M_w pour les trois échantillons PHR5, PHR7,5 et PHR10.

Fraction d'éluion M_w (g.mol ⁻¹)	PHR2,5		PHR5		PHR7,5	
	B_w	M_b (g.mol ⁻¹)	B_w	M_b (g.mol ⁻¹)	B_w	M_b (g.mol ⁻¹)
$7 \cdot 10^4$	1,5	17 500	1,5	17 500	2	14 000
$1 \cdot 10^5$	2,2	18 500	2,3	17 900	3,3	13 200
$2 \cdot 10^5$	5,2	17 500	5	18 200	6,5	14 300
$3 \cdot 10^5$	8	17 600	7,1	19 700	8,6	16 500
$4 \cdot 10^5$	-	-	9,8	19 400	11,5	16 700
$5 \cdot 10^5$	-	-	13,1	18 400	15,8	15 300
$6 \cdot 10^5$	-	-	16,9	17 200	19,2	15 200

La comparaison des trois échantillons pour une masse M_w comprise entre $7 \cdot 10^4$ et $3 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ montre que le nombre B_w est équivalent pour les échantillons PHR2,5 et PHR5, et un peu plus élevé pour PHR7,5. Et donc, la masse M_b est à peu près égale à $18\,000$ g.mol⁻¹ pour PHR2,5 et PHR5, et celle de PHR7,5 est légèrement plus faible et est égale à $14\,500$ g.mol⁻¹. Pour une gamme de masses M_w plus élevées, le nombre B_w est toujours un peu plus élevé pour PHR7,5 par rapport à PHR5 et la masse M_b toujours plus faible.

Ces valeurs de M_b et B_w signifient que pour des masses M_w et des pourcentages en HR différents pour PHR2,5 ($M_w = 31\,500 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\% \text{mol.HR} = 0,54$) et PHR5 ($M_w = 80\,600 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\% \text{mol.HR} = 1$), les taux de branchement sont du même ordre de grandeur. D'un autre côté, pour des masses M_w à peu près équivalentes mais des pourcentages en HR différents, le taux de branchement de PHR7,5 ($M_w = 91\,700 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\% \text{mol.HR} = 1,4$) est un peu plus élevé que celui de PHR5. On peut donc en conclure que le taux de branchement est plus affecté par le taux d'HR que par la masse molaire de l'échantillon. Dans notre cas, cette différence est légèrement plus marquée lorsque le pourcentage molaire en HR est supérieur à 1 %.

Si l'on reprend la masse M_c ($16\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, équivalent PS) du PBS linéaire déterminée dans le Chapitre II, la masse M_e est alors estimée entre $6\,400$ et $8\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (équivalent PS). La masse molaire, en équivalent PS, du prépolymère utilisé dans cette étude est comprise dans cet intervalle ($6\,600 \text{ g.mol}^{-1}$). On peut alors faire une estimation du nombre d'enchevêtrements N_e par branche des échantillons étudiés à partir du rapport M_b/M_e , où M_e est donc égale à la masse molaire absolue du prépolymère ($3\,900 \text{ g.mol}^{-1}$). Ainsi, pour PHR2,5 et PHR5 ($M_b \approx 18\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) on estime un nombre N_e égal à 4,6, et pour PHR7,5 ($M_b \approx 14\,500 \text{ g.mol}^{-1}$) un nombre N_e égal à 3,7. Ces valeurs paraissent faibles pour espérer observer un effet positif des branchements sur l'évolution de la viscosité du PBS fondu. En revanche, la longueur de ces branches semble assez élevée pour que celles-ci puissent cristalliser sans être perturbées par la présence de points de branchement. C'est ce que nous allons vérifier dans la suite de ce paragraphe.

3.4. Propriétés rhéologiques des PBS couplés à l'huile de ricin

3.4.1. Balayage en déformation

Des essais préliminaires de balayage en déformation ont été réalisés sur les PBS couplés à l'huile de ricin afin de vérifier si le domaine viscoélastique linéaire de ces échantillons est comparable à celui des PBS linéaires. L'échantillon PHR10 n'a pas été étudié car la présence d'une partie réticulée le rendait beaucoup trop rigide dans la gamme de températures étudiée ($120\text{-}160^\circ\text{C}$), ce qui posait des problèmes de régularité pour la mise en place de l'échantillon. La Figure 101 représente les balayages en déformation des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5 aux cinq températures de l'essai (120 ; 130 ; 140 ; 150 et 160°C).

L'allure des modules G' et G'' est similaire à ce que nous avons observé pour les PBS linéaires. Dans tous les cas la composante visqueuse est plus importante que la composante élastique. Ceci indique que, aux températures des essais, les trois échantillons sont proches

voire dans leur domaine d'écoulement. Lorsque la température de l'essai augmente, les points du module G' de l'échantillon PHR2,5, aux basses déformations, sont très dispersés et se stabilisent à des déformations de plus en plus élevées avec la température. Cette perturbation est liée à la faible viscosité de l'échantillon comme ce que nous avons déjà noté pour les PBS linéaires de faible masse molaire. Comme on peut le constater pour les trois échantillons, les deux modules G' et G'' sont encore stables à 10 % de déformation et même au-delà : à plus de 100 % pour le PHR2,5 et à environ 45 % pour le PHR5 et le PHR7,5.

Comme dans le cas des PBS linéaires, les balayages en fréquence de la série PHR seront donc effectués à une déformation angulaire de 10 %.

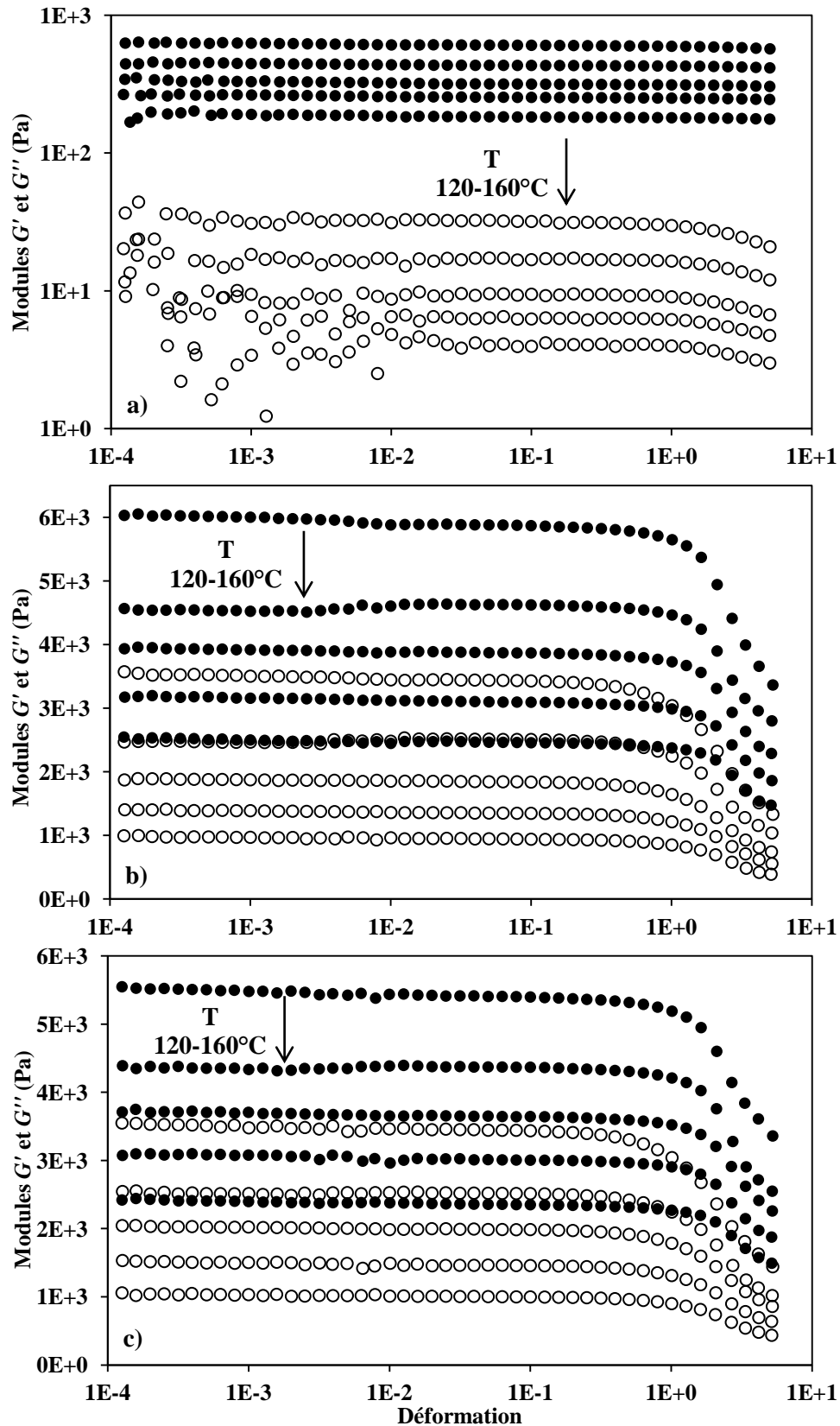


Figure 101 : Evolution des modules de conservation G' (\circ) et de perte G'' (\bullet) en fonction de la déformation à cinq températures différentes pour les échantillons a) PHR2,5, b) PHR5 et c) PHR7,5.

3.4.2. Balayage en fréquence

La Figure 102 représente l'évolution des courbes maîtresses, construites à partir du principe TTS, des modules réduits de conservation G'_r et de perte G''_r en fonction de ωa_T des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5 à 140°C. La courbe G'_r de l'échantillon PHR2,5 n'est pas représentée car les points expérimentaux sont très dispersés à partir d'une fréquence ωa_T égale à 10 rad.s⁻¹. Cette dispersion est liée au caractère visqueux de l'échantillon qui a été mis en avant par une valeur de déphasage angulaire δ supérieure à 88°.

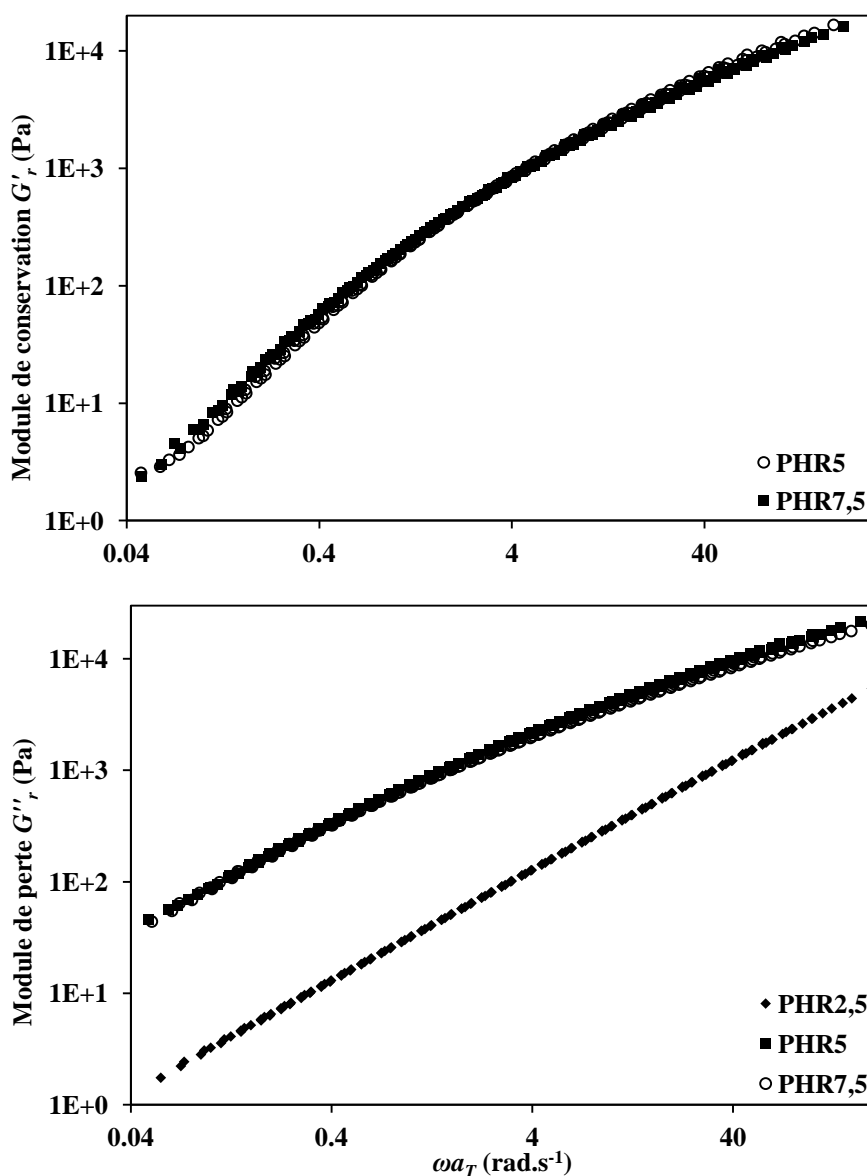


Figure 102 : Courbes maîtresses des modules a) de conservation réduits G'_r et b) de perte réduits G''_r en fonction de ωa_T à 140°C pour les échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5.

Bien que la masse M_w (91 700 g.mol⁻¹) et le taux de branchement de PHR7,5 soient légèrement supérieurs à ceux de PHR5 (80 600 g.mol⁻¹), les courbes des deux modules G'_r et

G_r'' se superposent. Il semble donc que ces différences soient trop faibles pour qu'elles puissent avoir un effet sur les propriétés rhéologiques de ces deux espèces branchées. Aux basses fréquences, ces deux échantillons sont dans leur zone d'écoulement puisque la pente des modules G_r' est égale à 1,7 et celle de G_r'' égale à 0,99. La courbe G_r'' de l'échantillon PHR2,5 est située bien en-deçà des deux échantillons précédents. Dans ce cas, on voit clairement l'effet de la diminution de la masse molaire sur les propriétés rhéologiques du polymère. De plus, celui-ci se situe dans sa zone d'écoulement dès les hautes fréquences avec une pente pour G_r'' égale à 0,99.

L'énergie d'activation E_a de ces trois échantillons a été calculée à partir des facteurs de glissement a_T obtenus lors de la TTS sur les courbes G'' aux cinq températures d'essai. Dans ce cas encore, la dépendance entre a_T et la température T est décrite selon la loi d'Arrhénius, car nous sommes dans un cas où $T > T_g + 100^\circ\text{C}$. La Figure 103 représente l'évolution des facteurs a_T en fonction de l'inverse de la température pour les trois échantillons étudiés. On note une très bonne régression linéaire dans les trois cas.

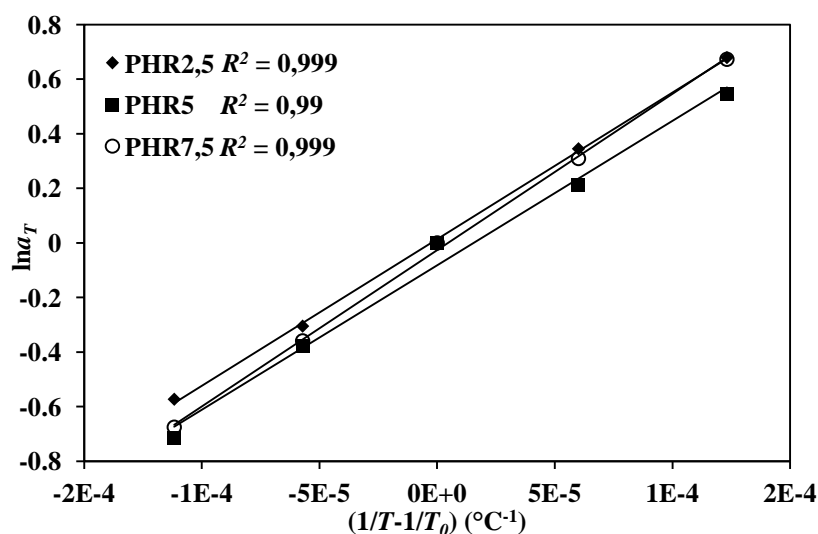


Figure 103 : Evolution de $\ln a_T$ en fonction de $(1/T - 1/T_0)$ pour les échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5.

L'énergie d'activation de chaque échantillon a été calculée à partir de la pente des courbes de tendance et ces valeurs sont rapportées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Energie d'activation des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5 à l'état fondu.

Echantillon	PHR2,5	PHR5	PHR7,5
E_a (kJ.mol ⁻¹)	44,7	44	47,6

Les E_a des trois échantillons sont du même ordre de grandeur avec une légère augmentation pour l'échantillon PHR7,5. On remarque également que ces valeurs sont comprises dans l'intervalle calculé pour le PBS linéaire : $\overline{E_a} = 45,02 \pm 3,09 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce qui revient à dire que, malgré la présence de branchement et du motif huile de ricin, l'énergie à apporter pour l'écoulement de ces copolymères fondus est la même que celle à apporter pour le PBS linéaire. Des résultats assez contradictoires ont été rapportés dans la littérature à ce sujet. En effet, Munari et al. [200,223,249] ont observé une augmentation des E_a , entre les espèces linéaires et branchés, comprise entre 40 et 80 % pour le PBT et entre 30 et 40 % pour le PET. En revanche, aucune différence n'a été constatée entre les espèces branchées et linéaires du PBI. La plus grande augmentation, observée pour le PBT comparé au PET, a été attribuée à une quantité plus faible d'agent de branchement trifonctionnel et donc à des branches plus longues au sein du polymère. C'est également ce qui est suggéré par Graessley [250] : la différence d'énergie ΔE entre l' E_a d'un polymère branché et l' E_a d'un polymère linéaire est directement proportionnelle au nombre d'enchevêtrements (M_b/M_e) présents le long de chaque branche. En revanche, Munari et al. [200] ont supposé que la différence ΔE nulle observée pour le PBI pourrait être liée à une substitution en position méta du motif isophthalate, différente de la substitution en position para pour le motif téréphtalate. Dans notre cas, cette différence nulle observée entre les PBS linéaire et branché peut être attribuée à un nombre d'enchevêtrements N_e trop faible (entre 3,6 et 4,7). D'un autre côté, comme nous l'avons mentionné dans la partie sur le PBS linéaire (Chapitre II), l'énergie d'activation d'un polymère fondu est définie comme une barrière d'énergie que doit franchir un segment de chaîne d'un site occupé vers un site libre. Et rappelons que la taille de ce segment de chaîne est inférieure à la masse M_e d'un polymère. Dans notre cas, les copolymères de la série PHR sont composés en très grande majorité par du PBS avec des points de branchement assez éloignés les uns des autres pour que M_b soit supérieure à M_e . On peut alors supposer que la barrière d'énergie à franchir pour les segments de chaîne de ces copolymères soit la même que pour un PBS linéaire.

L'égalité de Cox-Merz a également été appliquée sur ces échantillons et la Figure 104 représente l'évolution de leur viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 140°C. Comme ce qui était attendu, d'après les observations faites sur les modules G'_r et G''_r , les courbes des échantillons PHR5 et PHR7,5 se superposent. On observe simplement une légère augmentation de PHR5 par rapport à PHR7,5 vers les plus hautes vitesses de cisaillement. Elles ont toutes les deux un comportement non-Newtonien et suivent très bien la loi de Carreau-Yasuda (lignes noires). Les paramètres de C-Y de ces deux échantillons sont donnés dans le Tableau 20.

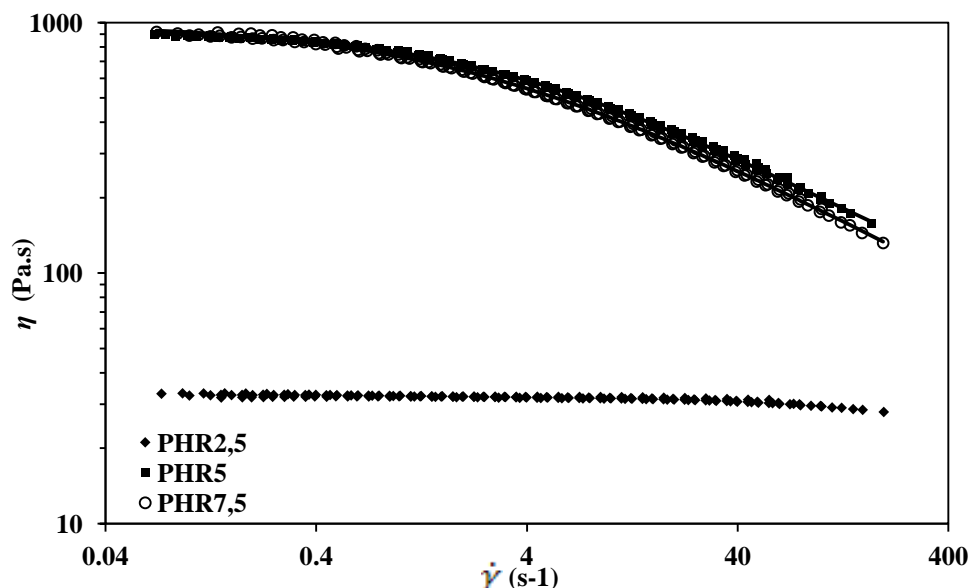


Figure 104 : Evolution de la viscosité η en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à 140°C des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5. Les lignes noires représentent la modélisation de la loi de Carreau-Yasuda.

En revanche la courbe de l'échantillon PHR2,5 a un comportement quasi Newtonien avec une faible chute de la viscosité au-delà d'environ 40 s⁻¹. La viscosité limite η_0 de cet échantillon est égale à 33 Pa.s. Celles des échantillons PHR5 et PHR7,5 sont respectivement égales à 927 et 989 Pa.s (Tableau 20).

Tableau 20 : Paramètres de Carreau-Yasuda pour les échantillons PHR5 et PHR7,5.

Echantillon	η_0 (Pa.s)	λ (s)	m	a
PHR5	927	0,362	0,58	0,78
PHR7,5	989	0,558	0,56	0,67

Bien que les viscosités η_0 des échantillons PHR5 et PHR7,5 soient du même ordre de grandeur, le temps de relaxation λ est plus élevée pour le PHR7,5. Cela signifie donc que le PHR7,5 quitte son plateau Newtonien à une vitesse de cisaillement plus faible que le PHR5. Ce comportement peut être lié soit à un taux de branchement légèrement plus élevé pour PHR7,5 soit à un indice I_p plus élevé pour le PHR7,5 (8,5) comparé à celui de PHR5 (6,8). Il est intéressant de noter que pour les PBS linéaires, ces valeurs de temps λ correspondent à des viscosités η_0 supérieures à 2 000 Pa.s. Cela revient donc à dire que pour des viscosités η_0 égales, les échantillons branchés rentrent dans leur domaine pseudoplastique à une vitesse de cisaillement plus faible que celle des PBS linéaires. Nous avons également remarqué que pour une masse molaire absolue M_w donnée, la viscosité de ces deux PBS branchés est inférieure à

celle d'un PBS linéaire. En effet, une viscosité η_0 égale à 1 410 Pa.s est atteinte pour un PBS linéaire de masse M_w égale à 146 400 g.mol⁻¹ (équivalent PS). La masse M_w absolue d'un tel échantillon est environ égale à 70 000 g.mol⁻¹, ce qui est inférieure aux masses M_w calculées pour PHR5 et PHR7,5 qui sont égales à 80 600 et 91 700 g.mol⁻¹ respectivement. Ces observations sont en accord avec ce que nous avons rapporté dans le chapitre sur la rhéologie des polyesters branchés aléatoirement [199,202,205,223].

L'entrée dans le régime pseudoplastique de ces PBS branchés à des vitesses de cisaillement plus faibles que celles des PBS linéaires est liée à un désenchevêtrement plus aisé de ces premiers. Ceci peut être lié soit à une masse M_b trop faible qui limite le nombre d'enchevêtrements par segment entre points de branchement, soit la présence des branchements favorise ce désenchevêtrement par une augmentation de la taille du tube de reptation formé par les macromolécules environnantes. La chute de la viscosité η_0 est liée à une diminution du rayon de giration qui, par conséquent, limite également le nombre d'enchevêtrements. D'après ces observations, nous pouvons donc dire que nous nous trouvons dans le cas d'un polymère branché en présence de branches trop courtes pour avoir un effet positif sur la viscosité.

3.5. Propriétés thermiques des PBS couplés à l'huile de ricin

3.5.1. Cristallisation à partir de l'état fondu

La Figure 105 représente les thermogrammes lors de la cristallisation à partir de l'état fondu des différents échantillons de PBS couplés à l'huile de ricin.

