



Le PBS, un matériau versatile adapté aux différents procédés de transformation

Laurent BELARD,
Responsable Recherche et Développement, **Natureplast**



AN **FP7** PROGRAM ON ACTIVE, INTELLIGENT AND SUSTAINABLE FOOD PACKAGING USING POLYBUTYLENESUCCINATE

Sommaire



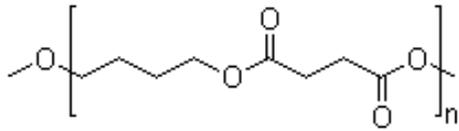
Introduction

La processabilité du PBS et de ses dérivés

Les mélanges à base de PBS

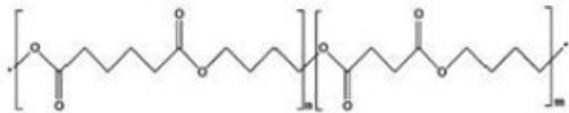
Conclusion

Introduction



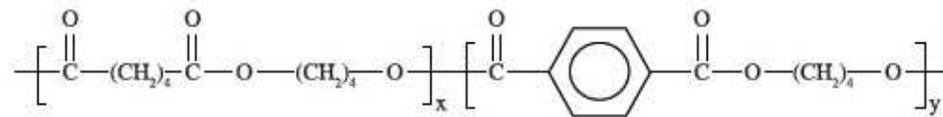
Le PBS est un polymère présentant des propriétés mécaniques intermédiaires entre le PE et le PP.

Un certain nombre de dérivés du PBS sont également disponibles:



PBSA

PBAT