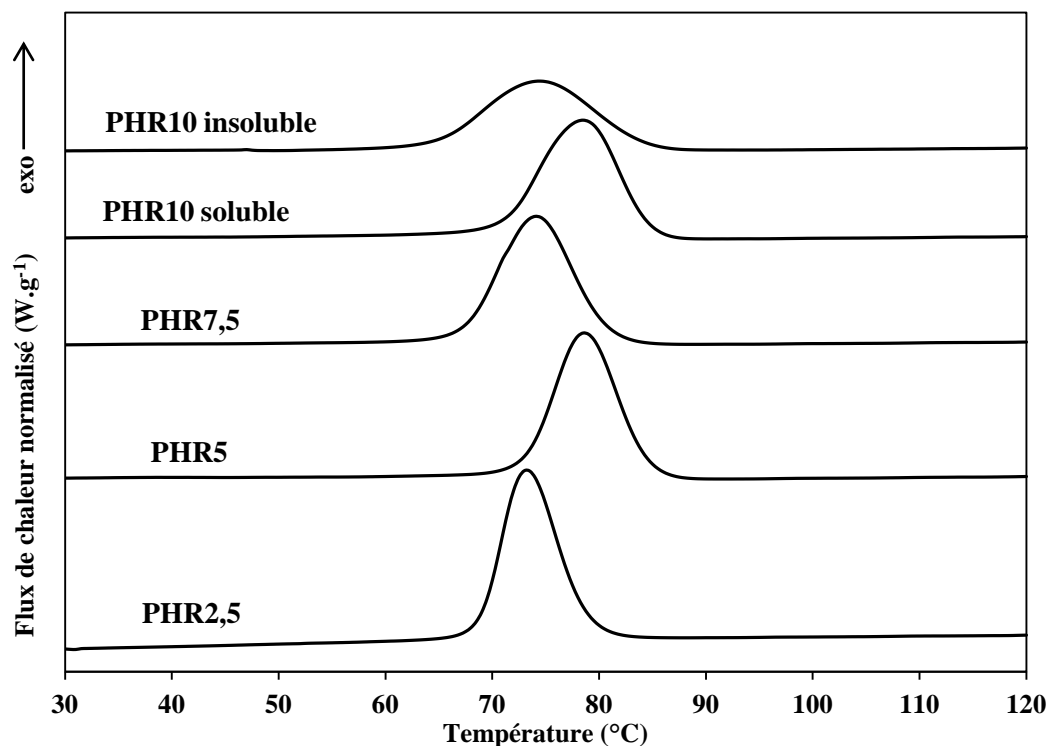


Figure 105 : Thermogrammes lors de la cristallisation des PBS couplés à l'huile de ricin

Nous n'observons qu'un seul pic de cristallisation pour l'ensemble des échantillons, ce qui suggère que la taille des cristaux formés est assez homogène. De plus, ces pics, comme ceux observés pour les PBS linéaires, sont assez symétriques. Là encore, nous ne pouvons pas distinguer de tendance particulière dans l'évolution de la température de cristallisation. Comme on peut le voir dans le Tableau 21 celle-ci est comprise entre 73 et 79°C. La phase insoluble de l'échantillon PHR10 présente également un pic de cristallisation lors du refroidissement. Il semble donc que, bien qu'il se forme un réseau tridimensionnel au sein du polymère, la densité de réticulation soit assez basse pour permettre au polymère de s'organiser sous forme cristalline. L'apparition d'une phase cristalline au sein d'un polymère tridimensionnel a été notamment rapportée dans le cas du poly(diméthylsiloxane) réticulé [251] et d'un polyuréthane synthétisé en présence d'huile de ricin [252].

Contrairement à ce qui a été observé pour les PBS linéaires, l'évolution de la masse molaire des échantillons PHR2,5 à PHR7,5 n'influence pas l'enthalpie de cristallisation ΔH_c des PBS couplés à l'huile de ricin (Tableau 21). Excepté pour l'échantillon PHR10 insoluble, les valeurs de ΔH_c sont du même ordre de grandeur que celles du PBS linéaire. Cette observation signifie tout d'abord que la cristallisation du PBS ne semble pas être perturbée par la présence d'huile de ricin. Cependant, rappelons que les analyses en RMN ont montré que les pourcentages molaires finaux en huile de ricin sont assez faibles (entre 0,54 et 1,4 %).

Ensuite, cela vient confirmer la présence de branches suffisamment longues au sein du polymère pour qu'elles puissent s'organiser sous forme cristalline. En revanche, on note une très nette diminution de l'enthalpie ΔH_c pour la partie insoluble de l'échantillon PHR10. Ce résultat peut s'expliquer par le manque de mobilité des macromolécules, et donc de réarrangement, induit par les points de réticulation au sein du polymère.

Tableau 21 : Température et enthalpie de cristallisation et gamme de température de demi-cristallisation des PBS couplés à l'huile de ricin.

Echantillon	PHR2,5	PHR5	PHR7,5	PHR10 soluble	PHR10 insoluble
T_c (°C)	73,2	78,6	74,1	78,5	74,3
ΔH_c (J.g ⁻¹)	78,7	76	78,4	75,3	62,3
$\Delta T_{0,5}$ (°C)	12,1	13,5	14,9	12	16,3

Enfin, nous avons également noté que la gamme de température de demi-cristallisation $\Delta T_{0,5}$ augmente de 12,1 à 14,9°C pour les échantillons PHR2,5 à PHR7,5. Ces valeurs se situent dans la gamme de ce que nous avons observé pour les PBS linéaires, il est donc difficile de séparer les effets de masse molaire et de branchement sur cette évolution. Ensuite, nous observons une diminution de $\Delta T_{0,5}$ pour le PHR10 soluble (12°C). Cependant, cette valeur reste également dans la même gamme que celles observées pour les PBS linéaires. La gamme $\Delta T_{0,5}$ la plus élevée (16,3°C) a été observée pour le PHR10 insoluble, ce qui pourrait, là encore, s'expliquer par le manque de mobilité du polymère réticulé.

3.5.2. Zones de fusion

La Figure 106 représente les thermogrammes lors de la fusion des PBS couplés à l'huile de ricin. On retrouve, pour trois échantillons (PHR2,5, PHR7,5 et PHR10 soluble), une allure assez proche des thermogrammes observés pour les PBS linéaires. Le thermogramme du PHR2,5 est semblable à ceux des échantillons du deuxième groupe (masses molaires intermédiaires) étudié pour les PBS linéaires : une cristallisation froide vers 99°C, un épaulement sur le pic de fusion vers 110°C et le pic final de fusion à 115,7°C. Le PHR10 soluble se comporte comme le troisième groupe (hautes masses molaires) étudié des PBS linéaires : il n'y a plus de cristallisation froide et on retrouve un premier événement endothermique à 101°C. Le pic final de fusion est plus élargi et la dérivée seconde du signal DSC révèle la présence de deux endothermes situés à 112 et 117,5°C. Enfin, bien que l'échantillon PHR7,5 présente une T_{cf} à 101,4°C, la dérivée seconde du signal DSC ne montre pas d'évènement endothermique avant le pic principal de fusion (113,9°C). Au contraire, cet

évènement se situe après le pic principal à 118,3°C. Les thermogrammes des échantillons PHR5 et PHR10 insoluble ont des allures différentes de ce que nous avons pu observer jusqu'ici. En effet, pour le PHR5 on observe la présence d'un évènement endothermique situé aux alentours de 100°C et on distingue à peine la présence d'un pic exothermique à 104,6°C. Par la suite, on se retrouve dans le même cas que le PHR7,5, c'est-à-dire un pic principal de fusion situé à 114,5°C suivi d'un endotherme à 118°C (signalé par la dérivée seconde). Enfin, l'échantillon PHR10 insoluble ne présente qu'un seul pic large de fusion qui, selon la dérivée seconde du signal DSC, est composé de trois évènements endothermiques situés à 110, 113 et 118°C.

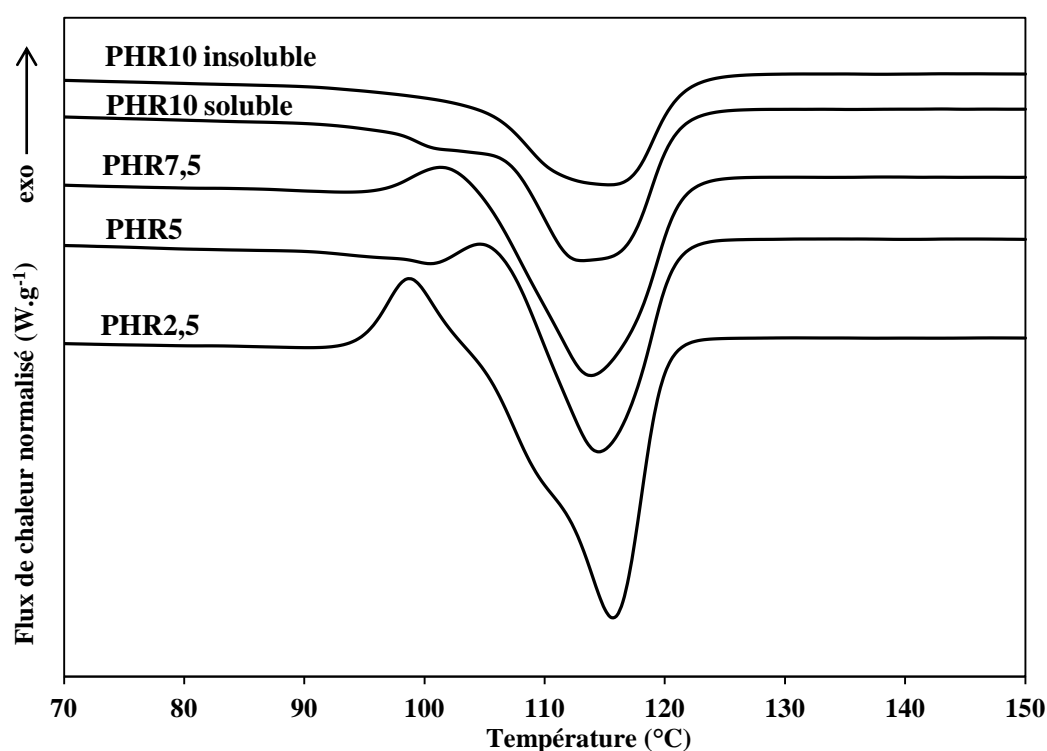


Figure 106 : Thermogrammes lors de la fusion des PBS couplés à l'huile de ricin.

D'après ces observations, il semble donc qu'il y ait toujours une forme de réorganisation au sein des échantillons PHR2,5, PHR5 et PHR7,5 lorsqu'ils s'approchent de leur zone de fusion. Cependant, cette réorganisation est moins marquée pour les échantillons PHR5 et PHR7,5 puisque l'amplitude du pic exothermique est beaucoup plus faible que celle observée pour le PHR2,5. Malgré cela, des cristaux plus stables se forment pour les PHR5 et PHR7,5 puisqu'un endotherme apparaît après ce qui apparaît comme étant le pic principal de fusion. D'ailleurs, on observe que cet endotherme est plus marqué pour le PHR10 soluble et tend même à devenir le pic principal de fusion pour le PHR10 insoluble. Donc, comparé aux

PBS linéaires étudiés dans le Chapitre II, la présence de branchements semble favoriser la formation de cristaux plus épais.

La Figure 107 représente l'évolution des enthalpies totale de fusion ΔH_{ft} et de cristallisation ΔH_c en fonction du taux d'huile de ricin.

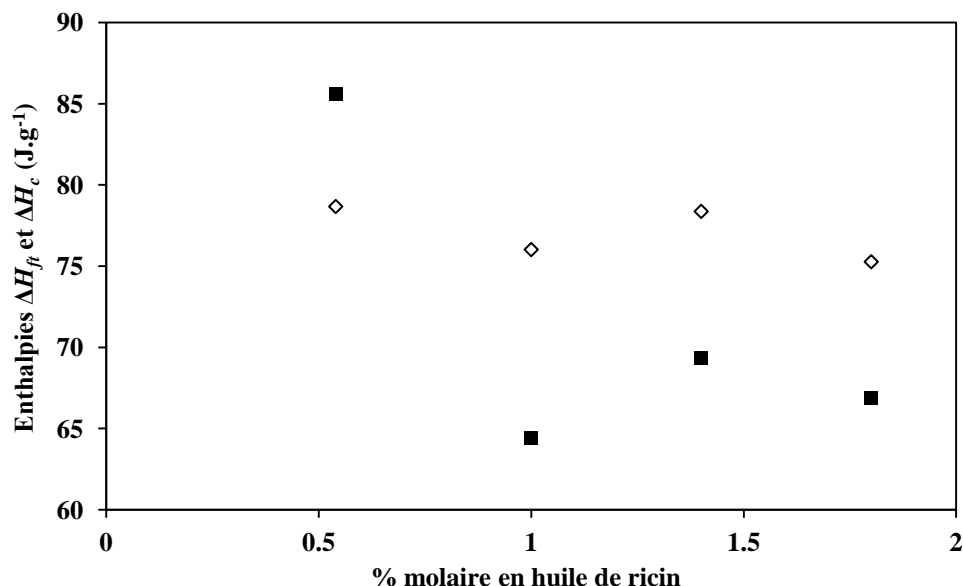


Figure 107 : Evolution des enthalpies totale fusion ΔH_{ft} (■) et de cristallisation ΔH_c (◇) en fonction du pourcentage molaire en huile de ricin.

L'évolution de ces deux enthalpies ΔH_{ft} et ΔH_c montrent que seul l'échantillon PHR2,5 a une ΔH_{ft} supérieure à ΔH_c . Alors que l'enthalpie de la cristallisation froide ΔH_{cf} observée sur le thermogramme (Figure 106) est égale à 12,1 J.g⁻¹, la différence entre ΔH_{ft} et ΔH_c est seulement égale à 6,9 J.g⁻¹. Malgré la présence d'une cristallisation froide pour les échantillons PHR5 et PHR7,5, cette tendance s'inverse puisque ΔH_c devient supérieure à ΔH_{ft} . Ce comportement va dans le sens inverse de ce que nous avons observé pour les PBS linéaires où, en présence d'une cristallisation froide, ΔH_{ft} est toujours supérieure à ΔH_c . Cependant, les cristallisations froides observées pour les PHR5 et PHR7,5 sont beaucoup moins prononcées que celles des PBS linéaires. En effet, les enthalpies ΔH_{cf} calculées sont comprises entre 2 et 4 J.g⁻¹. Nous pouvons alors supposer qu'il existe également des événements exothermiques, liés à un phénomène de réorganisation lors de la fusion de ces échantillons, qui viendraient masquer une partie de l'enthalpie ΔH_{ft} . Cette réorganisation pourrait expliquer la présence de l'endotherme détecté après le pic principal de fusion de ces deux échantillons. Enfin, les valeurs mesurées pour le PHR10 soluble ont la même tendance ($\Delta H_c > \Delta H_{ft}$) et vont dans le sens de ce que nous avons observé pour les PBS linéaires en absence de cristallisation froide. Malgré l'absence d'un pic exothermique visible, un

phénomène de réorganisation doit avoir lieu pendant la fusion de l'échantillon. La partie insoluble du PHR10 a des valeurs de ΔH_c ($62,3 \text{ J.g}^{-1}$) et de ΔH_{ft} (53 J.g^{-1}) plus basses que celles observées pour les autres échantillons. Cependant, on observe toujours la même tendance, c'est-à-dire que ΔH_c est supérieure ΔH_{ft} . Cette diminution de l'enthalpie ΔH_{ft} vient appuyer l'observation déjà faite plus haut sur le manque de mobilité des macromolécules de cet échantillon qui, par conséquent, engendre un plus faible taux de cristallinité.

3.5.3. La transition vitreuse

La Figure 108 représente l'évolution de la température de transition vitreuse du PBS linéaire et des PBS couplés à l'huile de ricin. On observe une diminution nette de la T_g puisque celle-ci diminue de -32°C pour un PBS pur à $-39,6^\circ\text{C}$ pour la partie soluble du PHR10.

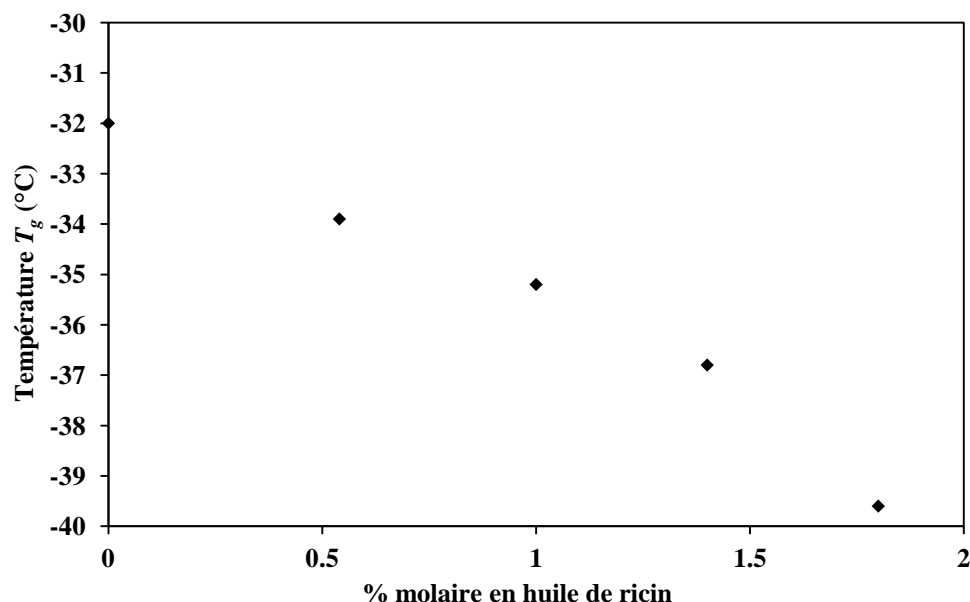


Figure 108 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage molaire d'huile de ricin.

Dans la partie bibliographique sur les polymères branchés (Chapitre III), nous avons vu que la T_g d'un polymère branché est influencée par la présence de chaînes courtes. Or, d'après les calculs effectués en SEC-TD et les observations faites plus haut sur la cristallisation et la fusion de ces échantillons, nous pouvons affirmer que les branchements ne perturbent pas leur capacité à cristalliser. De plus, le taux de branchement est le même entre les échantillons PHR2,5 et PHR5, tandis que la différence est minime entre les échantillons PHR5 et PHR7,5 (ces échantillons correspondent ici aux pourcentages 0,54 ; 1 et 1,4 % molaire respectivement). Nous pouvons donc en conclure que la diminution observée de la T_g est plus

liée à la présence du motif huile de ricin qu'à la présence de branchements. En effet, la présence des longues chaînes carbonées du triglycéride jouent le rôle de bloc souple comparé à la structure du PBS, favorisant ainsi la mobilité des macromolécules lors du passage de la transition vitreuse.

L'évolution de la différence de capacité calorifique ΔC_p , lors du passage de la transition vitreuse, en fonction du pourcentage molaire d'huile de ricin est représentée sur la Figure 109.

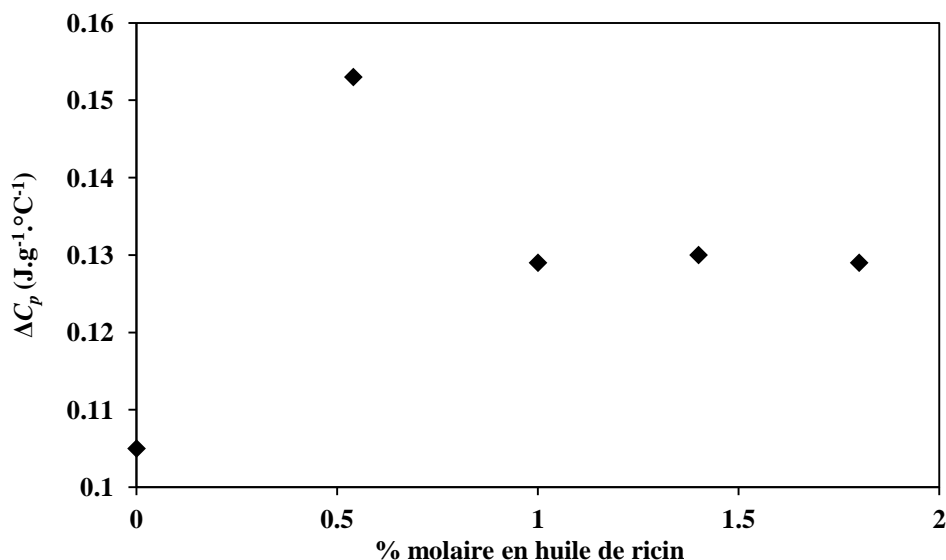


Figure 109 : Evolution de la différence de capacité calorifique ΔC_p , au passage de la transition vitreuse, en fonction du pourcentage molaire d'huile de ricin.

Tout d'abord, rappelons que l'augmentation du taux en huile de ricin s'accompagne d'une augmentation de la masse molaire. Et nous avons vu dans la partie sur le PBS linéaire (Chapitre II), que la différence ΔC_p augmente puis se stabilise avec l'augmentation de la masse molaire. Mis à part le point à 0,5 % molaire (PHR2,5), les échantillons de cette série ont l'air de suivre la même tendance, puisque ΔC_p se stabilise autour de 0,13 J.g⁻¹.°C⁻¹ à partir d'un pourcentage en huile de ricin égal à 1 % (PHR5). Cet échantillon a une masse molaire absolue M_w égale à 8.10⁴ g.mol⁻¹ (Tableau 16). Or la masse molaire M_w à partir de laquelle se stabilise ΔC_p pour le PBS linéaire est égale à 9,7.10⁴ g.mol⁻¹ (équivalent PS). A partir de la série de PBS linéaires étudiés pour la détermination des paramètres de MHS (Chapitre II), nous avons trouvé que la masse molaire absolue équivalente d'un tel PBS linéaire est environ égale à 38 000 g.mol⁻¹. Comme on peut le constater, cette valeur est bien en-deçà de la masse M_w à partir de laquelle nous observons une stabilisation de ΔC_p pour cette série de PBS branchés. On peut donc en conclure que ces échantillons suivent la même tendance que celle observée pour les PBS linaires. En revanche, la valeur à laquelle se stabilise ΔC_p dans ce cas

est plus faible ($\sim 0,13 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$) que celle des PBS linéaires ($\sim 0,16 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$). Cette différence pourrait être liée à un taux de cristallinité $\%X_c$ plus élevé des PBS branchés par rapport à celui des PBS linéaires. En effet, pour les échantillons où ΔC_p est stable, l'enthalpie ΔH_c des PBS branchés ($\sim 77 \text{ J.g}^{-1}$) est supérieure à celle des PBS linéaires ($\sim 70 \text{ J.g}^{-1}$). Le plus faible taux de phase amorphe des PBS branchés expliqueraient alors cette plus faible valeur de ΔC_p .

3.6. Conclusions

Cette première série de PBS branchés a été réalisée par couplage entre un prépolymère de PBS fonctionnalisé acide et l'huile de ricin. Au départ, les réactions de couplage ont été réalisées avec des taux massiques assez élevés en HR (jusqu'à 10 %mass./PBS) mais des analyses en RMN ^1H ont révélé une très grande diminution (par un facteur dix) de cet agent de branchement dans les produits de réaction. Cette diminution est liée à l'élimination, lors de la purification des produits, soit de l'HR non réagi soit des entités de faible masse molaire constituées en majorité d'HR. Le pourcentage molaire maximum atteint est égal à 1,4 %, au-delà duquel le système réticule. Les analyses réalisées en SEC-TD ont mis en avant le caractère branché de cette série d'échantillons. En revanche, nous n'avons pas observé de grande différence de paramètres de branchements (B_w et M_b) entre trois échantillons avec des taux différents en HR (0,54 ; 1 et 1,4 %mol./PBS). A partir de B_w , nous avons pu estimer un nombre d'enchevêtrements par branche compris entre 3,6 et 4,7. L'étude des propriétés rhéologiques a tout d'abord montré que l'énergie d'activation de ces PBS branchés rentre dans la moyenne calculée pour la série de PBS linéaires étudiés au Chapitre II. Ce résultat montre que, dans notre cas, E_a serait donc uniquement influencée par la nature chimique du PBS et non pas par son architecture. La longueur des branches et le nombre d'enchevêtrements N_e par branche ne sont pas assez élevés pour augmenter la viscosité η_0 par rapport à un PBS linéaire de même masse M_w . En effet, pour des masses M_w équivalentes, la présence de branchements abaisse la viscosité de ces PBS. De plus, nous avons remarqué que ces branchements favorisent également le désenchevêtrement de ces PBS, puisque les échantillons atteignent leur domaine rhéofluidifiant à des vitesses de cisaillement plus faibles. Enfin, l'étude des propriétés thermiques de ces espèces branchées ont tout d'abord révélé des thermogrammes semblables à ceux observés pour le PBS linéaire. De plus, les enthalpies de cristallisation et de fusion sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour le PBS linéaire. Cependant, lors de la fusion, nous avons détecté un événement endothermique après ce qui peut être considéré comme le pic principal de fusion. Ce phénomène, qui n'est pas apparent pour les PBS linéaires ayant le même profil de thermogrammes, révèle la formation

de cristaux plus épais qui semble être favorisée par le branchement. La différence la plus significative a été observée au niveau de la T_g , puisque celle-ci diminue de façon continue avec l'augmentation du pourcentage en HR. Cette diminution est liée à la présence de l'HR qui agit comme un bloc souple au sein du polymère. Finalement, bien que la longueur des branches ne soit pas assez élevée pour avoir un effet positif sur la viscosité η_0 de ces PBS branchés, elles le sont suffisamment pour que ceux-ci puissent cristalliser dans les mêmes proportions que le PBS linéaire.

4. COUPLAGE ENTRE LE PBS ET LE GLYCEROL OU LE POLYGLYCEROL

4.1. Le glycérol et le polyglycérol

Le glycérol (propan-1,2,3-triol), également appelé glycérine, est un constituant majeur des graisses et huiles végétales et animales. La fabrication de savon, obtenue par hydrolyse d'huiles et de graisses, a été la principale source de production du glycérol jusque dans le milieu du 20^e siècle [253]. Seulement, cette méthode ne permettait pas de satisfaire la demande totale en glycérol. De plus, le remplacement du savon par des détergents a contribué à en diminuer la production selon ce procédé. C'est pourquoi, à partir des années 1940, plusieurs méthodes chimiques ont été développées. La première d'entre elles, dans laquelle sont utilisés du propylène et du chlore, a été développée par I.F Farben (Allemagne) en 1943 et par Shell (Etas-Unis) en 1948 [253]. Il existe une seconde méthode, où le chlore n'est pas employé, qui consiste à oxyder le propylène pour former l'acroléine qui, après des étapes d'oxydation, de réduction et d'hydratation, sera transformé en glycérol [254]. Pour des raisons environnementales et économiques, l'utilisation du propylène comme source de production du glycérol a connu un déclin à partir des années 1970 [255]. La synthèse du glycérol par fermentation est donc devenue une alternative de plus en plus intéressante. Cette méthode a été premièrement rapportée par Pasteur mais c'est lors de la Première Guerre Mondiale que le glycérol a été produit à grande échelle via fermentation. Pour ce dernier cas, cela consistait en la glycolyse anaérobie du sucrose et du glucose en présence de levures de boulanger (*Saccharomyces cerevisiae*) [255]. Il existe également d'autres sources comme le dihydroxyacétone ou le glycérol-3-phosphate qui sont transformés en glycérol en présence de levures. Enfin, dans le domaine de la biochimie, le glycérol peut aussi être produit par voie bactérienne ou encore à partir de cultures d'algues [255]. Les domaines d'application du glycérol sont nombreux et se situent principalement dans les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire, la synthèse de polyuréthanes ou encore dans l'industrie du tabac [256].

Une méthode de production des biocarburants passe par la transestérification d'huiles végétales comme les huiles de colza, de soja, de palme etc. Ce domaine, qui est en plein essor depuis quelques années, génère une grande quantité de glycérol en tant que sous-produit. A tel point que la quantité produite est en train de devenir plus importante que la demande, entraînant ainsi un véritable problème en terme de gestion de déchets. C'est dans ce sens que de nombreuses voies de valorisation du glycérol ont été développées ces dernières années [256]. L'une d'entre elles a pour principe d'utiliser le glycérol comme une molécule

plateforme pour la synthèse d'acroléine, d'épichlorhydrine ou encore des molécules de la famille des esters, alcools et éthers. Seulement, la demande pour ce genre de produits est encore très limitée [256]. Economiquement parlant, la solution la plus prometteuse est la conversion du glycérol en dihydrogène. En revanche, cette méthode doit être encore mise au point car elle génère également des sous-produits indésirables comme le monoxyde de carbone et le méthane. Des études mentionnent une sélectivité en dihydrogène s'élevant à plus de 90 % [257]. Trois projets supportés par la Commission Européenne sur l'utilisation des déchets de glycérol ont également débuté en 2008 : le projet SUPERMETHANOL pour la conversion du glycérol en méthanol qui est employé pour la transestérification des huiles végétales en biodiesel [258]. Le projet PROPANERGY qui produit du biogaz et deux produits de valeur ajoutée, le propane-1,3-diol et de l'engrais [259]. Et enfin le projet GLYFINERY est une bioraffinerie qui convertit le glycérol en éthanol, butane-1-ol, propane-1,3-diol, etc. [260]

La dénomination polyglycérol est souvent employée pour nommer le diglycérol, triglycérol, tétraglycérol, etc. Mais il est plus commun de nommer polyglycérol un mélange d'entités ayant des degrés différents de condensation du glycérol. La Figure 110 représente la structure chimique du polyglycérol où n est égal à zéro pour le diglycérol, à un pour le triglycérol etc.

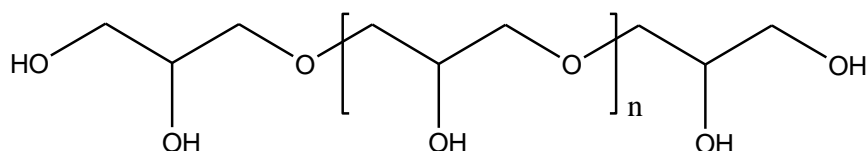


Figure 110 : Structure chimique du polyglycérol.

Comme on peut le voir sur la Figure 111 la plupart des différentes voies de synthèse du diglycérol étudiées en laboratoire ne sont pas basées sur le glycérol. Wittcoff et al. [261] ont notamment rapporté plusieurs méthodes de synthèse du diglycérol : par hydroxylation de l'éther diallylique **4**, par hydrolyse de l'éther de dichlorohydrine **5** et par l'hydrolyse de l'éther de 2-époxypropyle **6**. Une autre étude de Wittcoff et al. [262] mentionne également la synthèse du diglycérol à partir de dérivés d'isopropylidène **9** et **11**.

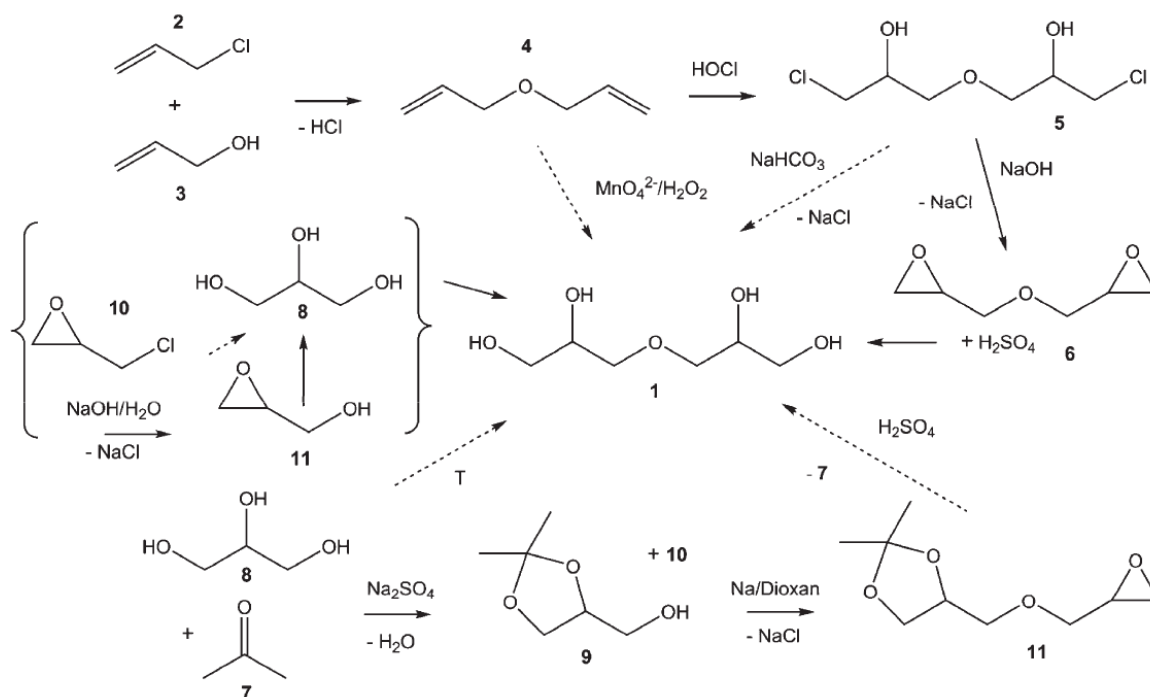


Figure 111 : Les différentes voies de synthèse du diglycérol à l'échelle du laboratoire [253].

A l'échelle industrielle, la voie la plus empruntée est celle qui passe par l'hydrolyse de l'épichlorohydrine **10** pour former le glycidole **11**. Ce dernier réagit avec les espèces **10** non converties ou avec le glycérol **8** pour former le diglycérol [253].

Des études plus récentes ont développé des méthodes pour l'oligomérisation du glycérol. Le principe général de ces méthodes est basé sur l'utilisation de catalyseurs homogène et hétérogène acide et basique. Généralement, un mélange de polyglycérol est obtenu en présence de catalyseurs solides tels que les zéolithes ou les catalyseurs alcalins comme l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium. La sélectivité des espèces formées (di- et triglycérol) est largement améliorée en présence de catalyseurs mésoporeux. Des sélectivités supérieures à 90 % ont été obtenues avec des catalyseurs mésoporeux à base de césium. Cependant, la synthèse d'un seul type de polyglycérol ou le contrôle d'un mélange et de sa qualité sont toujours difficiles à obtenir. D'une manière générale, un type de catalyseur sera attribué à la synthèse d'un type de polyglycérol [263].

Certaines études mentionnent également la synthèse du polyglycérol hyperbranché ($M_n \approx 6\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) par polymérisations cationique [264] et anionique par ouverture de cycle [265] du glycidole. Ces dendrimères ont la particularité de posséder des fonctions hydroxyles sur l'ensemble de leur structure. Le greffage d'acides gras sur les fonctions hydroxyles situées en surface mène à la synthèse de nanoencapsules amphiphiles [266].

Les grands domaines d'application du polyglycérol sont à peu près les mêmes que ceux du glycérol : les cosmétiques, l'industrie agroalimentaire, la plasturgie et la synthèse de polymères (polyuréthanes et polyesters). En cosmétique, le diglycérol est un constituant des produits de soin corporel. Il améliore la fragrance et la durée de vie des produits comme les dentifrices, les bains de bouche et les déodorants. L'industrie agroalimentaire emploie des polyricinoléates de polyglycérol comme émulsifiants pour les produits chocolatés. D'une manière générale le diglycérol peut réagir avec différents acides gras pour former des espèces amphiphiles et être utilisées comme émulsifiants dans les pâtisseries et la margarine. Enfin, le diglycérol est également employé en tant que plastifiant dans les films d'alcool polyvinylique et les mélanges amidon/thermoplastiques [253]. La société Solvay Chemicals est un fournisseur de plusieurs grades de polyglycérols (di-, tri- et tétraglycérol) [267].

4.2. Les plans d'expériences

Au cours de cette thèse, le Pr. Mohammed El Asri (Faculté des Sciences et Techniques, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès, Maroc) nous a dispensé une formation sur les plans d'expériences. Selon la [Norme ISO3534-3] les plans d'expériences sont définis comme ceci : « Les plans d'expériences constituent essentiellement une planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. » En effet, ceux-ci permettent d'organiser de manière efficace une série d'essais expérimentaux pour obtenir le maximum d'informations avec un minimum d'expériences. L'objectif de ce chapitre n'est pas de donner des informations approfondies sur la méthode des plans d'expériences, mais plutôt de montrer la méthodologie que nous avons adoptée et comment nous l'avons appliquée à nos essais expérimentaux. Les explications qui vont suivre sont principalement tirées de la formation suivie avec le Pr. El Asri et d'un livre de Jacques Goupy : « Introduction aux plans d'expériences » [268]. Avant d'aborder ces différents points, nous devons apporter une précision sur la terminologie adoptée pour les plans d'expériences : les variables sur lesquelles nous allons agir seront nommées facteurs, eux-mêmes définis par une valeur inférieure et une valeur supérieure appelées respectivement niveau bas et niveau haut. Enfin, les grandeurs auxquelles nous nous intéresserons seront appelées réponses.

Si nous avons adopté cette méthode c'est tout d'abord pour optimiser les synthèses de PBS branchés tout en réduisant considérablement le nombre d'expériences à effectuer. De plus, d'après ce que nous avons vu dans la littérature sur les PBS branchés, aucune étude ne mentionne l'utilisation de ce genre de méthodes. Soit les synthèses sont réalisées en faisant varier uniquement le taux d'agent de branchement soit l'optimisation de la synthèse est

réalisée étape par étape. C'est-à-dire que, pour chaque étape, un seul facteur (température, temps, taux de catalyseur et d'agent de branchement, etc.) est étudié à plusieurs niveaux alors que les autres restent constants. Dans ce dernier cas, les facteurs constants des premières étapes sont fixés arbitrairement, pouvant mener à une limite d'observations sur les interactions entre les facteurs étudiés. Les plans d'expériences permettent de supprimer cette limite puisque l'ensemble des facteurs est étudié à plusieurs niveaux dans une même série d'essais. On peut ainsi avoir accès aux effets d'interactions qui peuvent apparaître entre ces facteurs.

Dans le cadre de cette étude, nous avons décidé d'étudier l'influence de quatre facteurs (temps et température de réaction, taux de catalyseur et d'agent de branchement) à deux niveaux, pour le glycérol d'une part et le polyglycérol d'autre part. Ce nombre de facteurs est encore assez bas pour que nous puissions construire deux plans factoriels complets à deux niveaux 2^4 (quatre facteurs prenant chacun deux niveaux). Chacun de ces plans est donc constitué de seize expériences. Un plan factoriel prend alors la forme d'une matrice où apparaissent les niveaux haut et bas de chaque facteur. Celles-ci ont été construites à partir du logiciel NemrodW et seront données par la suite pour chacun des agents de branchement.

Mathématiquement, la réponse étudiée y est reliée aux facteurs x_i par une fonction f . En l'absence d'information sur f , la loi d'évolution est définie selon un modèle *a priori* :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (50)$$

Cependant, cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor. Dans notre cas, ce dernier prendra la forme d'un polynôme de premier degré :

$$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ij} x_i x_j + \sum b_{ijk} x_i x_j x_k + \sum b_{ijkl} x_i x_j x_k x_l \quad (51)$$

où :

- b_0 est un coefficient considéré comme la moyenne des réponses
- les coefficients b_i représentent les effets des facteurs x_i
- les coefficients b_{ij} représentent les effets d'interaction entre les facteurs x_i et x_j
- les coefficients b_{ijk} représentent les effets d'interaction entre les facteurs x_i , x_j et x_k
- le coefficient b_{ijkl} représente les effets d'interaction entre les facteurs x_i , x_j , x_k et x_l

Tous ces coefficients sont inconnus et sont calculés à partir des résultats des expériences. La réponse étudiée est la masse molaire M_w . En effet, la SEC-TD nous permet d'accéder à la masse molaire absolue de chaque échantillon. Comme nous le verrons par la suite, certains échantillons ont atteint leur point de gel et n'ont pu être analysés par SEC-TD. Par conséquent, une valeur fictive élevée de M_w (500 000 g.mol⁻¹) a été attribuée à ces échantillons afin de refléter au mieux leur caractère réticulé. La validation mathématique des plans d'expériences présentés ici est issue de l'interprétation réalisée par le Pr. El Asri. Nous ferons une critique d'un point de vue chimie suite aux résultats obtenus à partir de ces plans.

D'une manière générale, les temps et température de ces plans d'expériences correspondent à l'étape sous vide de la réaction, qui suit une première étape à 150°C sous balayage d'azote pendant une heure. Nous avons réalisé cette première étape afin de favoriser un départ de réaction entre le PBS et les agents de branchement. En effet, le glycérol commence à se dégrader à une température aux alentours de 200°C et peut même commencer à s'évaporer à des températures plus basses [269,270]. Afin d'être homogène sur les deux plans d'expériences, nous avons également inséré cette première étape sous pression atmosphérique pour le couplage entre le PBS et le polyglycérol. Chaque réaction a été effectuée à partir d'une masse de PBS égale à 10 g.

4.2.1. Couplage entre le PBS et le glycérol

Le tableau présenté ici donne les niveaux haut et bas de chaque facteur étudié : catalyseur, glycérol, température et temps de réaction.

Tableau 22 : Niveaux bas et haut fixés pour le plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol.

Facteur	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Catalyseur (%mass./PBS)	0,1	0,8
Glycérol (%mass./PBS)	0,2	1,5
Température (°C)	180	220
Temps (h)	1	2,5

Ces niveaux ont été fixés en fonction de ce que nous avons déjà pu observer dans la littérature sur le PBS branché. Le logiciel NemrodW construit ensuite directement le plan d'expériences avec les valeurs de niveaux que nous avons fixées (Tableau 23). La réponse, c'est-à-dire la masse molaire M_w , est également donnée dans ce tableau.

Tableau 23 : Plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol.

N° exp.	Plan d'expériences				Réponse
	TBT (%mass./PBS)	Glycérol (%mass./PBS)	Température (°C)	Temps (h)	M_w (g.mol ⁻¹)
1	0,1	0,2	180	1	5 100
2	0,8	0,2	180	1	6 700
3	0,1	1,5	180	1	9 100
4	0,8	1,5	180	1	9 600
5	0,1	0,2	220	1	12 000
6	0,8	0,2	220	1	22 000
7	0,1	1,5	220	1	25 500
8	0,8	1,5	220	1	500 000
9	0,1	0,2	180	2,5	10 500
10	0,8	0,2	180	2,5	16 500
11	0,1	1,5	180	2,5	14 900
12	0,8	1,5	180	2,5	18 700
13	0,1	0,2	220	2,5	104 100
14	0,8	0,2	220	2,5	500 000
15	0,1	1,5	220	2,5	22 500
16	0,8	1,5	220	2,5	500 000

Avant de passer à l'analyse statistique de ce plan d'expériences, les données fournies dans ce tableau peuvent déjà nous renseigner sur l'influence des quatre facteurs sur la réponse M_w . En effet, les produits de trois de ces expériences (N° **8**, **14** et **16**) ont atteint leur point de gel. Le point commun entre ces trois expériences tient au fait que les deux facteurs TBT et température sont à leur niveau haut, 0,8 %mass./PBS et 220°C respectivement. En revanche, que les facteurs glycérol et temps soient à leur niveau haut ou bas ne change rien au résultat de ces trois expériences. On peut donc déjà supposer que les deux facteurs TBT et température ont une grande influence sur la réponse étudiée.

A partir de ces données, le logiciel NemrodW fait un premier calcul des coefficients de l'équation (51). Dans ce modèle, le coefficient qui rend compte de l'interaction d'ordre 4 est négligé afin de permettre le calcul de la variance comme nous allons le voir par la suite. La première estimation des coefficients n'est pas donnée ici car l'analyse de la variance (Tableau 24) montre que le modèle n'est pas validé.

Tableau 24 : Analyse de la variance du plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Significativité (%)
Liaison	5,38338.10 ¹¹	13	4,14106.10 ¹⁰	2,9494	27,8
Résidus	2,80810.10 ¹⁰	2	1,40405.10 ¹⁰		
Total	5,66419.10 ¹¹	15			

Avant d'aller plus loin, nous allons donner quelques explications sur les valeurs apparaissant dans ce tableau, à l'aide d'un tableau analogue présenté ci-dessous.

Tableau 25 : Définition du tableau d'analyse de la variance.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport
Liaison	$SCEL = \sum (Y_{iest} - Y_{moy})^2$	$p - 1$	$CML = SCEL / (p - 1)$	CML / s^2
Résidus	$SCER = \sum (Y_i - Y_{iest})^2$	$n - p$	$s^2 = SCER / (n - p)$	
Total	$STCE = SCEL + SCER$	$n - 1$		

Y_i , Y_{moy} et Y_{iest} représentent les réponses expérimentale, moyenne et estimée à partir des coefficients, respectivement. p et n sont le nombre de coefficients du modèle et le nombre d'expériences, respectivement. SCEL se lit : « somme des carrés des écarts dus à la liaison », SCER se lit : « somme des carrés des écarts des résidus » et STCE se lit : « somme totale des carrés des écarts ». s^2 est la variance commune des résidus et CML est le carré moyen associé à SCEL.

C'est à partir de la valeur de la colonne **Rapport** que l'on peut déterminer si le modèle peut être validé ou non, en la comparant avec la valeur donnée dans la table statistique de la loi de Fisher-Snedecor. Le pourcentage **Significativité** nous donne alors une idée de la validité du modèle. Pour être valide, cette valeur doit être la plus possible proche de zéro, ce qui n'est pas le cas ici (27,8). Le modèle a donc été évalué une seconde fois en excluant deux valeurs (N° 6 et 13) qui, à partir d'un test d'hypothèse selon la loi de Student, semblaient aberrantes. Un autre test de Student sur les coefficients montre que seuls certains d'entre eux sont significatifs (Tableau 26).

Tableau 26 : Coefficients du modèle de la réponse M_w pour le couplage entre le PBS et le glycérol.

Coefficient	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{13}
Valeur	135 325	120 305	2 212,5	123 937,5	2 632,5	118 817,5

Comme ce que nous avons supposé plus haut, les coefficients les plus significatifs, excepté le coefficient b_0 , sont ceux correspondant aux deux facteurs TBT (b_1) et température (b_3). On voit d'ailleurs que l'interaction est forte entre ces deux facteurs (coefficient b_{13}). Selon ce modèle, la réponse M_w est donc définie par :

$$M_w = 135\,325 + 120\,305\text{TBT} + 2\,212,5\text{Glycérol} + 123\,937,5T + 2\,632,5t + 118\,817,5\text{TBT} \cdot T \quad (52)$$

Cette fois-ci, l'analyse de la variance montre clairement que le modèle est validé (Tableau 27).

Tableau 27 : Analyse de la variance du plan d'expériences corrigé du couplage entre le PBS et le glycérol.

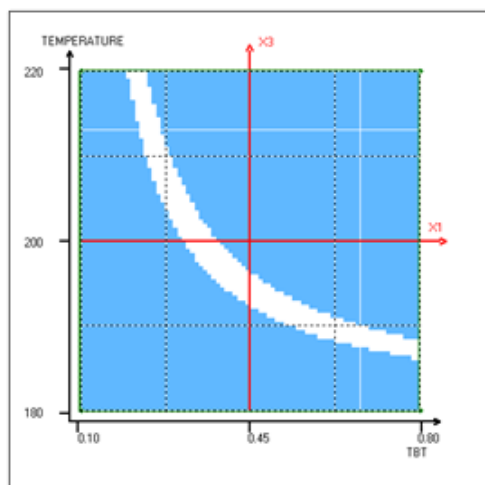
Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Significativité (%)
Liaison	$5,57689 \cdot 10^{11}$	5	$1,11537 \cdot 10^{11}$	10 163,1311	< 0,01
Résidus	$8,77980 \cdot 10^7$	8	$1,09747 \cdot 10^7$		
Total	$5,57777 \cdot 10^{11}$	13			

Les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 = 1$) et de corrélation ajusté ($R_a^2 = 1$) confirment la qualité explicative et prédictive de ce modèle.

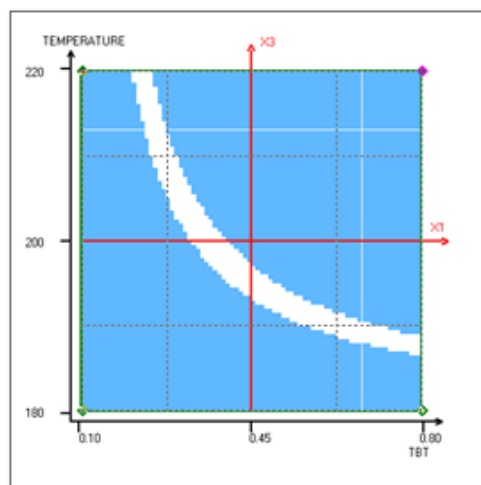
Ce modèle établi peut donc être utilisé pour prévoir l'impact de chacun des facteurs sur la masse molaire du produit final. On peut aussi prévoir à l'avance cette masse M_w pour des réglages de paramètres bien déterminés. C'est ce que nous montrons dans ce qui suit en estimant une masse M_w égale à $100\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nous avons fixé cette valeur car nous avons vu dans le plan d'expériences qu'une masse M_w égale à $104\,100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pu être atteinte sans atteindre le point de gel du milieu réactionnel.

L'analyse du modèle montre que la quantité de glycérol et le temps de réaction n'ont pas d'influence sur la masse molaire du polymère. Cependant, la quantité de catalyseur TBT et la température influencent considérablement cette masse. Le contrôle de M_w passe donc par le contrôle des ces deux derniers facteurs. On représente alors sur un graphique de dimension

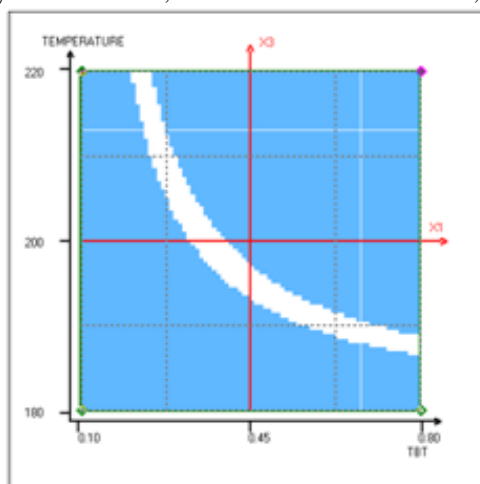
2 la surface de réponse M_w en fonction des deux facteurs TBT et température, tandis que les deux autres (glycérol et temps) sont fixes (Figure 112).



Variation de M_w dans le plan Température-TBT.
Facteurs fixes : 0,85 %mass. glyc./PBS et $t = 1,75h$.



Variation de M_w dans le plan Température-TBT.
Facteurs fixes : 1,5 %mass. glyc./PBS et $t = 2,5h$.



Variation de M_w dans le plan Température-TBT.
Facteurs fixes : 0,2 %mass. glyc./PBS et $t = 1h$.

Figure 112 : Surface de réponse M_w en fonction des facteurs température et TBT avec des facteurs glycérol et temps fixes.

La partie blanche de ces courbes représente la surface pour laquelle le PBS branché a une masse M_w comprise entre 90 000 et 110 000 $g.mol^{-1}$. On ne distingue pas de différence notable entre ces trois figures, ce qui montre bien que les facteurs glycérol et temps de réaction ont très peu d'influence sur la masse M_w . Le plan d'expériences nous a donc permis de trouver plusieurs réglages des facteurs permettant d'atteindre nos objectifs, à savoir une masse M_w comprise entre 90 000 et 110 000 $g.mol^{-1}$. D'une manière générale, on voit clairement que l'augmentation du taux de catalyseur implique une diminution de la température de réaction. Par exemple, si nous travaillons à 220°C le taux de catalyseur doit être fixé aux alentours de 0,2 %mass./PBS, et si nous travaillons à une température égale à

190°C le taux de catalyseur doit être fixé à environ 0,6 %mass./PBS. Ces résultats sont intéressants car cela signifie que nous pourrions fixer les trois facteurs TBT, température et temps à des valeurs données et faire varier le facteur glycérol. Ainsi, il serait possible d'étudier l'influence de ce dernier sur le taux de branchement du produit final.

L'analyse de ces résultats montre que nous sommes en accord avec ce qui a déjà été mentionné dans la littérature pour la synthèse du PBS branché en présence de glycérol. En effet, dans une étude, Han et al. [75] ont suggéré que le taux massique en catalyseur ne devait pas excéder 0,6 % lorsque les trois autres facteurs étaient fixés comme suit : %glycérol = 0,3 %mass./PBS, $t = 2$ h et $T = 210^\circ\text{C}$. Ceci afin d'éviter un taux de gel trop important. Dans une autre étude, les mêmes auteurs ont optimisé les paramètres de synthèse d'un PBA branché en présence de glycérol selon les valeurs suivantes : $t = 2,5$ h, $T = 210^\circ\text{C}$, %catalyseur = 0,3 %mass./PBA et %glycérol = 0,6 %mass./PBA [203]. La différence entre notre étude et la leur tient au fait que nous sommes arrivés à ces résultats en seulement seize expériences, tandis qu'eux en vingt-cinq. De plus, notre étude met bien en avant la corrélation qui existe entre les facteurs catalyseur et température (Figure 112).

4.2.2. Couplage entre le PBS et le polyglycérol

La même étude a été réalisée pour le couplage entre le PBS et le polyglycérol (PG). Selon le fournisseur Oleon le PG employé dans cette étude a un degré moyen de polymérisation égal à 2,8, ce qui signifie que sa fonctionnalité moyenne est à peu près égale à sept. Les niveaux haut et bas de chaque facteur étudié sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 28 : Niveaux bas et haut fixés pour le plan d'expériences du couplage entre le PBS et le PG.

Facteur	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Catalyseur (%mass./PBS)	0,1	0,8
PG (%mass./PBS)	0,2	1
Température (°C)	200	220
Temps (h)	1	2

Nous avons réduit les intervalles des trois facteurs PG, température et temps. En effet, des essais préliminaires ont montré que pour une température égale à 180°C la variation de la masse est quasiment inexistante. D'un autre côté, le point de gel du milieu réactionnel a été atteint lorsque nous avons travaillé avec un pourcentage en PG égal à 1,5 % et lorsque les

temps de réaction approchaient 2,5 h. Ceci est lié à la plus grande fonctionnalité du PG comparé à celle du glycérol.

Le plan d'expériences associé à la réponse M_w sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau 29 : Plan d'expériences du couplage entre le PBS et le glycérol.

N° exp.	Plan d'expériences				Réponse
	TBT (%mass./PBS)	PG (%mass./PBS)	Température (°C)	Temps (h)	M_w (g.mol ⁻¹)
1	0,1	0,2	200	1	5 900
2	0,8	0,2	200	1	7 400
3	0,1	1	200	1	9 300
4	0,8	1	200	1	11 700
5	0,1	0,2	220	1	10 500
6	0,8	0,2	220	1	18 200
7	0,1	1	220	1	500 000
8	0,8	1	220	1	22 600
9	0,1	0,2	200	2	10 500
10	0,8	0,2	200	2	14 500
11	0,1	1	200	2	21 800
12	0,8	1	200	2	14 400
13	0,1	0,2	220	2	14 000
14	0,8	0,2	220	2	14 200
15	0,1	1	220	2	500 000
16	0,8	1	220	2	500 000

Comme dans le cas de l'étude sur le glycérol, certaines de ces synthèses ont atteint leur point de gel. Ici, il s'agit des trois expériences **7**, **15** et **16** pour lesquels les deux facteurs PG et température sont à leur niveau haut. En revanche, le niveau des deux autres facteurs TBT et temps ne semble pas affecter cette réticulation. Dans ce cas, il semblerait donc que ce sont les deux facteurs PG et température qui ont le plus d'influence sur la réponse M_w . Il faut également noter que ce plan d'expériences ne nous a pas permis d'atteindre de masse molaire intermédiaire entre les échantillons solubles et les échantillons réticulés. En effet, les masses M_w les plus élevées pour les échantillons solubles sont de l'ordre de 20 000 g.mol⁻¹.

Une première analyse de la variance nous a montré que le modèle considéré à partir de ce plan d'expériences n'est pas valide. En effet, après l'application d'un test de Student sur certaines valeurs suspectes, il s'est avéré que l'expérience N°8 est effectivement aberrante. De plus, ce même test a permis de conclure que seuls certains coefficients sont significatifs. Une seconde estimation des coefficients a donc été réalisée en excluant l'expérience N°8 (Tableau 30).

Tableau 30 : Coefficients du modèle de la réponse M_w pour le couplage entre le PBS et le PG.

Coefficient	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{23}	b_{34}
Valeur	134 590,3	590,3	122 690,3	122 652,8	1 584,7	120 327,8	-1 777,8

La réponse M_w est donc définie par l'équation suivante :

$$M_w = 134\,590,3 + 590,3TBT + 122\,690,3PG + 122\,652,8T + 1\,584,7t + 120\,327,8PG*T - 1\,777,8T*t \quad (53)$$

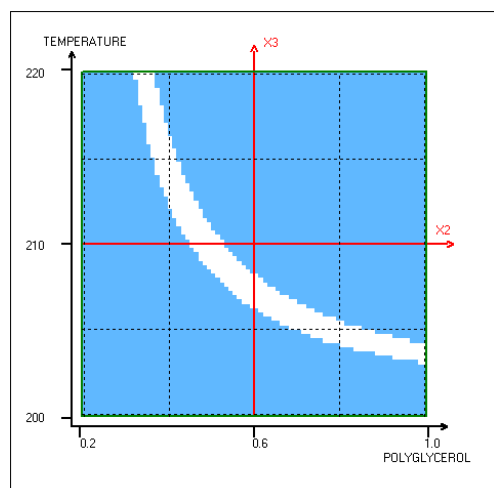
La valeur des coefficients obtenus confirme bien ce que nous avons observé à partir du plan d'expériences, à savoir une très grande influence des deux facteurs PG et température sur la masse M_w . On remarque également qu'il existe une forte interaction entre ces deux facteurs (b_{23}) et une interaction entre les facteurs temps et température qui a une plus faible influence négative sur la réponse. Cela signifie donc que l'augmentation de la fonctionnalité du polyol (~ 7) augmente l'influence sur la masse molaire du PBS branché. A tel point que, dans ce cas, l'influence du catalyseur devient négligeable comparé à ce que l'on a observé pour le glycérol. Ceci va dans le sens de ce qui a déjà été observé pour la synthèse de PET [198] et de PBA branchés [203], puisque pour les mêmes taux, une masse M_w plus élevée est obtenue avec le pentaérythritol ($f = 4$) comparé au glycérol ($f = 3$).

L'analyse de la variance du modèle après extraction de l'expérience N°8 est donnée dans le tableau suivant. Le pourcentage de significativité inférieur à 0,01 % ainsi que les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 = 1$) et de corrélation ajusté ($R_a^2 = 1$) confirment bien que le modèle est validé.

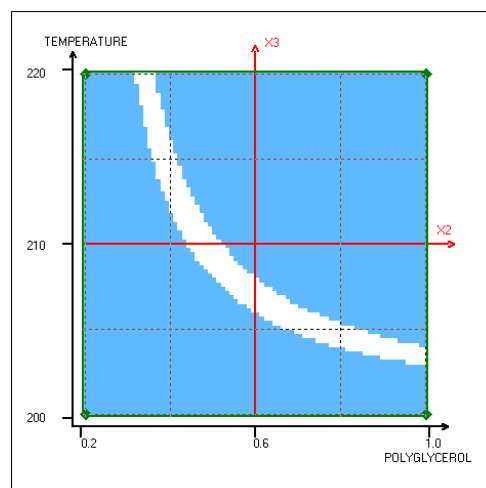
Tableau 31 : Analyse de la variance du modèle validé pour le couplage entre le PBS et le polyglycérol.

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Significativité (%)
Liaison	5,70061.10 ¹¹	6	9,50102.10 ¹⁰	11 588,5727	< 0,01
Résidus	6,55889.10 ⁷	8	8,19861.10 ⁶		
Total	5,70127.10 ¹¹	14			

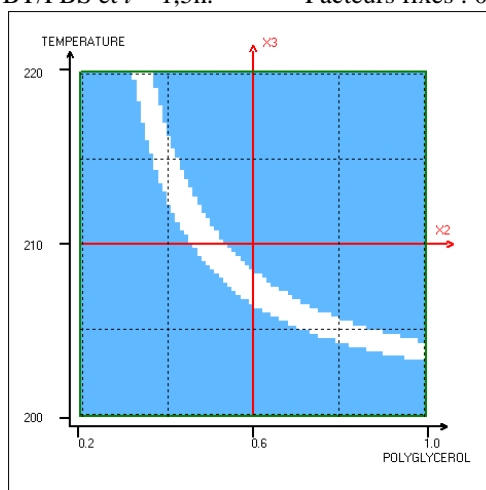
Comme dans le cas du glycérol, nous pouvons donc prévoir la masse molaire des PBS couplés au PG à partir de la surface de réponse M_w sur un graphique à deux dimensions. Ici, cette surface sera fonction des deux facteurs les plus influents, la température et PG, tandis que les deux autres (temps et TBT) seront fixes (Figure 113). La masse molaire a été fixée à 100 000 g.mol⁻¹ comme dans le cas de l'étude du PBS couplé au glycérol.



Variation de M_w dans le plan Température-PG.
Facteurs fixes : 0,45 %mass. TBT/PBS et $t = 1,5h$.



Variation de M_w dans le plan Température-PG.
Facteurs fixes : 0,8 %mass. TBT/PBS et $t = 2h$.



Variation de M_w dans le plan Température-PG.
Facteurs fixes : 0,1 %mass. TBT/PBS et $t = 1h$.

Figure 113 : Surface de réponse M_w en fonction des facteurs température et PG avec des facteurs glycérol et temps fixes.

La bande blanche sur chacune de ces figures représente la surface pour laquelle M_w est comprise entre 90 000 et 110 000 $g \cdot mol^{-1}$. On ne note pas de différence flagrante dans l'évolution de ces surfaces, ce qui montre bien que la réponse est quasiment indépendante des facteurs température et TBT. En revanche, on remarque que pour atteindre la masse molaire que nous avons fixée, la température de réaction doit être diminuée lorsque l'on augmente le taux de PG. Par exemple, pour une température de réaction égale à 220°C le taux massique de PG doit être environ égal à 0,3 %, et pour une température égale à 205°C ce même taux doit être fixé à 0,8 %.

Si l'on compare l'optimisation des facteurs obtenue dans le cas de l'étude avec le glycérol et celle avec le PG, on s'aperçoit que ceux-ci sont identiques. Prenons deux exemples à des températures différentes, 205 et 220°C. Pour la première température, les trois autres

facteurs peuvent être fixés comme suit : TBT = 0,25 %mass./PBS, $t = 1$ h et le taux massique d'agent de branchement peut être fixé à 0,3 %. Pour la seconde température : TBT = 0,28 %mass./PBS, $t = 1$ h et le taux massique d'agent de branchement est fixé à 0,8 %. C'est lorsque l'on ramène le pourcentage massique en agent de branchement à un pourcentage molaire que l'on constate une grande différence. En effet, pour un taux massique égal à 0,3 %, le pourcentage molaire en glycérol est égal à 7 % et celui du PG ($M = 373 \text{ g.mol}^{-1}$) à 1,8%. Et pour un taux massique égal à 0,8 %, le pourcentage molaire en glycérol est égal à 17 % et celui du PG à 4,7 %. Bien que ces résultats semblent plus plausibles lorsque l'on compare les taux d'agent de branchement en terme de pourcentage molaire, nous devons tout de même rester assez critiques sur l'optimisation des paramètres dans le cas du couplage entre le PBS et le PG. En effet, nous avons fixé un objectif de masse M_w égale à $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans l'étude avec le glycérol. Cependant, comme nous l'avons précisé plus haut, nous n'avons pas obtenu de produits solubles de haute masse molaire avec le PG. Nous sommes passés directement de ces faibles masses ($\sim 20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) à un système réticulé. Cela veut donc dire que, malgré une masse fictive élevée fixée à $500\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour un système réticulé, nous ne sommes pas garantis que la réaction en présence de PG ne réticule pas pour un objectif placé à $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$.

4.3. Conclusions

L'objectif de cette seconde partie était de montrer comment il était possible d'employer la méthode des plans d'expériences pour la synthèse du PBS branché. Pour ce faire, nous avons employé deux agents de branchement différents, le glycérol et le polyglycérol. Le principal intérêt d'une telle méthode est surtout celui de limiter le nombre d'expériences pour arriver aux mêmes résultats que lors d'une démarche « un facteur à la fois » qui est la plus couramment employée. D'un autre côté elle permet également d'observer les effets qui peuvent exister entre les facteurs étudiés. Les paramètres d'optimisation obtenus dans le cas de l'étude avec le glycérol sont en accord avec ce que nous avons pu observer dans la littérature. Dans cette étude, les paramètres les plus influents sur l'évolution de la masse M_w sont la température de réaction et le taux de catalyseur. Par ce premier exemple, nous avons donc montré que cette méthode est un outil intéressant pour la recherche de paramètres optimaux pour la synthèse de PBS branché en présence de glycérol, et ceci en seulement seize expériences. De plus, d'après cette optimisation il serait possible de faire varier le taux de glycérol afin d'en étudier l'influence sur les paramètres de branchement du PBS.

L'étude du branchement en présence de polyglycérol a été abordée de la même manière mais cette fois-ci, les deux paramètres les plus influents sur l'évolution de la masse M_w sont la

température de réaction et le taux de polyglycérol. Cette différence avec le glycérol peut être attribuée à la plus grande fonctionnalité du polyglycérol (~ 7). Bien que nous ayons pu remonter à une optimisation des paramètres de synthèse, nous devons rester critiques sur ces derniers. En effet, à l'instar de ce qui a été réalisé avec le glycérol, l'optimisation des paramètres pour le polyglycérol nous montre que nous pourrions également étudier l'influence du taux de polyglycérol sur le taux de branchement du PBS. Seulement, la fonctionnalité élevée de cet agent de branchement implique également un risque d'atteindre le point de gel du milieu réactionnel à des taux de conversion assez bas. L'étude d'un agent de branchement avec une fonctionnalité aussi élevée mériterait peut-être d'être abordée selon un premier plan de criblage en introduisant un cinquième facteur, un monomère monofonctionnel.

Nous avons conscience que cette étude constitue seulement une approche sur les plans d'expériences et nécessiterait d'être approfondie, notamment par une campagne d'essais réalisés à partir des paramètres optimisés. Au-delà de la simple vérification, cela permettrait d'établir une étude plus complète sur l'influence du branchement sur les propriétés du PBS. Il serait également possible de comparer l'influence de la fonctionnalité des agents de branchement étudiés ici. Cependant, les résultats obtenus avec le glycérol semblent prometteurs.

5. CONCLUSIONS ET SYNTHÈSES DES RESULTATS

Ce quatrième chapitre traitait de la synthèse et de l'étude des propriétés physico-chimiques du PBS branché. Pour rester fidèle à la thématique « chimie verte » de cette thèse, nous avons choisi d'employer des agents de branchement biosourcés ou qui peuvent être issus d'agroressources. Dans cette étude, il s'agit de molécules de la famille des polyols telles que l'huile de ricin ($f = 2,6$), le glycérol ($f = 3$) et le polyglycérol ($f \approx 7$). La synthèse de ces PBS branchés s'est déroulée en deux étapes : synthèse d'un prépolymère fonctionnalisé acide en bouts de chaîne suivie de la réaction entre ce prépolymère et l'agent de branchement. Pour toutes les synthèses, les caractéristiques moléculaires des échantillons ont été mesurées à partir d'une SEC-TD, afin de remonter à la masse molaire absolue de chacun d'entre eux. Ce chapitre peut être séparé en deux parties qui ont été abordées de manière totalement différente.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la synthèse, aux caractéristiques de branchement et aux propriétés physico-chimiques (thermique et rhéologique) du PBS couplé à l'huile de ricin. En premier lieu, nous avons atteint un pourcentage molaire maximum en huile de ricin égal à 1,4 %. Au-delà de ce pourcentage, une phase gel apparaît au sein du polymère. L'estimation des paramètres de branchement a été réalisée à partir des paramètres de Mark-Houwink-Sakurada déterminés dans le Chapitre II sur le PBS linéaire. Bien que nous n'ayons pas observé de grandes différences en terme de branchement entre les échantillons étudiés, il semblerait que ceux-ci soient tout de même plus dépendants du taux d'huile de ricin que de la masse molaire du PBS branché. En terme de propriétés thermiques, les thermogrammes obtenus pour le PBS branché ont la même allure que ceux obtenus pour le PBS linéaire. Nous avons tout de même constaté qu'une population de cristaux plus épais était présente au sein du polymère branché. De plus, l'augmentation du taux d'huile de ricin diminue la T_g du PBS. Les analyses rhéologiques indiquent qu'en comparaison avec un PBS linéaire de même masse molaire absolue, la présence de branchements diminue la viscosité η_0 du PBS. Cependant, l'énergie E_a de ces PBS branchés se situe dans la moyenne calculée pour le PBS linéaire. Une étude sur les propriétés mécaniques de ces PBS branchés constituerait un bon complément à cette première partie de l'étude. En effet, cela permettrait de faire le lien entre la diminution de la T_g et l'assouplissement supposé du polymère par rapport au PBS linéaire.

La seconde partie de ce chapitre concernait l'utilisation de la méthode des plans d'expériences pour l'optimisation de la synthèse du PBS branché. Nous nous sommes limités à la synthèse de ces polymères afin de comparer nos résultats avec ce qui a déjà été rapporté

dans la littérature. Les agents de branchement employés sont le glycérol et le polyglycérol. Nous avons mis en place deux plans d'expériences factoriels complets à quatre facteurs : les taux de catalyseur et d'agent de branchement, le temps et la température de réaction, tandis que la réponse étudiée était la masse molaire absolue des échantillons. Ces deux plans ont été validés statistiquement et les paramètres optimaux obtenus pour l'étude avec le glycérol sont équivalents à ceux rapportés dans la littérature pour le PBA et le PBS branchés. Les principales différences tiennent au fait que, d'une part, nos résultats ont été obtenus avec un nombre réduit d'expériences et, d'autre part, cette méthode permet de tenir compte des effets d'interaction entre les facteurs étudiés. Ainsi, selon nos résultats, il serait possible de synthétiser des PBS branchés de même masse M_w en incorporant différents taux de glycérol. Ceci permettrait donc d'étudier l'influence du pourcentage de glycérol sur les paramètres de branchement du PBS. Nous sommes arrivés à la même conclusion concernant l'étude entre le PBS et le polyglycérol. Cependant, la fonctionnalité plus élevée de cet agent de branchement pourrait induire une compétition entre la masse molaire souhaitée et la réticulation du système. Il serait nécessaire de réaliser une campagne d'essais à partir des paramètres optimisés, afin de vérifier la validité de ces deux plans. Pour s'affranchir de la réticulation trop rapide en présence de polyglycérol, une solution consisterait à introduire un monomère monofonctionnel. Ceci pourrait toujours être étudié selon la méthode des plans d'expériences, mais en effectuant un premier plan de criblage afin d'avoir une première estimation de l'influence de chaque facteur sur la réponse M_w .

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était le contrôle de la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques d'un polyester biodégradable, le poly(butylène succinate). Cet objectif a été lui-même séparé en deux grands axes : le PBS linéaire d'une part et le PBS branché d'autre part. Parmi les polyesters biodégradables qui sont étudiés et commercialisés actuellement, le PBS est un candidat très intéressant pour le remplacement des polyoléfines. De plus, de nombreux efforts sont mis en place pour que celui-ci soit biosourcé, notamment à travers la production d'acide succinique par fermentation de sucres, mais également à travers celle du butane-1,4-diol.

La veille bibliographique réalisée dans la première partie de ce mémoire sur le PBS linéaire a permis de constater que celui-ci est étudié depuis de nombreuses années, de ses origines jusqu'à sa biodégradation. Cependant, il s'est avéré que très peu d'études mentionnent le suivi cinétique de la synthèse du PBS. Un protocole de synthèse a donc été mis en place pour répondre à cette première problématique. L'objectif principal était d'atteindre des masses molaires élevées en employant uniquement les deux monomères du PBS, à savoir l'acide succinique et le butane-1,4-diol. Cet objectif a été atteint puisque des masses molaires M_w de l'ordre de $1,8 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ont été obtenues en seulement 6h30 de réaction. Cependant, une population de macromolécules de haute masse molaire a été détectée lorsque des avancements de réaction élevés ont été atteints. A partir de ces échantillons, différentes propriétés physico-chimiques du PBS ont été étudiées : les propriétés rhéologiques, thermiques et en solution diluée dans le chloroforme. En effet, bien que le PBS soit un polymère largement étudié, certaines de ses propriétés fondamentales n'ont pas encore été rapportées dans la littérature.

Les analyses rhéologiques ont ainsi permis de remonter à des paramètres importants comme la masse molaire critique d'enchevêtrements M_c , qui a été estimée à $16\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est en concordance avec ce qui est rapporté pour d'autres polyesters biodégradables comme le PLA ou le PCL. De même, d'autres paramètres comme le module du plateau caoutchoutique G_N^0 (entre $1,51 \cdot 10^5$ et $2,98 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) et l'énergie d'activation du PBS fondu ($\overline{E_a} = 45,02 \pm 3,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ont été estimés. La viscosité en cisaillement du PBS fondu suit également bien le modèle de Carreau-Yasuda. Enfin, l'étude des propriétés rhéologiques combinées à des analyses réalisées en SEC-Triple Détection a permis d'affirmer que l'hétérogénéité observée lors de la synthèse du PBS correspond finalement à l'apparition d'une population d'objets branchés. Quelques hypothèses ont été avancées sur l'apparition de ces branchements, mais une étude plus complète de ce mécanisme pourrait être très intéressante. D'un côté, il serait utile d'en trouver l'origine afin d'éliminer cet effet pour

obtenir des macromolécules de haute masse molaire uniquement linéaires. D'un autre côté, en connaître l'origine permettrait également d'en tirer profit afin de contrôler l'apparition de ces branchements.

Par la suite, afin de compléter les études déjà rapportées dans la littérature sur les propriétés thermiques du PBS, des analyses en DSC ont été réalisées sur une gamme complète de masse molaire (M_w comprise entre 9 500 et 158 600 g.mol⁻¹). Au premier abord, la cristallisation du PBS semble assez homogène puisque des pics de cristallisation assez étroits et symétriques ont été observés lors du refroidissement des échantillons. Cependant, l'analyse de leur zone de fusion a révélé des phénomènes assez complexes. En effet, un traitement du signal par un ajustement non linéaire des pics de fusion ont mis en avant de multiples endothermes. Ce comportement est lié à une distribution de la taille des cristaux, elle-même engendrée par des phénomènes de réorganisation. Tout d'abord, la présence d'une cristallisation froide semble être une condition essentielle à la formation de cristaux plus épais. Cependant, même lorsque cette dernière disparaît pour les échantillons de très haute masse molaire, les phénomènes de réorganisation ne sont pas totalement inhibés. Ceci a été mis en avant par des essais en DSC modulée en température qui ont révélé la présence d'un phénomène de fusion réversible. C'est ce dernier qui semble être à l'origine de la réorganisation et de l'épaississement des cristaux. Des analyses en DRX permettraient peut-être d'apporter un complément à cet effet de réorganisation. Le taux de cristallinité s'est révélé constant au-delà d'un seuil de masse molaire à peu près égal à 40 000 g.mol⁻¹. Ceci montre donc que l'organisation sous forme cristalline du PBS est limitée par la taille des macromolécules. Une augmentation de la différence de capacité calorifique ΔC_p , lors de la transition vitreuse, s'accompagne de la diminution de l'enthalpie de cristallisation ΔH_c du PBS. Ce phénomène serait simplement lié à une diminution du taux de cristallinité d'une part, et de l'augmentation de la phase amorphe d'autre part. Cette partie de l'étude montre donc que la cristallisation du PBS à partir de son état fondu n'est pas optimale. Il serait donc intéressant d'étudier quels paramètres pourraient influencer la stabilisation de ces cristaux.

L'étude par SEC-TD du PBS en solution diluée dans le chloroforme a permis de calculer ses paramètres de MHS. Ceux-ci ont été évalués à une température de 30°C et les valeurs suivantes ont été calculées : a est égal à 0,71 et K est égal à $39,718 \cdot 10^{-5}$ dL.g⁻¹. La valeur de a est typique de celle d'un polymère en solution sous forme de pelote statistique. La validité de ces valeurs a été confirmée en comparant les valeurs de M_w calculées à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'échantillons de PBS et celles obtenues à partir de la SEC-TD. L'estimation de ces paramètres est très utile car il est souvent d'usage de suivre l'évolution

d'une polymérisation ou d'une dégradation par des mesures de viscosité $[\eta]$. Il serait ainsi possible, à partir de cette dernière, d'en estimer la masse molaire absolue. Cependant, il serait utile de confronter ces valeurs avec celles qui pourraient être déterminées à partir d'essais réalisés sur un tube Ubbelohde (mesure de $[\eta]$) d'une part, et sur une SEC munie d'un détecteur en DDL d'autre part (mesure de M_w).

Enfin, cette première partie sur le PBS linéaire a été complétée par une étude sur le mécanisme d'estérification entre l'AS et le BDO, en utilisant des outils de chimie quantique. Après avoir réalisé un premier essai sur une réaction non catalysée entre ces deux monomères, le but de cette étude était de vérifier si l'ensemble du mécanisme d'estérification de Fischer-Speier pouvait également être appliqué. La formation d'un complexe entre le BDO et l'AS protoné a tout d'abord été mise en avant lors de l'attaque nucléophile du BDO. De plus, l'étape du transfert de proton sur l'ion oxonium n'a pu être observée. L'étude entamée sur le mécanisme d'estérification en présence de TBT demande également d'être poursuivie. De plus, cet outil de modélisation serait un bon moyen de vérifier l'hypothèse d'isoréactivité des fonctions antagonistes lors d'une polycondensation.

La seconde partie de ce mémoire était consacrée à l'étude du PBS branché. La méthode générale adoptée a été celle de la synthèse d'oligomères de PBS fonctionnalisés acides en bouts de chaîne, suivie de la réaction avec un polyol. Les polyols sélectionnés dans cette étude ont été l'huile de ricin, le glycérol et le polyglycérol. L'utilisation de la SEC-TD dans cette partie de la thèse a été un point important. En effet, cela a permis de remonter aux masses M_w absolues et d'estimer les paramètres de branchement des PBS branchés. Il a donc été possible d'établir le lien entre ces branchements et les propriétés physico-chimiques étudiées.

Un pourcentage molaire maximum d'huile de ricin égal à 1,4 % a pu être incorporé pour la synthèse du PBS branché. Au-delà, nous avons observé une réticulation du milieu réactionnel. L'augmentation du taux d'HR (de 0,54 à 1 %mol.) s'est soldée par une très nette augmentation de la masse M_w (de 31 500 à 80 600 g.mol⁻¹). En revanche, une faible augmentation de M_w (de 80 600 à 91 700 g.mol⁻¹) a été observée lorsque le taux d'HR est passé de 1 à 1,4 %mol. Aucune différence significative n'a été observée entre ces trois échantillons en terme de propriétés de branchement. La masse molaire M_b entre points de branchement a été estimée à 18 000 g.mol⁻¹ pour des taux molaires en HR égaux à 0,54 et 1 % (PHR2,5 et PHR5), et à 14 500 g.mol⁻¹ pour un taux en HR égal à 1,4 % (PHR7,5).

Il s'est avéré que les différences de M_w et de paramètres de branchement pour les deux échantillons PHR5 (80 600 g.mol⁻¹) et PHR7,5 (91 700 g.mol⁻¹) étaient trop faibles pour avoir une réelle influence sur leurs propriétés rhéologiques. En effet, aucune différence n'a été constatée entre les modules G' et G'' et la viscosité limite η_0 de ces deux échantillons. En revanche, une diminution significative de ces paramètres a été observée pour l'échantillon PHR2,5 (31 500 g.mol⁻¹). L'énergie d'activation de ces PBS branchés rentre dans la moyenne de celle calculée pour le PBS linéaire. Il a été noté que l'échantillon PHR7,5 quitte sa zone du plateau Newtonien à une vitesse de cisaillement plus basse que celle de PHR5. Cette diminution peut être attribuée à une combinaison de l'augmentation de l'indice de polymolécularité I_p entre PHR5 (6,8) et PHR7,5 (8,5) et le taux de branchement légèrement plus élevé pour PHR7,5. Enfin, le branchement a tendance à abaisser la viscosité η_0 du PBS comparée à celle d'un échantillon linéaire de même masse molaire. Ceci montre que la masse M_b est encore trop faible pour avoir un effet positif sur η_0 . Cette étude pourrait donc être complétée en synthétisant des prépolymères de masse molaire plus élevée, afin de rendre compte de l'influence de la longueur des branchements sur les propriétés rhéologiques du PBS.

En revanche, la longueur de ces branches est suffisamment longue pour que la cristallisation du PBS branché ne soit pas perturbée par rapport à celle du PBS linéaire. En effet, les valeurs caractéristiques telles que la T_c , la T_f et les enthalpies qui y sont associées sont du même ordre que celles obtenues pour le PBS linéaire. De plus, les thermogrammes sont également similaires à ceux observés pour le PBS linéaire. Cependant, un endotherme a été détecté après ce qui apparaît comme étant le pic principal de fusion. Ceci n'a pas été observé pour la série des linéaires, ce qui signifie donc que les branchements favoriseraient la formation de cristaux plus épais. L'incorporation d'huile de ricin abaisse significativement la T_g du PBS de -32 à -39,6 °C (1,8 % mol.). Il conviendrait de compléter cette étude par des essais de traction sur ces échantillons, pour mettre en avant l'influence de cette diminution de T_g sur son assouplissement supposé.

La suite de l'étude sur le PBS branché a été réalisée à partir des deux autres agents de branchement évoqués plus haut, le glycérol et le polyglycérol. Dans ce cas, le branchement a été abordé de manière totalement différente, puisque la méthode des plans d'expériences a été employée pour l'optimisation des paramètres de synthèse. Un plan factoriel complet à quatre facteurs (les taux d'agent de branchement et de catalyseur et le temps et la température de réaction) a été établi pour chaque agent de branchement. Le but ici était d'optimiser les paramètres de synthèse tout en minimisant le nombre d'expériences, puis de comparer ces

paramètres avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature. Les deux plans d'expériences ont été validés statistiquement.

Les résultats obtenus dans l'étude de branchement entre le glycérol et le PBS sont satisfaisants puisqu'ils sont comparables avec ce qui a été rapporté pour les synthèses de branchement entre le PBS et le glycérol d'une part, et le PBA et le glycérol d'autre part. La différence tient au fait que ces paramètres ont été optimisés en un nombre réduit d'expériences. De plus, cette optimisation permettrait d'étudier l'influence du taux de glycérol sur les paramètres de branchement du PBS. La suite à donner à cette étude serait donc de réaliser une série de synthèses à partir des facteurs optimisés tout en faisant varier le taux de glycérol.

Une optimisation des facteurs a également été obtenue pour l'étude du branchement entre le PBS et le polyglycérol. Cependant, la réalisation d'une série de synthèses pour étudier l'influence du polyglycérol sur les paramètres de branchement du PBS ne serait peut-être pas aussi évidente que dans le cas du glycérol. En effet, la fonctionnalité élevée ($f \approx 7$) de cet agent de branchement mènerait sûrement à une réticulation du milieu réactionnel à des taux d'avancement plus bas qu'en présence de glycérol. Il serait alors peut-être plus judicieux d'aborder cette étude de branchement en présence d'un monomère monofonctionnel, ce qui induirait la mise en place d'un plan de criblage à cinq facteurs.

D'une manière générale, des caractéristiques encore non revendiquées dans la littérature sur la chimie et la physico-chimie du PBS linéaire ont été rapportées dans cette étude. Cependant, il reste quelques zones d'ombre qu'il serait bon d'éclairer, notamment le mécanisme de formation de branchements lors de la synthèse du PBS linéaire. Une étude approfondie de ce mécanisme serait avantageuse : obtenir des PBS de haute masse molaire linéaire ou tirer profit de ce mécanisme pour la synthèse de PBS branchés. La poursuite de l'étude sur le mécanisme d'estérification par des outils de chimie quantique mériterait également d'être poursuivie. En effet, la connaissance de ces mécanismes pourrait permettre d'optimiser les conditions de synthèse du PBS. Bien sûr, ce genre d'études pourrait également être appliqué au cas du PBS branché. Concernant la synthèse du PBS branché, un lien a été établi entre sa structure et ses propriétés physico-chimiques en présence d'huile de ricin. Une poursuite de cette étude pourrait être envisagée en incorporant d'autres types de polyols et en variant la masse molaire du prépolymère. Ces polyols peuvent être obtenus à partir de la modification chimique de différentes huiles végétales comme l'huile de soja ou l'huile de colza. Il serait également possible d'envisager la synthèse de prépolymères fonctionnalisés hydroxyles pour qu'ils puissent réagir avec des agents de branchement du type polyacide.

Bien que des résultats satisfaisants aient été obtenus par la méthode des plans d'expériences dans le cas du couplage entre le PBS et le glycérol, celle-ci demanderait une étude plus poussée pour des polyols de fonctionnalité plus élevée. L'addition d'un cinquième facteur (monomère fonctionnel) constituerait une bonne approche pour le contrôle de la masse molaire. De plus, rappelons que cette méthode permet de minimiser le nombre d'expériences tout en obtenant des informations intéressantes sur les interactions entre facteurs. Enfin, la synthèse de ces différents PBS branchés permettrait alors d'engager une étude sur l'influence du branchement sur leur biodégradation.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www.plasticseurope.fr/Document/plastiques-2011-faits-et-chiffres.aspx?FolID=2> consulté le 3/12/2012
- [2] http://www.ims.uconn.edu/facilities/Thermal_Choosing%20conditions%20for%20MDSC consulté le 16/04/2012
- [3] Menczel JD, Judovits L, Prime RB, Bair HE, Reading M, Swier S. Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Thermal Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc.; 2008, p. 7-239.
- [4] Vert M, Doi Y, Hellwich K-H, Hess M, Hodge P, Kubisa P, Rinaudo M, Schué F. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry* 2012;1.
- [5] Bordes P, Pollet E, Avérous L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog Polym Sci* 2009;34:125-155.
- [6] <http://en.european-bioplastics.org/market/> consulté le 3/07/2012
- [7] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable Polymers. *Materials* 2009;2:307-344.
- [8] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polym Int* 1998;47:89-144.
- [9] Dorgan JR, Lehermeier HJ, Palade L-I, Cicero J. Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromol Symp* 2001;175:55-66.
- [10] Raquez J-M, Narayan R, Dubois P. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. *Macromol Mater Eng* 2008;293:447-70.
- [11] Chandra R, Rustgi R. Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci* 1998;23:1273-1335.
- [12] Yang K-K, Wang X-L, Wang Y-Z, Huang H-X. Effects of molecular weights of poly(p-dioxanone) on its thermal, rheological and mechanical properties and in vitro degradability. *Mater Chem Phys* 2004;87:218-221.
- [13] Zhu KJ, Hendren RW, Jensen K, Pitt CG. Synthesis, properties, and biodegradation of poly(1,3-trimethylene carbonate). *Macromolecules* 1991;24:1736-1740.
- [14] Tao J, Song C, Cao M, Hu D, Liu L, Liu N, Wang S. Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends. *Polym Degr Stab* 2009;94:575-583.
- [15] Paredes N, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Synthesis and characterization of a family of biodegradable poly(ester amide)s derived from glycine. *J Polym Sci Pol Chem* 1998;36:1271-82.

- [16] Armelin E, Franco L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J. Study on the Degradability of Poly(ester amide)s Related to Nylons and Polyesters 6,10 or 12,10. *Macromol Chem Phys* 2002;203:48-58.
- [17] Lee S-I, Yu S-C, Lee Y-S. Degradable polyurethanes containing poly(butylene succinate) and poly(ethylene glycol). *Polym Degr Stab* 2001;72:81-87.
- [18] Umare SS, Chandure AS. Synthesis, characterization and biodegradation studies of poly(ester urethane)s. *Chem Eng J* 2008;142:65-77.
- [19] Kumar N, Langer RS, Domb AJ. Polyanhydrides: an overview. *Adv Drug Deliver Rev* 2002;54:889-910.
- [20] Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, Eliasson A-C, Åman P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohyd Polym* 1998;35:119-134.
- [21] Jayakumar R, Selvamurugan N, Nair SV, Tokura S, Tamura H. Preparative methods of phosphorylated chitin and chitosan—An overview. *Int J Biol Macromol* 2008;43:221-225.
- [22] Zeikus JG, Jain MK, Elankovan P. Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Appl Microbiol Biot* 1999;51:545-552.
- [23] Song H, Lee SY. Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme Microb Tech* 2006;39:352-361.
- [24] Xu J, Guo B-H. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications. In: Chen GG-Q, éditeur. *Plastics from Bacteria*, vol. 14, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010, p. 347-388.
- [25] Willke T, Vorlop K-D. Industrial bioconversion of renewable resources as an alternative to conventional chemistry. *Appl Microbiol Biot* 2004;66:131-142.
- [26] Cukalovic A, Stevens CV. Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuel Bioprod Bior* 2008;2:505-529.
- [27] Delhomme C. *Process Integration of Fermentation and Catalysis for the Production of Succinic Acid Derivatives*. Technische Universität München, 2011.
- [28] Fumagalli C, Updated by Staff. Succinic Acid and Succinic Anhydride. In: John Wiley & Sons, Inc., éditeur. *Kirk-Othmer Encycl Chem Technol*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
- [29] Vaidya PD, Mahajani VV. Kinetics of aqueous phase hydrogenation of maleic acid to succinic acid over an Ru/Al₂O₃ catalyst. *J Chem Technol Biot* 2003;78:504-511.

- [30] Ling ET, Dibble JT, Houston MR, Lockwood LB, Elliott LP. Accumulation of 1-trans-2,3-epoxysuccinic acid and succinic acid by *Paecilomyces varioti*. *Appl Environ Microb* 1978;35:1213 - 1215.
- [31] Rossi C, Hauber J, Singer TP. Mitochondrial and Cytoplasmic Enzymes for the Reduction of Fumarate to Succinate in Yeast. *Nature* 1964;204:167-170.
- [32] 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;31:647-654.
- [33] Xu J, Guo B-H. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnol J* 2010;5:1149-1163.
- [34] Lee PC, Lee WG, Kwon S, Lee SY, Chang HN. Succinic acid production by *Anaerobiospirillum succiniciproducens*: effects of the H₂/CO₂ supply and glucose concentration. *Enzyme Microb Tech* 1999;24:549-554.
- [35] Samuelov NS, Lamed R, Lowe S, Zeikus JG. Influence of CO₂-HCO₃⁻ Levels and pH on Growth, Succinate Production, and Enzyme Activities of *Anaerobiospirillum succiniciproducens*. *Appl Environ Microb* 1991;57:3013 - 3019.
- [36] Lee PC, Lee WG, Lee SY, Chang HN. Succinic acid production with reduced by-product formation in the fermentation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* using glycerol as a carbon source. *Biotechnol Bioeng* 2001;72:41-48.
- [37] Lee PC, Lee WG, Kwon S, Lee SY, Chang HN. Batch and continuous cultivation of *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for the production of succinic acid from whey. *Appl Microbiol Biot* 2000;54:23-27.
- [38] Lee PC, Lee SY, Hong SH, Chang HN, Park SC. Biological conversion of wood hydrolysate to succinic acid by *Anaerobiospirillum succiniciproducens*. *Biotechnol Lett* 2003;25:111-114.
- [39] <http://www.umsicht.fraunhofer.de/en/business-units/renewable-resources/projects/purification-succinic-acid.html> consulté le 5/03/2012
- [40] Der Werf MJV, Guettler MV, Jain MK, Zeikus JG. Environmental and physiological factors affecting the succinate product ratio during carbohydrate fermentation by *Actinobacillus* sp. 130Z. *Arch Microbiol* 1997;167:332-342.
- [41] Guettler MV, Jain MK, Soni BK. Process for making succinic acid, microorganisms for use in the process and methods of obtaining the microorganisms. U.S. Patent 5504004, 1996.
- [42] Guettler MV, Jain MK, Rumler D. Method for making succinic acid, bacterial variants for use in the process, and methods for obtaining variants. U.S. Patent 5573931, 1996.

- [43] Lee PC, Lee SY, Hong SH, Chang HN. Batch and continuous cultures of *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E for the production of succinic acid from whey and corn steep liquor. *Bioprocess Biosyst Eng* 2003;26:63-67.
- [44] Kim DY, Yim SC, Lee PC, Lee WG, Lee SY, Chang HN. Batch and continuous fermentation of succinic acid from wood hydrolysate by *Mannheimia succiniciproducens* MBEL55E. *Enzyme Microb Tech* 2004;35:648-653.
- [45] Vemuri GN, Eiteman MA, Altman E. Succinate production in dual-phase *Escherichia coli* fermentations depends on the time of transition from aerobic to anaerobic conditions. *J Ind Microbiol Biot* 2002;28:325-332.
- [46] Berglund K, Arvid, Andersson C, Rova U. Process for the Production of Succinic Acid. U.S. Patent WO2007046767, 2007.
- [47] Wang J, Zhu J, Bennett GN, San K-Y. Succinate production from sucrose by metabolic engineered *Escherichia coli* strains under aerobic conditions. *Biotechnol Progr* 2011;27:1242-1247.
- [48] Herrmann U, Emig G. Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride and Intermediates on Copper-Based and Noble Metal Catalysts. *Ind Eng Chem Res* 1997;36:2885-2896.
- [49] Herrmann U, Emig G. Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to 1,4-Butanediol in a Packed Bubble Column Reactor. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:759-769.
- [50] Chiddix ME. Process of producing a distilled butanediol product of high quality in high yield. U.S. Patent 4371723, 1983.
- [51] Mueller H, Toussaint H, Schossig J. Preparation of alkanediols from alkynols. U.S. Patent 4864066, 1989.
- [52] Irgang M, Menger V, Miesen E, Stops P, Graf F. Process and catalyst for the selective hydrogenation of butynediol to butenediol. U.S. Patent 5714644, 1998.
- [53] Tanabe Y, Toriya J, Sato M, Shiraga K. Process for preparing butanediol and/or butenediol. U.S. Patent 4062900, 1977.
- [54] Haas T, Jaeger B, Weber R, Mitchell SF, King CF. New diol processes: 1,3-propanediol and 1,4-butanediol. *Appl Catal A-Gen* 2005;280:83-88.
- [55] Weitz H-M, Schnabel R, Platz R. Preparation of butane-1,4-diol. U.S. Patent 4361710, 1982.
- [56] Turner K, Sharif M, Rathmell C, Kippax JW, Carter AB, Scarlett J, Reason AJ, Harris N. Process for the production of butane-1,4-diol. U.S. Patent 4751334, 1988.
- [57] Pedersen SE, Frye, Jr. JG, Attig TG, Budge JR. Catalysts for the hydrogenation of aqueous maleic acid to 1,4-butanediol. U.S. Patent 5698749, 1997.
- [58] Zajacek JG, Shum WP. Butanediol production. U.S. Patent 6127584, 2000.

- [59] Stavinoha, Jr. JL, Monnier JR, Hitch DM, Nolen TR, Oltean GL. Gas phase process for the epoxidation of non-allylic olefins. U.S. Patent 5362890, 1994.
- [60] MacKenzie PB, Kanel JS, Falling SN, Wilson AK. Process for the preparation of 2-alkene-1,4-diols and 3-alkene-1,2-diols from γ,δ -epoxyalkenes. U.S. Patent 5959162, 1999.
- [61] Fischer R, Sigwart C. Preparation of 1,4-butanediol. U.S. Patent 5977417, 1999.
- [62] http://www.bio-amber.com/bioamber/fr/products/bdo_thf consulté le 7/03/2012
- [63] <http://www.technologyreview.com/business/22732/> consulté le 7/03/2012
- [64] Yim H, Haselbeck R, Niu W, Pujol-Baxley C, Burgard A, Boldt J, Khandurina J, Trawick JD, Osterhout RE, Stephen R, Estadilla J, Teisan S, Schreyer HB, Andrae S, Yang TH, Lee SY, Burk MJ, Van Dien S. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for direct production of 1,4-butanediol. *Nat Chem Biol* 2011;7:445-452.
- [65] Carothers WH. Polymerization. *Chem Rev* 1931;8:353-426.
- [66] Flory PJ. Kinetics of Condensation Polymerization; the Reaction of Ethylene Glycol with Succinic Acid. *J Am Chem Soc* 1937;59:466-470.
- [67] Coquard J, Sedivy P, Verrier J, Ruaud M. Method of replacing or repairing the body with bioresorbable surgical articles. U.S. Patent 3883901, 1975.
- [68] 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 Degr Stab* 2006;91:367-376.
- [69] Montaudo G, Rizzarelli P. Synthesis and enzymatic degradation of aliphatic copolyesters. *Polym Degr Stab* 2000;70:305-314.
- [70] Jacquel N, Freyermouth F, Fenouillot F, Rousseau A, Pascault JP, Fuertes P, Saint-Loup R. Synthesis and properties of poly(butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. *J Polym Sci Pol Chem* 2011;49:5301-5312.
- [71] Bikiaris DN, Achilias DS. Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters I. Mathematical modelling of the esterification reaction. *Polymer* 2006;47:4851-4860.
- [72] Bikiaris DN, Papageorgiou GZ, Achilias DS. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. *Polym Degr Stab* 2006;91:31-43.
- [73] Bikiaris DN, Achilias DS. Synthesis of poly(alkylene succinate) biodegradable polyesters, Part II: Mathematical modelling of the polycondensation reaction. *Polymer* 2008;49:3677-3685.

- [74] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H. Microbial degradation of an aliphatic polyester with a high melting point, poly(tetramethylene succinate). *Appl Environ Microb* 1995;61:1828 - 1832.
- [75] Han Y-K, Kim S-R, Kim J. Preparation and characterization of high molecular weight poly(butylene succinate). *Macromol Res* 2002;10:108 - 114.
- [76] 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 Degr Stab* 2003;81:1 - 7.
- [77] Lim JS, Hong SM, Kim DK, Im SS. Effect of isocyanate-modified fumed silica on the properties of poly(butylene succinate) nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2008;107:3598 - 3608.
- [78] Aoshima T, Hoshino T, Nimura H. Process for producing aliphatic polyester, a polyester produced by the process, and an aliphatic polyester. U.S. Patent 2006/0293492, 2006.
- [79] Aoshima T, Miki Y, Kumazawa K, Katou S, Uyeda T, Hoshino T, Shintani N, Yamagishi K, Isotani A. Biomass-resource-derived polyester and production process thereof. U.S. Patent 8021864, 2011.
- [80] 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;30:7403 - 7407.
- [81] Takasu A, Oishi Y, Iio Y, Inai Y, Hirabayashi T. Synthesis of Aliphatic Polyesters by Direct Polyesterification of Dicarboxylic Acids with Diols under Mild Conditions Catalyzed by Reusable Rare-Earth Triflate. *Macromolecules* 2003;36:1772 - 1774.
- [82] Takasu A, Iio Y, Oishi Y, Narukawa Y, Hirabayashi T. Environmentally Benign Polyester Synthesis by Room Temperature Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acid and Diol. *Macromolecules* 2005;38:1048 - 1050.
- [83] Park SS, Jun HW, Im SS. Kinetics of forming poly(butylene succinate) (PBS) oligomer in the presence of MBTO catalyst. *Polym Eng Sci* 1998;38:905 - 913.
- [84] Hu L, Wu L, Song F, Li B-G. Kinetics and Modeling of Melt Polycondensation for Synthesis of Poly[(butylene succinate)-co-(butylene terephthalate)], 1 - Esterification. *Macromol React Eng* 2010;4:621 - 632.
- [85] Ishii M, Okazaki M, Shibasaki Y, Ueda M, Teranishi T. Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation. *Biomacromolecules* 2001;2:1267 - 1270.
- [86] 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;90:982 - 990.

- [87] Fujimaki T, Umeyama H, Moteki Y, Harigai N, Taniguchi M, Imaizumi M, Watanabe T, Hino T. Stretched blow molding articles. U.S. Patent 5658627, 1997.
- [88] Imaizumi M, Kimura H, Fujihira R, Ichikawa Y, Suzuki J, Moteki Y, Fujimaki T, Takiyama E. Aliphatic polyester resin and method for producing same. U.S. Patent 5714569, 1998.
- [89] Huang CQ, Luo SY, Xu SY, Zhao JB, Jiang SL, Yang WT. 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;115:1555-1565.
- [90] Kawai R, Miura M, Takakuwa K, Isahaya Y, Fujimori T, Suito J, Nakamura M. Aliphatic polyester carbonate and process for producing the same. U.S. Patent 5654380, 1997.
- [91] Miura M, Takakuwa K, Fujimori T, Ito M. Aliphatic polyester carbonate and process for producing the aliphatic polyester carbonate. U.S. Patent 5880224, 1999.
- [92] Zhao J-B, Wu X-F, Yang W-T. Synthesis of aliphatic polyesters by a chain-extending reaction with octamethylcyclotetrasilazane and hexaphenylcyclotrisilazane as chain extenders. *J Appl Polym Sci* 2004;92:3333-3337.
- [93] Zhao JB, Li KY, Yang WT. Chain extension of polybutylene adipate and polybutylene succinate with adipoyl- and terephthaloyl-biscaprolactamate. *J Appl Polym Sci* 2007;106:590-598.
- [94] Linko Y-Y, Wang Z-L, Seppälä J. Lipase-catalyzed linear aliphatic polyester synthesis in organic solvent. *Enzyme Microb Tech* 1995;17:506-511.
- [95] Linko Y-Y, Wang Z-L, Seppälä J. Lipase-catalyzed synthesis of poly(1,4-butyl sebacate) from sebacic acid or its derivatives with 1,4-butanediol. *J Biotechnol* 1995;40:133-138.
- [96] Azim H, Dekhterman A, Jiang Z, Gross RA. *Candida antarctica* Lipase B-Catalyzed Synthesis of Poly(butylene succinate): Shorter Chain Building Blocks Also Work. *Biomacromolecules* 2006;7:3093-3097.
- [97] Sugihara S, Toshima K, Matsumura S. New Strategy for Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly(butylene succinate) via Cyclic Oligomers. *Macromol Rapid Comm* 2006;27:203-207.
- [98] Ihn KJ, Yoo ES, Im SS. Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals. *Macromolecules* 1995;28:2460-2464.
- [99] Miyata T, Masuko T. Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate). *Polymer* 1998;39:1399-1404.
- [100] Yoo ES, Im SS. Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC. *J Polym Sci Pol Phys* 1999;37:1357-1366.

- [101] Yasuniwa M, Satou T. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). I. Thermal analysis of melt-crystallized samples. *J Polym Sci Pol Phys* 2002;40:2411-2420.
- [102] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Satou T, Iura K. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). II. Thermal analysis of isothermal crystallization and melting process. *J Polym Sci Pol Phys* 2005;43:2039-2047.
- [103] 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;44:7781-7785.
- [104] Wang X, Zhou J, Li L. Multiple melting behavior of poly(butylene succinate). *Eur Polym J* 2007;43:3163-3170.
- [105] Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer* 2005;46:12081-12092.
- [106] Cao A, Okamura T, Nakayama K, Inoue Y, Masuda T. Studies on syntheses and physical properties of biodegradable aliphatic poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s and poly(butylene succinate-co-diethylene glycol succinate)s. *Polym Degr Stab* 2002;78:107-117.
- [107] Deng L-M, Wang Y-Z, Yang K-K, Wang X-L, Zhou Q, Ding S-D. A new biodegradable copolyester poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate). *Acta Mater* 2004;52:5871-5878.
- [108] Nagata M, Goto H, Sakai W, Tsutsumi N. Synthesis and enzymatic degradation of poly(tetramethylene succinate) copolymers with terephthalic acid. *Polymer* 2000;41:4373-4376.
- [109] Papageorgiou GZ, Bikiaris DN. Synthesis, Cocrystallization, and Enzymatic Degradation of Novel Poly(butylene-co-propylene succinate) Copolymers. *Biomacromolecules* 2007;8:2437-2449.
- [110] Xu Y, Xu J, Guo B, Xie X. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. *J Polym Sci Pol Phys* 2007;45:420-8.
- [111] 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;109:1881-9.
- [112] Nikolic MS, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polym Degr Stab* 2001;74:263-270.
- [113] 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 Degr Stab* 2006;91:367-376.

- [114] 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 Degr Stab* 2006;91:377-384.
- [115] Park JW, Kim DK, Im SS. Crystallization behaviour of poly(butylene succinate) copolymers. *Polym Int* 2002;51:239-44.
- [116] Chae HG, Park SH, Kim BC, Kim DK. Effect of methyl substitution of the ethylene unit on the physical properties of poly(butylene succinate). *J Polym Sci Pol Phys* 2004;42:1759-66.
- [117] Nikolic MS, Poleti D, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene fumarate)s. *Eur Polym J* 2003;39:2183-2192.
- [118] Ye H-M, Wang R-D, Liu J, Xu J, Guo B-H. Isomorphism in Poly(butylene succinate-co-butylene fumarate) and Its Application as Polymeric Nucleating Agent for Poly(butylene succinate). *Macromolecules* 2012;45:5667-5675.
- [119] Vilay V, Mariatti M, Ahmad Z, Pasomsouk K, Todo M. Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate-co-L-lactate) polymeric blends. *J Appl Polym Sci* 2009;114:1784-92.
- [120] Ali FB, Mohan R. Thermal, mechanical, and rheological properties of biodegradable polybutylene succinate/carbon nanotubes nanocomposites. *Polym Compos* 2010;31:1309-14.
- [121] Wang G, Guo B, Li R. Synthesis, characterization, and properties of long-chain branched poly(butylene succinate). *J Appl Polym Sci* 2011;124:1271-1280.
- [122] Li F, Xu X, Li Q, Li Y, Zhang H, Yu J, Cao A. Thermal degradation and their kinetics of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene terephthate)s under nitrogen and air atmospheres. *Polym Degr Stab* 2006;91:1685-1693.
- [123] Fujimaki T. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degr Stab* 1998;59:209-214.
- [124] http://www.m-kagaku.co.jp/english/products/business/development/sustainable/details/1191453_3255.html consulté le 18/07/2012
- [125] <http://www.sdk.co.jp/english/products/119/125.html> consulté le 18/07/2012
- [126] Sonnenschein MF, Guillaudeu SJ, Landes BG, Wendt BL. Comparison of adipate and succinate polyesters in thermoplastic polyurethanes. *Polymer* 2010;51:3685-3692.
- [127] Li H, Chang J, Cao A, Wang J. in vitro Evaluation of Biodegradable Poly(butylene succinate) as a Novel Biomaterial. *Macromol Biosci* 2005;5:433-40.

- [128] Cho K, Lee J, Kwon K. Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies. *J Appl Polym Sci* 2001;79:1025-33.
- [129] Ahn BD, Kim SH, Kim YH, Yang JS. Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol. *J Appl Polym Sci* 2001;82:2808-2826.
- [130] Bikiaris DN, Papageorgiou GZ, Giliopoulos DJ, Stergiou CA. Correlation between Chemical and Solid-State Structures and Enzymatic Hydrolysis in Novel Biodegradable Polyesters. The Case of Poly(propylene alkanedicarboxylate)s. *Macromol Biosci* 2008;8:728-40.
- [131] Taniguchi I, Nakano S, Nakamura T, El-Salmawy A, Miyamoto M, Kimura Y. Mechanism of Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate) and Poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a Lipase from *Pseudomonas cepacia*. *Macromol Biosci* 2002;2:447-55.
- [132] Kasuya K, Takagi K, Ishiwatari S, Yoshida Y, Doi Y. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polym Degr Stab* 1998;59:327-332.
- [133] Suyama T, Tokiwa Y, Ouichanpagdee P, Kanagawa T, Kamagata Y. Phylogenetic Affiliation of Soil Bacteria That Degrade Aliphatic Polyesters Available Commercially as Biodegradable Plastics. *Appl Environ Microb* 1998;64:5008-5011.
- [134] Ishii N, Inoue Y, Tagaya T, Mitomo H, Nagai D, Kasuya K. Isolation and characterization of poly(butylene succinate)-degrading fungi. *Polym Degr Stab* 2008;93:883-888.
- [135] Zhao J-H, Wang X-Q, Zeng J, Yang G, Shi F-H, Yan Q. Biodegradation of poly(butylene succinate) in compost. *J Appl Polym Sci* 2005;97:2273-8.
- [136] Yang H-S, Yoon J-S, Kim M-N. Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens. *Polym Degr Stab* 2005;87:131-135.
- [137] Gnanou Y, Fontanille M. *Chimie et physico-chimie des polymères* 2e édition. Dunod
- [138] Flory PJ. Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate. *J Am Chem Soc* 1939;61:3334-3340.
- [139] Flory PJ. A Comparison of Esterification and Ester Interchange Kinetics. *J Am Chem Soc* 1940;62:2261-2264.
- [140] Fradet A, Maréchal E. Kinetics and mechanisms of polyesterifications. *Polymerizations and Polymer Properties*, vol. 43, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1982, p. 51-142.
- [141] Evtushenko YM, Krushevskii GA, Miroshnikov YP, Zaitsev BE, Dibua Kat Konstant O. Tetrabutoxytitanium adduct formation in esterification reactions. *Theor Found Chem Eng* 2009;43:771-778.

- [142] Ahmadnian F, Velasquez F, Reichert K. Screening of Different Titanium (IV) Catalysts in the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate). *Macromol React Eng* 2008;2:513-521.
- [143] Soccio M, Lotti N, Gazzano M, Govoni M, Giordano E, Munari A. Molecular architecture and solid-state properties of novel biocompatible PBS-based copolyesters containing sulphur atoms. *React Funct Polym* 2012;72:856-867.
- [144] Odian G. Step Polymerization. Principles of Polymerization, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc.; 2004, p. 39-197.
- [145] Flory PJ. Fundamental Principles of Condensation Polymerization. *Chem Rev* 1946;39:137-197.
- [146] Odian G. Radical Chain Polymerization. Principles of Polymerization, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc.; 2004, p. 198-349.
- [147] Jackson JK, De Rosa ME, Winter HH. Molecular Weight Dependence of Relaxation Time Spectra for the Entanglement and Flow Behavior of Monodisperse Linear Flexible Polymers. *Macromolecules* 1994;27:2426-2431.
- [148] Dae Han C. Rheology and Processing of Polymeric Materials. Volume 1: Polymer Rheology. Oxford University Press; 2007.
- [149] Mobuchon C, Carreau PJ, Heuzey M, Sepehr M, Ausias G. Shear and extensional properties of short glass fiber reinforced polypropylene. *Polym Compos* 2005;26:247-264.
- [150] Pearson DS. Recent Advances in the Molecular Aspects of Polymer Viscoelasticity. *Rubber Chem Technol* 1987;60:439-496.
- [151] Berry G, Fox T. The viscosity of polymers and their concentrated solutions. *Fortschr Hochpolym Forsch*, vol. 5, Springer Berlin / Heidelberg; 1968, p. 261-357.
- [152] Ressia JA, Villar MA, Vallés EM. Influence of polydispersity on the viscoelastic properties of linear polydimethylsiloxanes and their binary blends. *Polymer* 2000;41:6885-6894.
- [153] Cooper-White JJ, Mackay ME. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). *J Polym Sci Pol Phys* 1999;37:1803-14.
- [154] Dorgan JR, Janzen J, Clayton MP, Hait SB, Knauss DM. Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *J Rheol* 2005;49:607-619.
- [155] Grosvenor MP, Staniforth JN. The effect of molecular weight on the rheological and tensile properties of poly(ϵ -caprolactone). *Int J Pharm* 1996;135:103-109.
- [156] Gimenez J, Cassagnau P, Fulchiron R, Michel A. Structure and dynamics of melt poly(ϵ -caprolactone) from inverse rheological calculation. *Macromol Chem Phys* 2000;201:479-90.

- [157] Noroozi N, Thomson J, Noroozi N, Schafer L, Hatzikiriakos S. Viscoelastic behaviour and flow instabilities of biodegradable poly (ϵ -caprolactone) polyesters. *Rheol Acta* 2012;51:179-192.
- [158] Nichetti D, Manas-Zloczower I. Viscosity model for polydisperse polymer melts. *J Rheol* 1998;42:951-969.
- [159] McKee MG, Unal S, Wilkes GL, Long TE. Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance. *Prog Polym Sci* 2005;30:507-539.
- [160] Lindsay Smith JR, Nagatomi E, Waddington DJ. The autoxidation of aliphatic esters. Part 2. The autoxidation of neopentyl esters. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2000:2248-2258.
- [161] Horta JE. Simple Microwave-Assisted Claisen and Dieckmann Condensation Experiments for the Undergraduate Organic Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.* 2011;88:1014-1015.
- [162] Fan J-B, Yang K, Yi H-Q, Fu T, Xia M-X, Xu X-B, Zhu M-Q. Tetrabutyl titanate-controlled polymerization of ϵ -caprolactone at ambient temperature. *Chem. Commun.* 2010;46:5805-5807.
- [163] http://www2.dupont.com/Tyzor/es_MX/assets/downloads/K17586_tyzor_gen_brochure_final.pdf consulté le 18/10/2012
- [164] http://www2.dupont.com/Tyzor/es_MX/assets/downloads/K16498_tyzor_tech_info_final.pdf consulté le 18/10/2012
- [165] http://www2.dupont.com/Tyzor/es_MX/assets/downloads/K16107_tyzor_iam_final.pdf consulté le 18/10/2012
- [166] Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *J. Mater. Chem.* 2005;15:3701-3715.
- [167] Siline M, Leonov AI. On the length of statistical segment in flows of polymers. *Polymer* 2002;43:5521-5525.
- [168] Shen L, Song Y, Qian Y, Qiao F, Zhang J, Zheng Q. Rheological properties of poly(vinylidene fluoride) in molten state. *Chin J Polym Sci* 2008;26:639-644.
- [169] Kauzmann W, Eyring H. The Viscous Flow of Large Molecules. *J Am Chem Soc* 1940;62:3113-3125.
- [170] Ray SS, Okamoto K, Okamoto M, Ray SS, Okamoto K, Okamoto M. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate) and organically modified montmorillonite. *J Appl Polym Sci* 2006;102:777-785.
- [171] Onogi S, Masuda T, Kitagawa K. Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. I. Dynamic Viscoelasticity of Narrow-Distribution Polystyrenes. *Macromolecules* 1970;3:109-116.

- [172] Liu C, He J, Ruymbeke E van, Keunings R, Bailly C. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. *Polymer* 2006;47:4461-4479.
- [173] Han CD, Kim JK. Molecular theory for the viscoelasticity of compatible polymer mixtures. 2. Tube model with reptation and constraint release contributions. *Macromolecules* 1989;22:4292-4302.
- [174] Ramkumar DHS, Bhattacharya M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polym Eng Sci* 1998;38:1426-35.
- [175] Papageorgiou GZ, Achilias DS, Bikiaris DN. Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions. *Macromol Chem Phys* 2007;208:1250-1264.
- [176] Rieger J. Polymer Crystallization Viewed in the General Context of Particle Formation and Crystallization. In: Reiter G, Sommer J-U, éditeurs. *Polymer Crystallization*, vol. 606, Springer Berlin / Heidelberg; 2003, p. 7-16.
- [177] Alfonso GC, Ziabicki A. Memory effects in isothermal crystallization II. Isotactic polypropylene. *Colloid Polym Sci* 1995;273:317-323.
- [178] Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? *Eur Phys J E* 2000;3:165-183.
- [179] Okazaki I, Wunderlich B. Reversible Melting in Polymer Crystals Detected by Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* 1997;30:1758-1764.
- [180] Pyda M, Wunderlich B, Pyda M, Wunderlich B. Reversible and irreversible heat capacity of poly(trimethylene terephthalate) analyzed by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *J Polym Sci Pol Phys* 2000;38:622-631.
- [181] Pak J, Wunderlich B. Melting and Crystallization of Polyethylene of Different Molar Mass by Calorimetry†. *Macromolecules* 2001;34:4492-4503.
- [182] Hu W, Albrecht T, Strobl G. Reversible Surface Melting of PE and PEO Crystallites Indicated by TMDSC. *Macromolecules* 1999;32:7548-7554.
- [183] Staudinger H. Viscosity investigations for the examination of the constitution of natural products of high molecular weight and of rubber and cellulose. *Trans Faraday Soc* 1933;29:18.
- [184] Massey JA, Kulbaba K, Winnik MA, Manners I. Solution characterization of the novel organometallic polymer poly(ferrocenyldimethylsilane). *J Polym Sci Pol Phys* 2000;38:3032-3041.

- [185] Zammit MD, Davis TP. A comparison of calibration procedures for the analysis of broad molecular weight distributions using size exclusion chromatography with multiple detection. *Polymer* 1997;38:4455-4468.
- [186] Dorgan JR, Janzen J, Knauss DM, Hait SB, Limoges BR, Hutchinson MH. Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *J Polym Sci Pol Phys* 2005;43:3100-11.
- [187] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* 2001;9:63-84.
- [188] Celiz AD, Scherman OA. Controlled Ring-Opening Polymerization Initiated via Self-Complementary Hydrogen-Bonding Units. *Macromolecules* 2008;41:4115-4119.
- [189] Sabino MA. Oxidation of polycaprolactone to induce compatibility with other degradable polyesters. *Polym Degr Stab* 2007;92:986-996.
- [190] Xiao X, Liu R, Huang Q, Ding X. Preparation and characterization of hydroxyapatite/polycaprolactone-chitosan composites. *J Mater Sci-Mater M* 2009;20:2375-2383.
- [191] Parr RG, Weitao Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press. 1989.
- [192] Zhao Y, Truhlar D. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 2008;120:215-241.
- [193] *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Student Edition - CRC Press Book*.
- [194] Yu T, Chang H-B, Lai W-P, Chen X-F. Computational study of esterification between succinic acid and ethylene glycol in the absence of foreign catalyst and solvent. *Polym Chem* 2011;2:892.
- [195] Shigemoto I, Kawakami T, Taiko H, Okumura M. A quantum chemical study on the polycondensation reaction of polyesters: The mechanism of catalysis in the polycondensation reaction. *Polymer* 2011;52:3443-3450.
- [196] Manaresi P, Parrini P, Semeghini GL, De Fornasari E. Branched poly(ethylene terephthalate) correlations between viscosimetric properties and polymerization parameters. *Polymer* 1976;17:595-600.
- [197] Hess C, Hirt P, Oppermann W. Influence of branching on the properties of poly(ethylene terephthalate) fibers. *J Appl Polym Sci* 1999;74:728-734.
- [198] Yoon KH, Min BG, Park OO. Effect of multifunctional comonomers on the properties of poly(ethylene terephthalate) copolymers. *Polym Int* 2002;51:134-139.

- [199] Munari A, Pilati F, Pezzin G. Melt viscosity of linear and branched poly(butyleneisophthalate). *Rheol Acta* 1988;27:145-149.
- [200] Munari A, Pezzin G, Pilati F. Linear and branched poly(butyleneisophthalate): Activation energy for melt flow. *Rheol Acta* 1990;29:469-474.
- [201] Finelli L, Lotti N, Munari A. Influence of branching on the thermal behavior of poly(butylene isophthalate). *J Appl Polym Sci* 2002;84:2001-2010.
- [202] Munari A, Pilati F, Pezzin G. A study on the melt viscosity of linear and branched poly(butylene terephthalate). *Rheol Acta* 1984;23:14-19.
- [203] Han Y, Um JW, Im SS, Kim BC. Synthesis and characterization of high molecular weight branched PBA. *J Polym Sci Pol Chem* 2001;39:2143-2150.
- [204] Kim EK, Bae JS, Im SS, Kim BC, Han YK. Preparation and properties of branched polybutylenesuccinate. *J Appl Polym Sci* 2001;80:1388-1394.
- [205] Jin H, Park J, Park K, Kim M, Yoon J. Properties of aliphatic polyesters with n-paraffinic side branches. *J Appl Polym Sci* 2000;77:547-555.
- [206] Jin H-J, Kim D-S, Kim M-N, Lee I-M, Lee H-S, Yoon J-S. Synthesis and properties of poly(butylene succinate) with N-hexenyl side branches. *J Appl Polym Sci* 2001;81:2219-26.
- [207] Kricheldorf HR. Polycondensation of 'a - bn' or 'a₂ + + bn' Monomers - A Comparison. *Macromol Rapid Comm* 2007;28:1839-70.
- [208] Manaresi P, Munari A, Pilati F, Alfonso GC, Russo S, Sartirana ML. Synthesis and characterization of highly-branched poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 1986;27:955-960.
- [209] Rosu RF, Shanks RA, Bhattacharya SN. Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate). *Polym Int* 1997;42:267-275.
- [210] Wu D, Chen F, Li R, Shi Y. Reaction Kinetics and Simulations for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 1997;30:6737-6742.
- [211] Hudson N, MacDonald WA, Neilson A, Richards RW, Sherrington DC. Synthesis and Characterization of Nonlinear PETs Produced via a Balance of Branching and End-Capping. *Macromolecules* 2000;33:9255-9261.
- [212] Jayakannan M, Ramakrishnan S. Synthesis and thermal analysis of branched and « kinked » poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci Pol Chem* 1998;36:309-317.
- [213] Jayakannan M, Ramakrishnan S. Effect of branching on the thermal properties of novel branched poly(4-ethyleneoxy benzoate). *J Polym Sci Pol Chem* 2000;38:261-268.
- [214] Kratochvíl P. Characterization of branched polymers. *Macromol Symp* 2000;152:279-287.

- [215] Zimm BH, Stockmayer WH. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J Chem Phys* 1949;17:1301-1314.
- [216] Bohdanecký M. A Semiempirical Formulation of the Effect of Random Branching on Intrinsic Viscosity. *Macromolecules* 1977;10:971-975.
- [217] Jackson C, Chen Y-J, Mays JW. Dilute solution properties of randomly branched poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci* 1996;59:179-88.
- [218] Montaudo G, Samperi F, Montaudo MS. Characterization of synthetic polymers by MALDI-MS. *Prog Polym Sci* 2006;31:277-357.
- [219] Mineo P, Scamporrino E, Vitalini D. Synthesis and Characterization of Uncharged Water-Soluble Star Polymers Containing a Porphyrin Core. *Macromol Rapid Comm* 2002;23:681-7.
- [220] Arnould MA, Wesdemiotis C, Geiger RJ, Park ME, Buehner RW, Vanderorst D. Structural characterization of polyester copolymers by MALDI mass spectrometry. *Prog Org Coat* 2002;45:305-312.
- [221] Neubert H, Knights KA, De Miguel YR, Cowan DA. MALDI TOF Post-Source Decay Investigation of Alkali Metal Adducts of Apolar Polypentylresorcinol Dendrimers. *Macromolecules* 2003;36:8297-8303.
- [222] Dhavalikar R, Yamaguchi M, Xanthos M. Molecular and structural analysis of a triepoxide-modified poly(ethylene terephthalate) from rheological data. *J Polym Sci Pol Chem* 2003;41:958-969.
- [223] Munari A, Pezzin G, Pilati F, Manaresi P. Rheological characterization of highly branched poly(ethyleneterephthalate). *Rheol Acta* 1989;28:25-29.
- [224] Valles EM, Macosko CW. Structure and Viscosity of Poly(dimethylsiloxanes) with Random Branches. *Macromolecules* 1979;12:521-526.
- [225] Masuda T, Ohta Y, Onogi S. Rheological properties of randomly branched polystyrenes with different molecular weights between branch points. *Macromolecules* 1986;19:2524-2532.
- [226] McLeish T, Milner S. Entangled Dynamics and Melt Flow of Branched Polymers. In: Roovers J, éditeur. *Branched Polymers II*, vol. 143, Springer Berlin / Heidelberg; 1999, p. 195-256.
- [227] Ye X, Sridhar T. Shear and Extensional Properties of Three-Arm Polystyrene Solutions. *Macromolecules* 2001;34:8270-8277.
- [228] Fetters LJ, Kiss AD, Pearson DS, Quack GF, Vitus FJ. Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules* 1993;26:647-654.
- [229] Klein J. Dynamics of entangled linear, branched, and cyclic polymers. *Macromolecules* 1986;19:105-118.

- [230] Pakula T, Vlassopoulos D, Fytas G, Roovers J. Structure and Dynamics of Melts of Multiarm Polymer Stars. *Macromolecules* 1998;31:8931-8940.
- [231] Gell CB, Graessley WW, Efstratiadis V, Pitsikalis M, Hadjichristidis N. Viscoelasticity and self-diffusion in melts of entangled asymmetric star polymers. *J Polym Sci Pol Phys* 1997;35:1943-1954.
- [232] Dorgan JR, Williams JS, Lewis DN. Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. *J Rheol* 1999;43:1141-1155.
- [233] Roovers J. Melt rheology of H-shaped polystyrenes. *Macromolecules* 1984;17:1196-1200.
- [234] Archer LA, Varshney SK. Synthesis and Relaxation Dynamics of Multiarm Polybutadiene Melts. *Macromolecules* 1998;31:6348-6355.
- [235] Houli S, Iatrou H, Hadjichristidis N, Vlassopoulos D. Synthesis and Viscoelastic Properties of Model Dumbbell Copolymers Consisting of a Polystyrene Connector and Two 32-Arm Star Polybutadienes. *Macromolecules* 2002;35:6592-6597.
- [236] Roovers J, Graessley WW. Melt rheology of some model comb polystyrenes. *Macromolecules* 1981;14:766-773.
- [237] Daniels DR, McLeish TCB, Crosby BJ, Young RN, Fernyhough CM. Molecular Rheology of Comb Polymer Melts. 1. Linear Viscoelastic Response. *Macromolecules* 2001;34:7025-7033.
- [238] Namba S, Tsukahara Y, Kaeriyama K, Okamoto K, Takahashi M. Bulk properties of multibranch polystyrenes from polystyrene macromonomers: rheological behavior I. *Polymer* 2000;41:5165-5171.
- [239] Wang L, Jing X, Cheng H, Hu X, Yang L, Huang Y. Rheology and Crystallization of Long-Chain Branched Poly(l-lactide)s with Controlled Branch Length. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:10731-10741.
- [240] Khalyavina A, Häußler L, Lederer A. Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer* 2012;53:1049-1053.
- [241] Alamo RG, Viers BD, Mandelkern L. Phase structure of random ethylene copolymers: a study of cunit content and molecular weight as independent variables. *Macromolecules* 1993;26:5740-5747.
- [242] Jayakannan M, Ramakrishnan S. Effect of branching on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci* 1999;74:59-66.
- [243] Scarpa A, Guerci A. Various uses of the castor oil plant (*Ricinus communis* L.) a review. *J Ethnopharmacol* 1982;5:117-137.
- [244] Binder R, Applewhite T, Kohler G, Goldblatt L. Chromatographic analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil. *J Am Oil Chem Soc* 1962;39:513-517.

- [245] Mutlu H, Meier MAR. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur J Lipid Sci Tech* 2010;112:10-30.
- [246] Naughton F. Production, chemistry, and commercial applications of various chemicals from castor oil. *J Am Oil Chem Soc* 1974;51:65-71.
- [247] Seniha Güner F, Yağcı Y, Tuncer Erciyes A. Polymers from triglyceride oils. *Prog Polym Sci* 2006;31:633-670.
- [248] Meier MAR, Metzger JO, Schubert US. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem Soc Rev* 2007;36:1788.
- [249] Munari A, Pilati F, Pezzin G. Linear and branched poly(butylene terephthalate): Activation energy for melt flow. *Rheol Acta* 1985;24:534-536.
- [250] Graessley WW. Effect of long branches on the temperature dependence of viscoelastic properties in polymer melts. *Macromolecules* 1982;15:1164-1167.
- [251] Dollase T, Spiess HW, Gottlieb M, Yerushalmi-Rozen R. Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks. *Europhys Lett* 2002;60:390-396.
- [252] Oprea S. Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Castor Oil as Crosslinker. *J Am Oil Chem Soc* 2010;87:313-320.
- [253] Martin A, Richter M. Oligomerization of glycerol – a critical review. *Eur J Lipid Sci Tech* 2011;113:100-17.
- [254] Agarwal G. Glycerol. *Microbial Bioproducts*, vol. 41, Springer Berlin / Heidelberg; 1990, p. 95-128.
- [255] Wang Z, Zhuge J, Fang H, Prior BA. Glycerol production by microbial fermentation: A review. *Biotechnol Adv* 2001;19:201-223.
- [256] Stelmachowski M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: A review. *Ecol Chem Eng S* 2011;18:9-30.
- [257] Vaidya PD, Rodrigues AE. Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A Review. *Chem Eng Technol* 2009;32:1463-9.
- [258] <http://www.supermethanol.eu/> consulté le 11/09/2012
- [259] <http://www.propanergy.eu/cms/> consulté le 11/09/2012
- [260] <http://www.glyfinery.net/> consulté le 11/09/2012
- [261] Wittcoff H, Roach JR, Miller SE. Polyglycerols. II. Syntheses of Diglycerol. *J Am Chem Soc* 1949;71:2666-2668.

- [262] Wittcoff H, Roach JR, Miller SE. Polyglycerols. I. The Identification of Polyglycerol Mixtures by the Procedures of Allylation and Acetonation: Isolation of Pure Diglycerol. *J Am Chem Soc* 1947;69:2655-2657.
- [263] Zhou C-H (Clayton), Beltramini JN, Fan Y-X, Lu GQ (Max). Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chem Soc Rev* 2008;37:527-549.
- [264] Dworak A, Walach W, Trzebicka B. Cationic polymerization of glycidol. Polymer structure and polymerization mechanism. *Macromol Chem Phys* 1995;196:1963-70.
- [265] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mülhaupt R. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules* 1999;32:4240-4246.
- [266] Sunder A, Krämer M, Hanselmann R, Mülhaupt R, Frey H. Molecular Nanocapsules Based on Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerols. *Angew Chem Int Edit* 1999;38:3552-5.
- [267] <http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Polyglycerols/default.aspx> consulté le 14/09/2012
- [268] Goupy J, Creighton L. *Introduction aux plans d'expériences* 3e édition. Dunod
- [269] Castelló M, Dweck J, Aranda D. Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2009;97:627-630.
- [270] Schlemmer D, De Oliveira E, Araújo Sales M. Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007;87:635-638.

ANNEXES

1. DETAIL DES CALCULS DES EQUATIONS CINETIQUES INTEGREES (E.C.I)

1.1. Modèle de l'auto-catalyse par les fonctions acides

La vitesse de consommation des fonctions acides est d'ordre global 3 et est définie par :

$$v_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = k[COOH]^2[OH] \quad (54)$$

A $t = 0$, le rapport r est défini par $r = [COOH]_0/[OH]_0$ et à un temps t la concentration en fonctions hydroxyles est définie par :

$$[OH] = [COOH] + (1-r)[OH]_m \quad (55)$$

où $[OH]_m$ est la concentration initiale en fonctions hydroxyles calculée avec la masse réduite m du milieu réactionnel, c'est-à-dire après l'élimination de l'eau formée.

Par substitution de l'équation (55) dans l'équation (54), on a :

$$\int_{[COOH]_0}^{[COOH]} \frac{d[COOH]}{[COOH]^2([COOH] + (1-r)[OH]_m)} = -k \int_{t_0}^t dt \quad (56)$$

L'intégration de l'équation (56) est effectuée à partir de la méthode des fractions partielles pour obtenir l'E.C.I Y_I :

$$Y_I = A \left(\frac{1}{[COOH]} - \frac{1}{[COOH]_0} \right) + \ln \frac{[COOH]([COOH]_0 + A)}{[COOH]_0([COOH] + A)} = A^2 kt \quad (57)$$

où $A = (1-r)[OH]_m$.

1.2. Modèle de la catalyse externe

La vitesse de consommation des fonctions acides est d'ordre global 2 et est définie par :

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k'[COOH][OH] \quad (58)$$

En substituant l'équation (55) dans l'équation (58), on obtient :

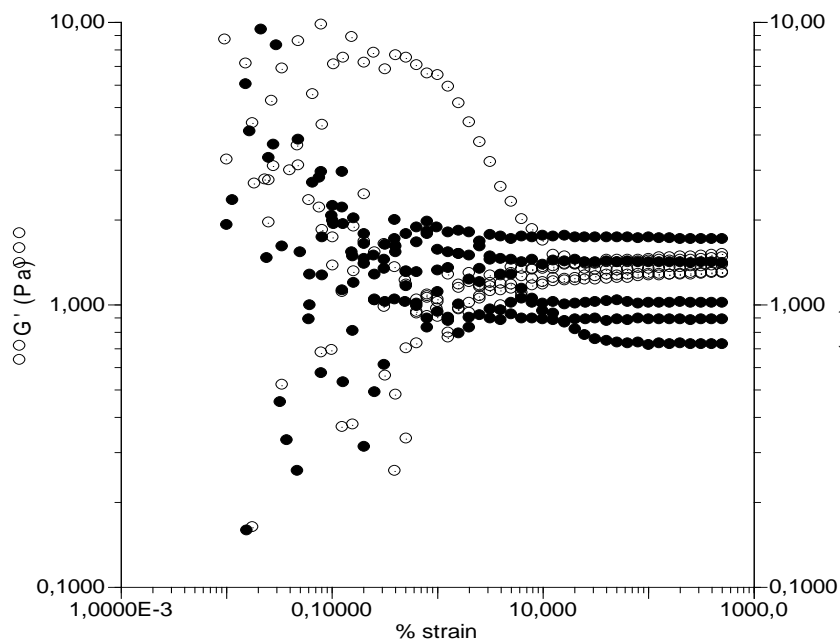
$$\int_{[COOH]_0}^{[COOH]} \frac{d[COOH]}{[COOH]([COOH] + (1-r)[OH]_m)} = k' \int_{t_0}^t dt \quad (59)$$

De la même manière qu'avec l'équation (56), l'intégration de l'équation (59) est effectuée à partir de la méthode des fractions partielles pour obtenir l'E.C.I Y_2 :

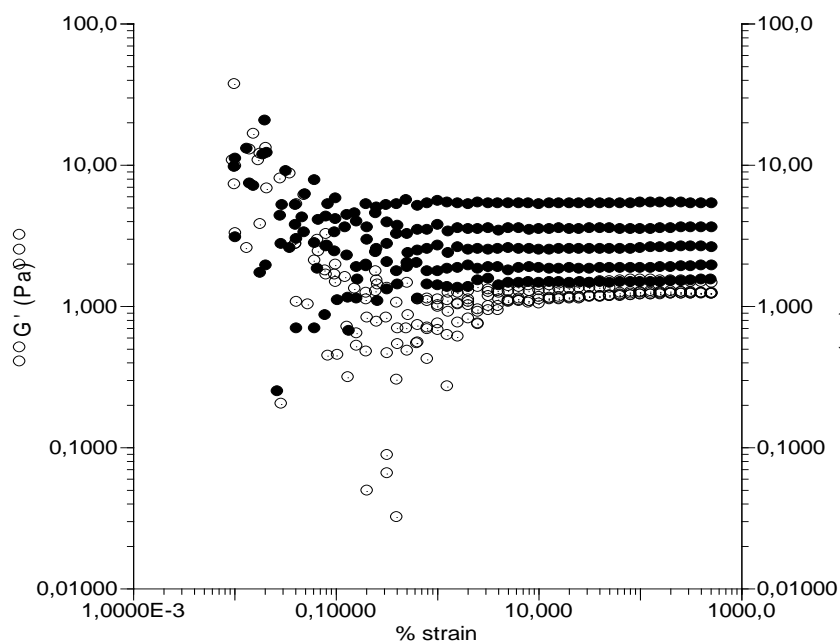
$$Y_2 = \frac{1}{A} \ln \frac{[COOH]_0([COOH]+A)}{[COOH]([COOH]_0+A)} = k't \quad (60)$$

2. COURBES DE BALAYAGE EN DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE PBS LINEAIRES

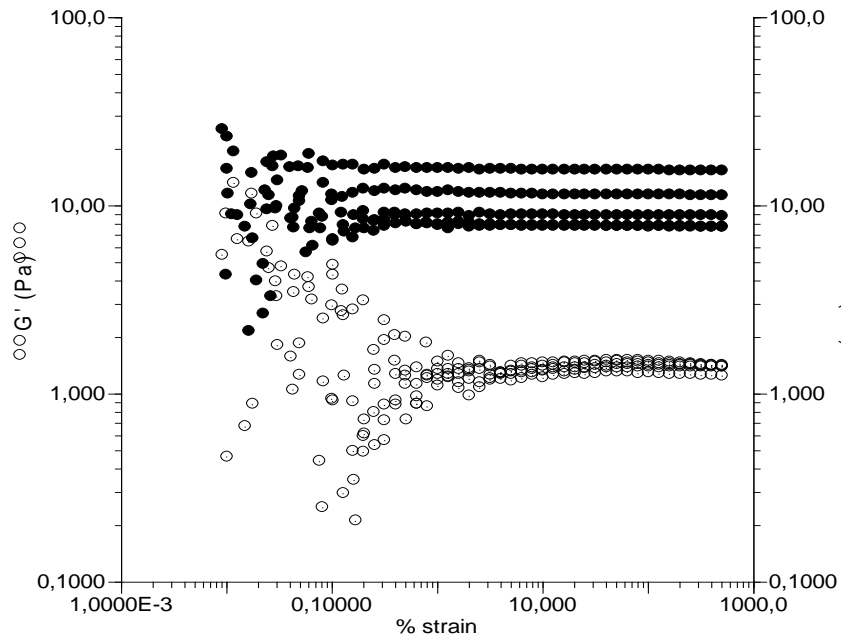
PBSa



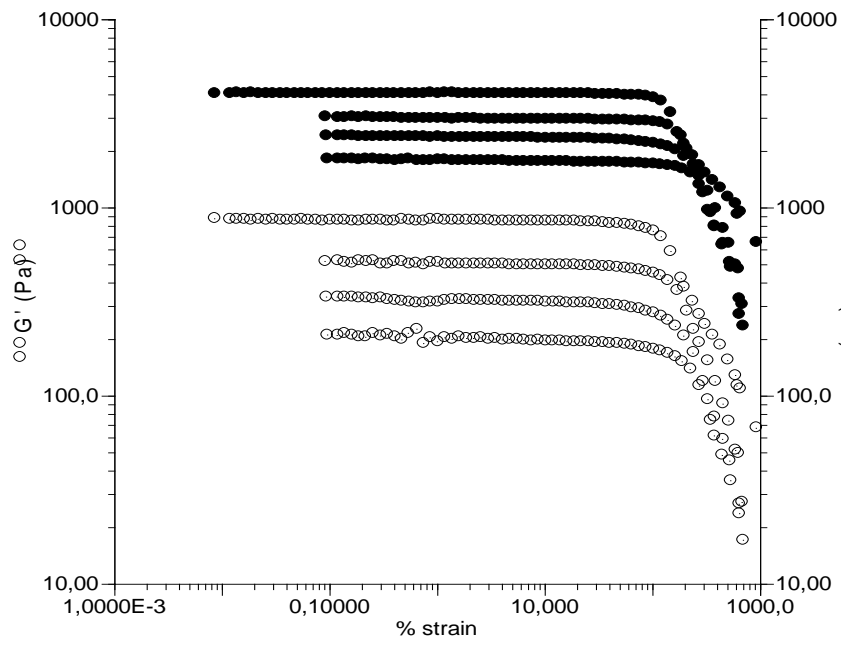
PBSb



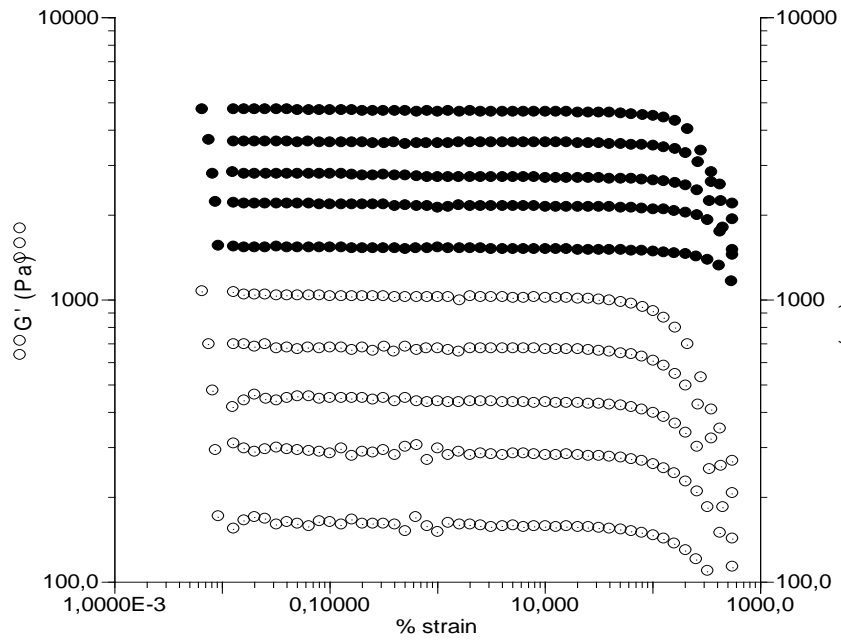
PBSc



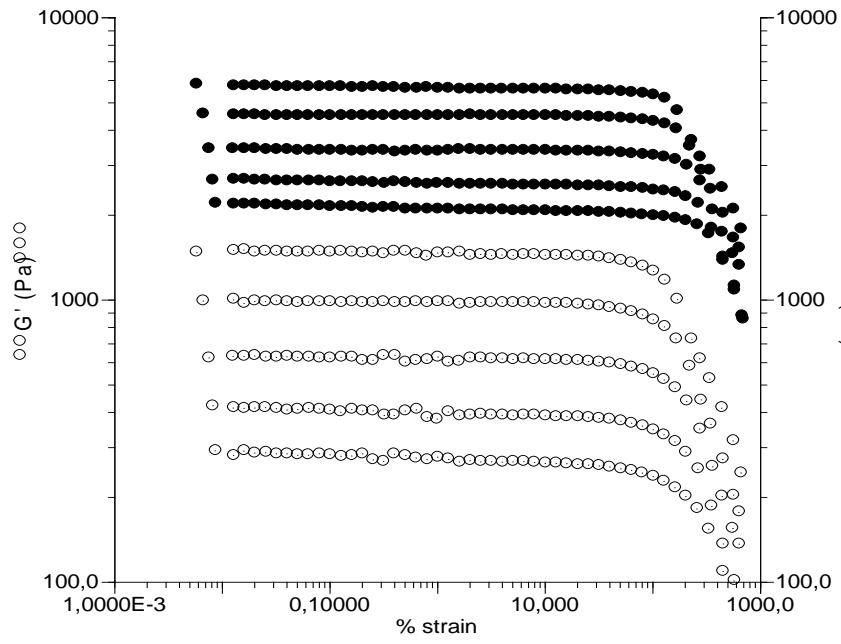
PBSe



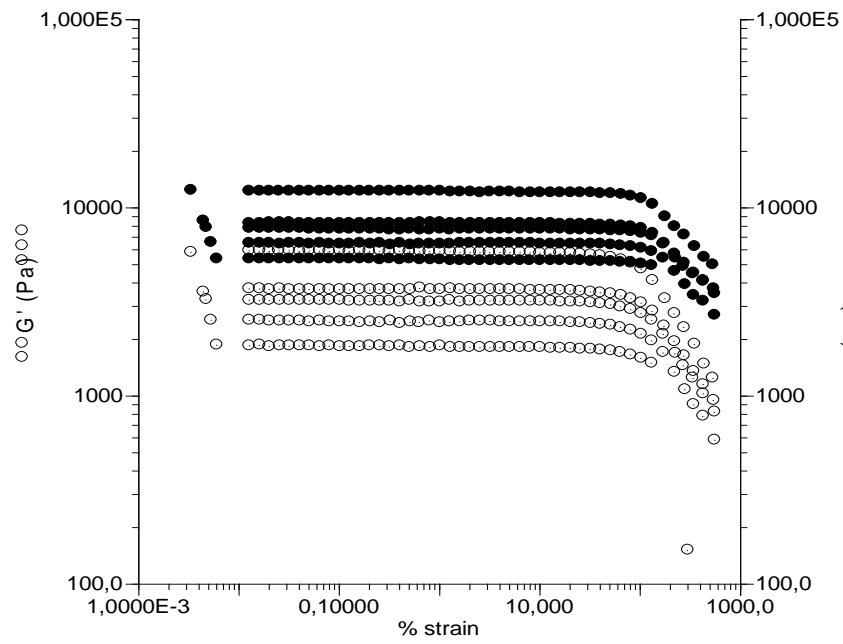
PBSf



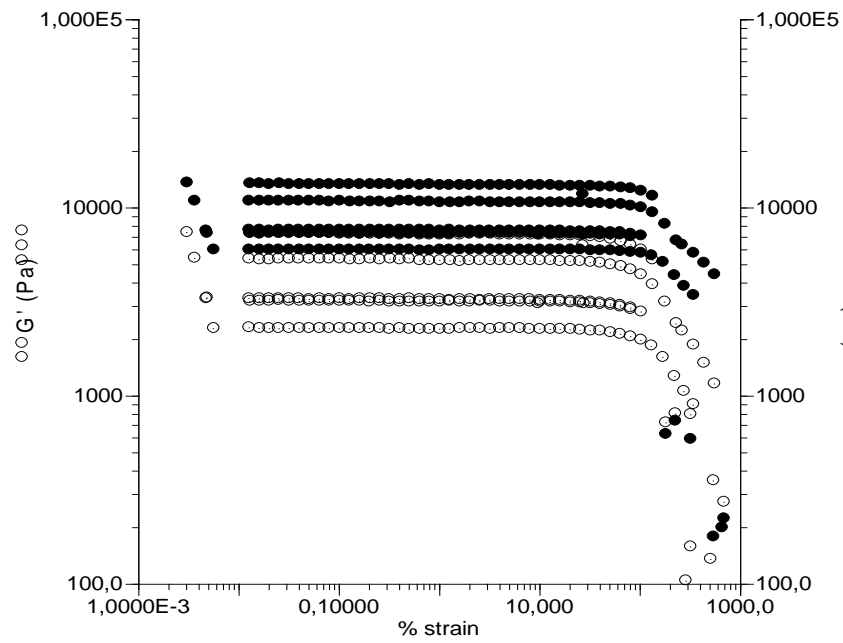
PBSg



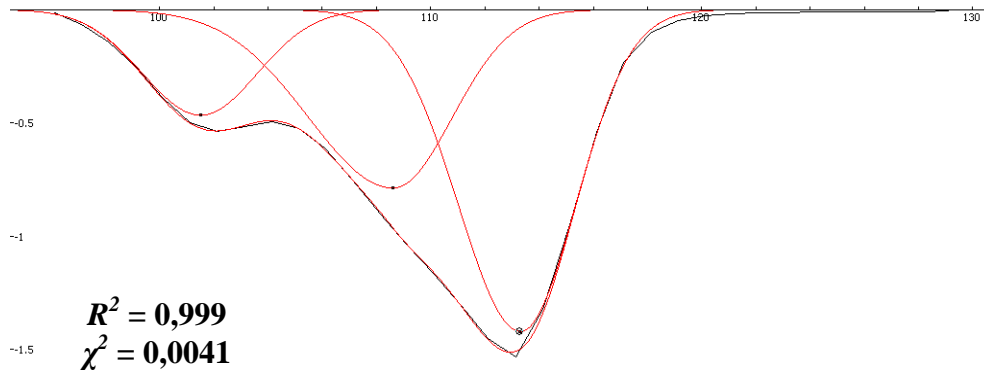
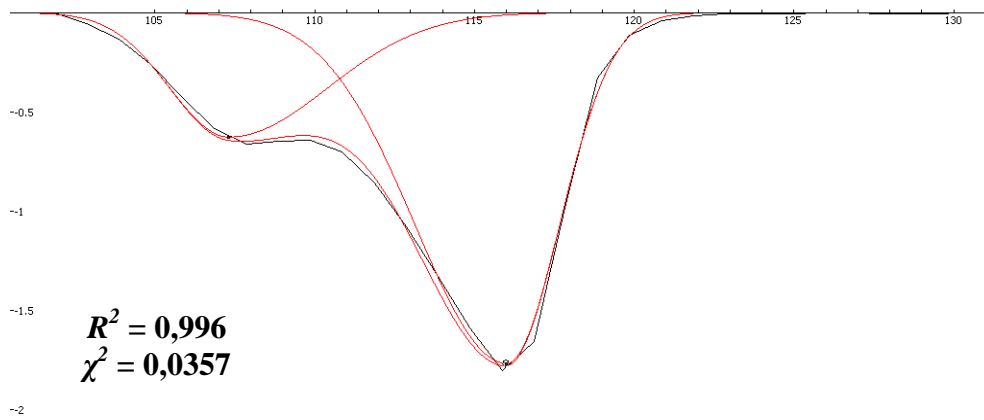
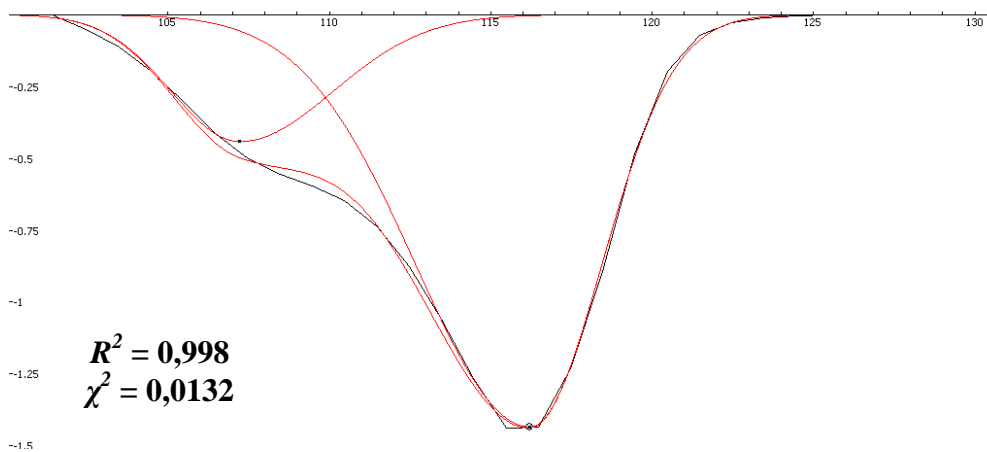
PBSh



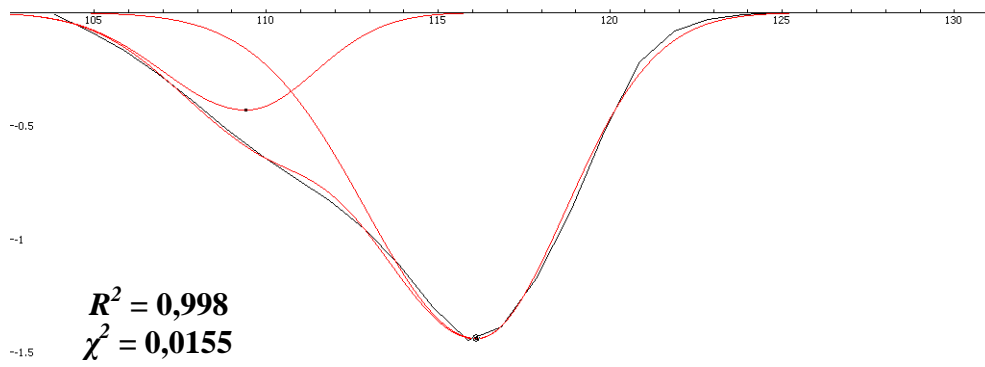
PBSi



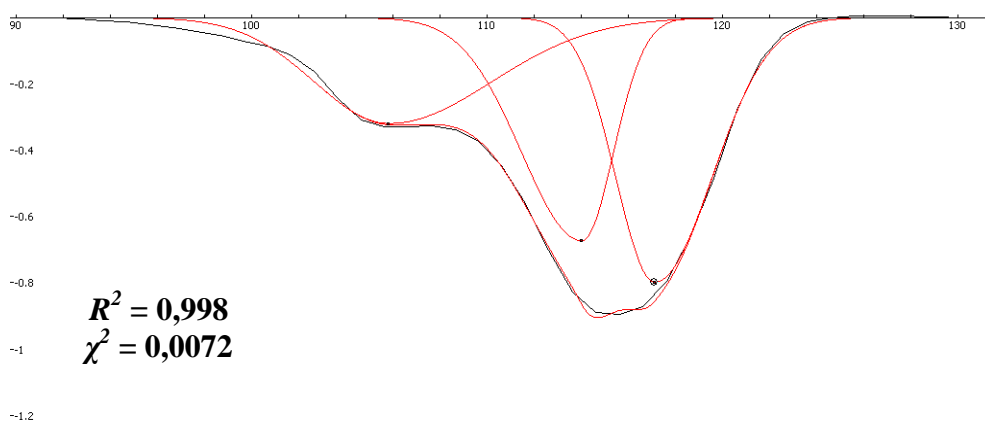
3. AJUSTEMENT NON LINEAIRE DES PICS DE FUSION DU PBS LINEAIRE

PBS2**PBS3****PBS4**

PBS6

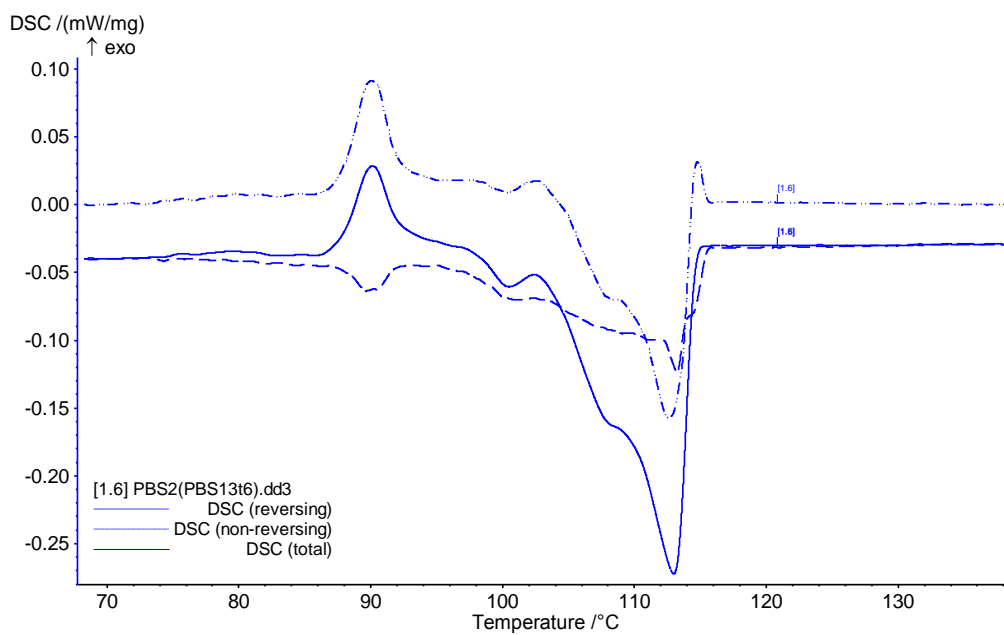


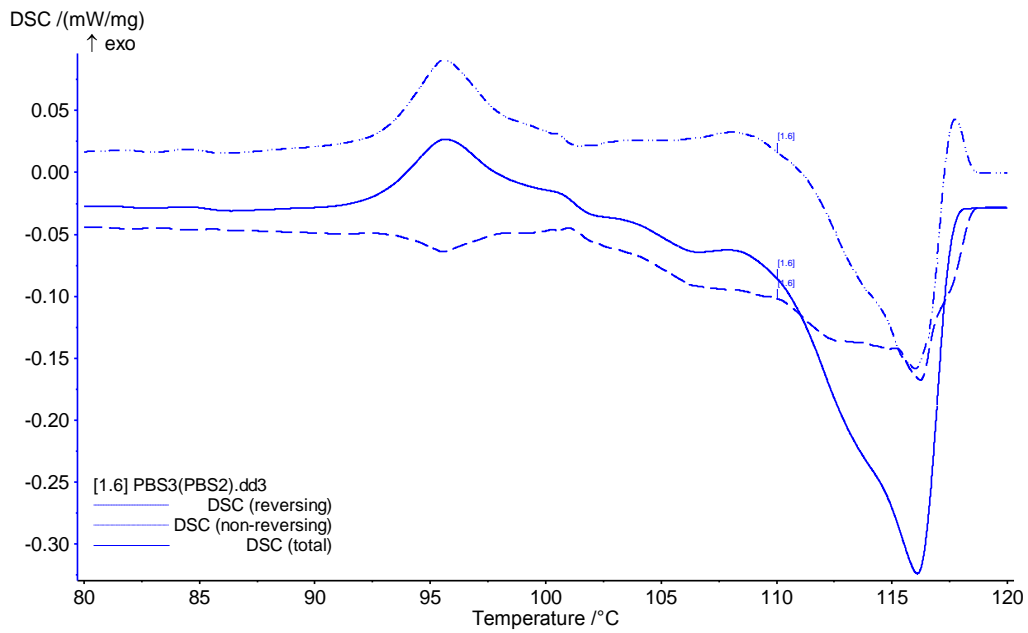
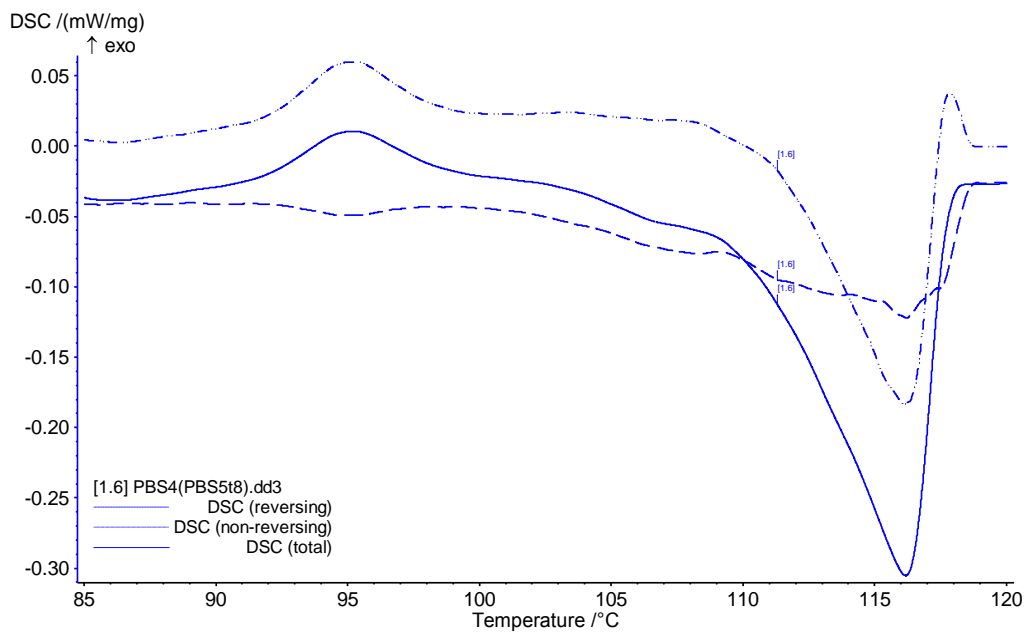
PBS7

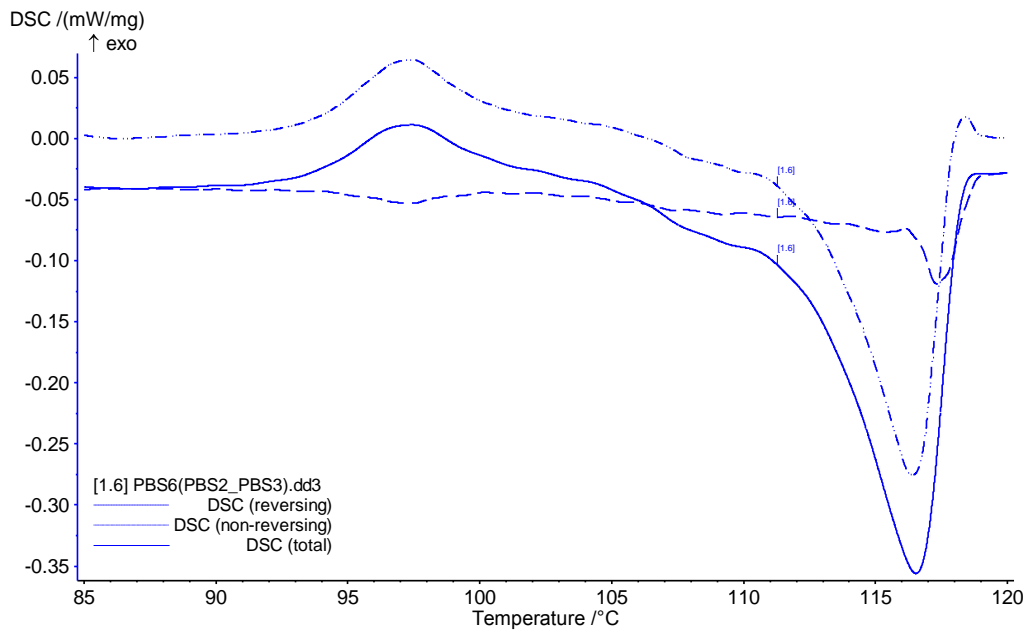
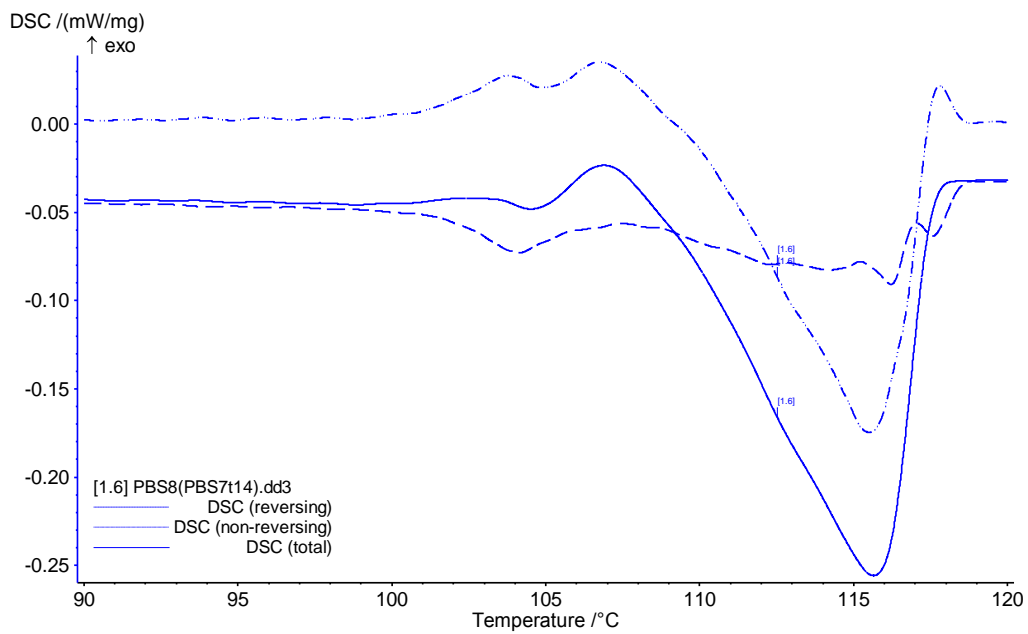


4. THERMOGRAMMES EN MDSC DES PBS LINEAIRES

PBS2



PBS3**PBS4**

PBS6**PBS7**

5. ANALYSE EN SEC-TD DES PBS COUPLES A L'HUILE DE RICIN

- Paramètres de branchement du PHR2,5

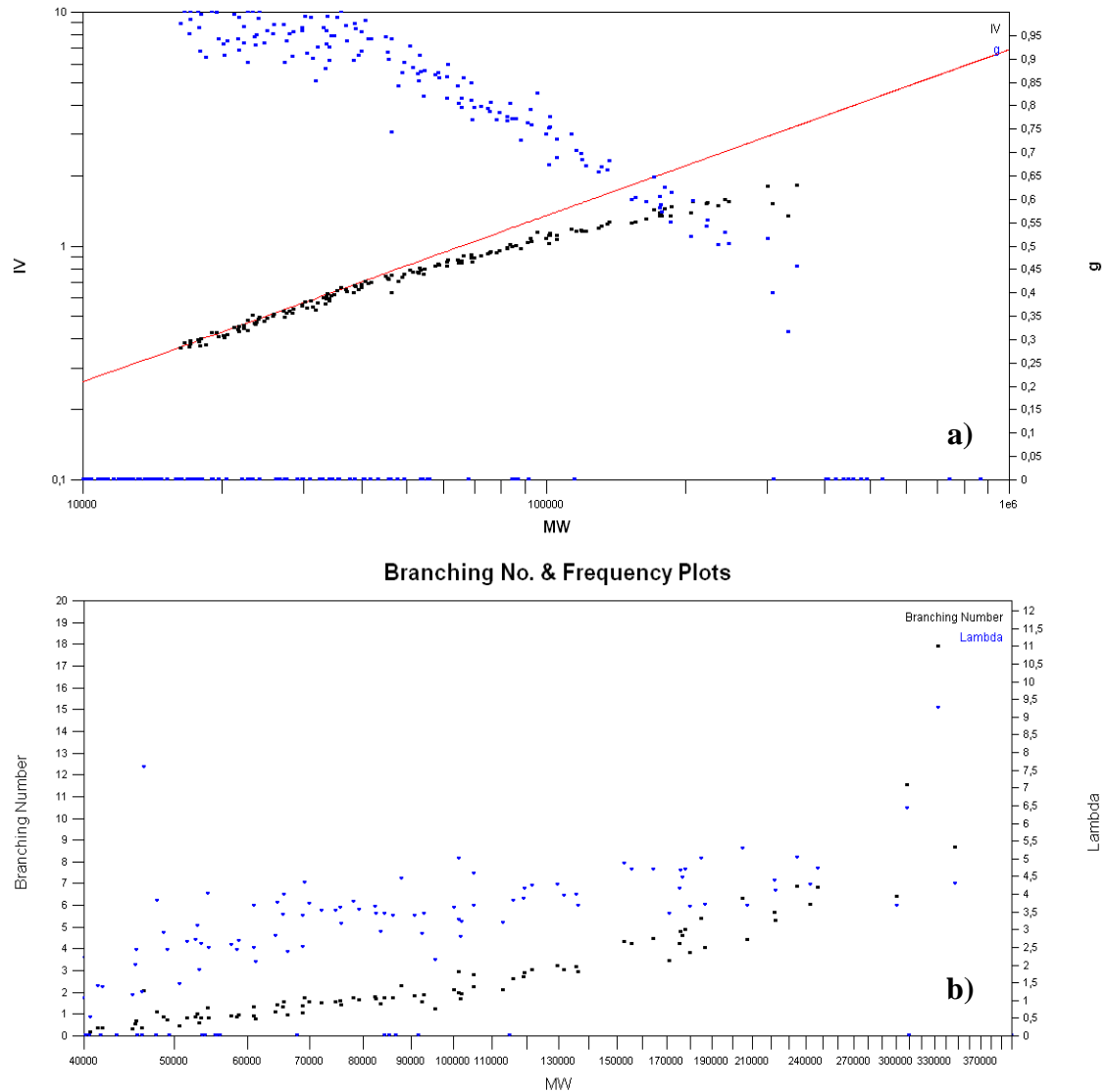


Figure 114 : a) Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{br.}$ (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w . La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{lin.}$ d'après les paramètres de MHS. b) Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w .

- Paramètres de branchement du PHR7,5

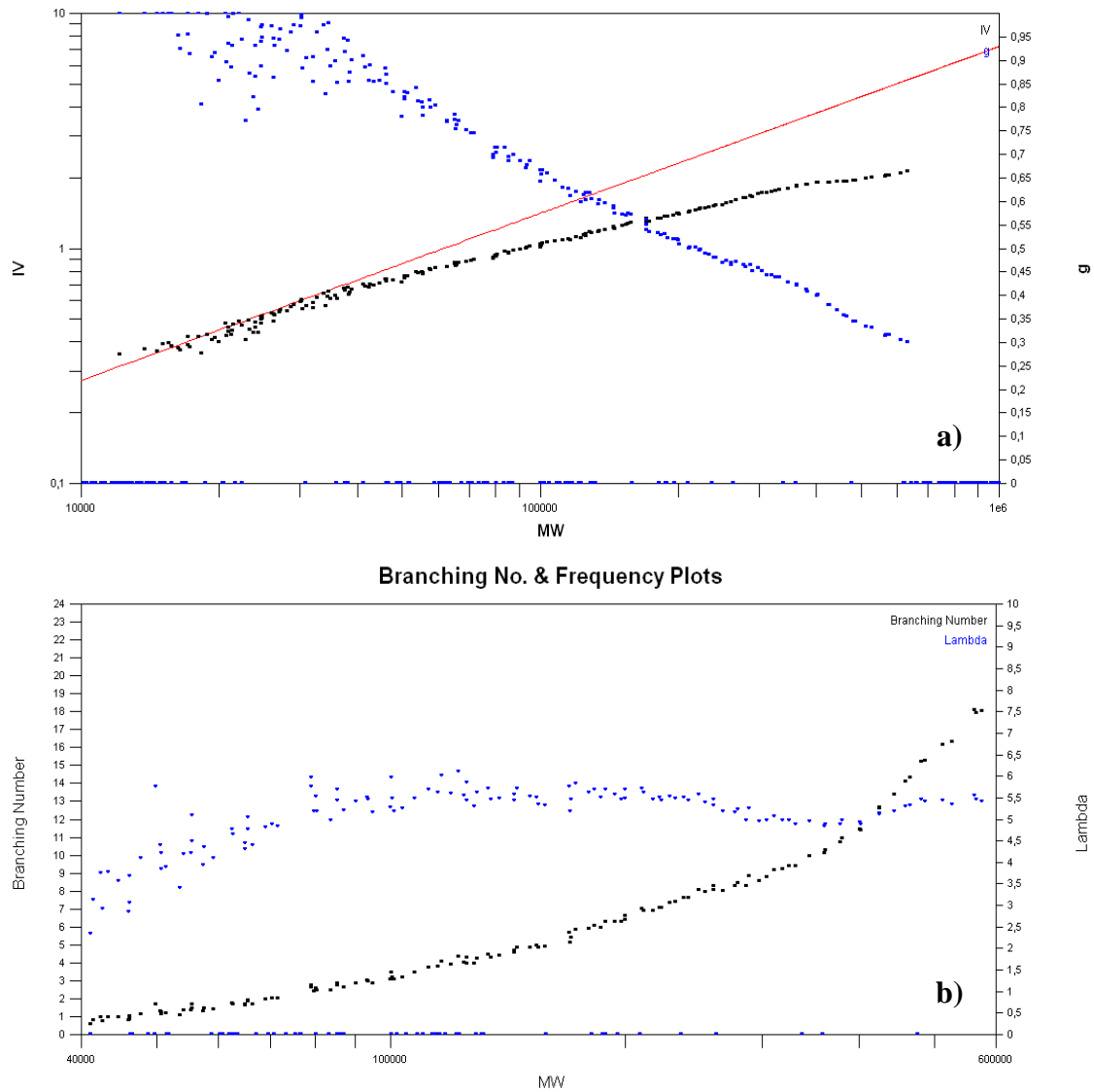


Figure 115 : a) Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]_{br}$. (points noirs) et du facteur de contraction g (points bleus) en fonction de M_w . La ligne rouge représente l'évolution de la viscosité $[\eta]_{lin}$. d'après les paramètres de MHS. b) Nombre de branches B_w (points noirs) et fréquence de branchement λ (points bleus) en fonction de M_w .

RESUME

Le poly(butylène succinate) (PBS) est un polyester aliphatique biodégradable dont les propriétés en font un bon candidat pour le remplacement des polyoléfines. De plus, ses deux monomères, l'acide succinique et le butane-1,4-diol, peuvent être issus de la biomasse via un procédé de fermentation de sucres. L'étude réalisée ici a été séparée en deux grandes parties : le PBS linéaire d'une part et le PBS branché d'autre part. La première partie montre que la cinétique de synthèse du PBS suit bien le modèle d'estérification établi par Flory. Par la suite, l'étude des propriétés physico-chimiques du PBS a permis de remonter à des paramètres comme la masse molaire critique d'enchevêtrement, le module du plateau caoutchoutique, l'énergie d'activation du PBS fondu ou encore les paramètres de l'équation Mark-Houwink-Sakurada. Une étude sur ses propriétés thermiques a permis de décrire l'évolution de son comportement en fonction de sa masse molaire. Enfin, le profil d'énergie potentielle de l'estérification entre l'acide succinique et le butane-1,4-diol a été tracé en utilisant un outil de chimie quantique. La seconde partie traite de l'étude de PBS branchés obtenus en employant des agents de branchement (polyols) pouvant être issus de la biomasse comme l'huile de ricin, le glycérol et le polyglycérol. La stratégie adoptée a été le couplage entre un oligomère PBS fonctionnalisé acide carboxylique et les agents de branchement. L'étude en présence d'huile de ricin a mis en avant les relations entre la structure, déterminée en SEC-Triple Détection, et les propriétés physico-chimiques du PBS branché. L'optimisation de la synthèse en présence de glycérol ou de polyglycérol a été abordée à partir de la méthode des plans d'expériences. Comparé à la méthode « un facteur à la fois », des résultats prometteurs et semblables à ce qui est rapporté dans la littérature ont été obtenus pour l'étude du PBS branché en présence de glycérol.

ABSTRACT

Poly(butylene succinate) (PBS) is a biodegradable aliphatic polyester whose properties make it a promising polymer for the replacement of polyolefins. Moreover, its two monomers, succinic acid and 1,4-butanediol, can be produced via a fermentation process of sugars. This study has been separated into two great parts: linear PBS on the one hand and branched PBS on the other hand. In the first part, kinetics of the PBS synthesis showed a good agreement with the esterification model of Flory. We determined some fundamental parameters of PBS like critical molecular weight of entanglement, the rubbery plateau modulus, the energy of activation of melt PBS and parameters of the Mark-Houwink-Sakurada relationship. We have also realized a study on the influence of the molecular weight on the thermal properties of PBS. Finally, we constructed the potential energy profile of the esterification between succinic acid and 1,4-butanediol through a quantum chemistry study. The second part dealt with the study of branched PBS in the presence of biosourced polyols like castor oil, glycerol and polyglycerol. These syntheses were realized between an acid-functionalized PBS oligomer and the branching agents. We put forward the relationships between the structure, determined by SEC-Triple Detection, and the physicochemical properties of branched PBS in presence of castor oil. Syntheses of branched PBS in presence of glycerol or polyglycerol were optimized with design of experiments technique. Promising and similar results from the literature were obtained in the case of branched PBS in presence of glycerol compared to the method of "one parameter at a time".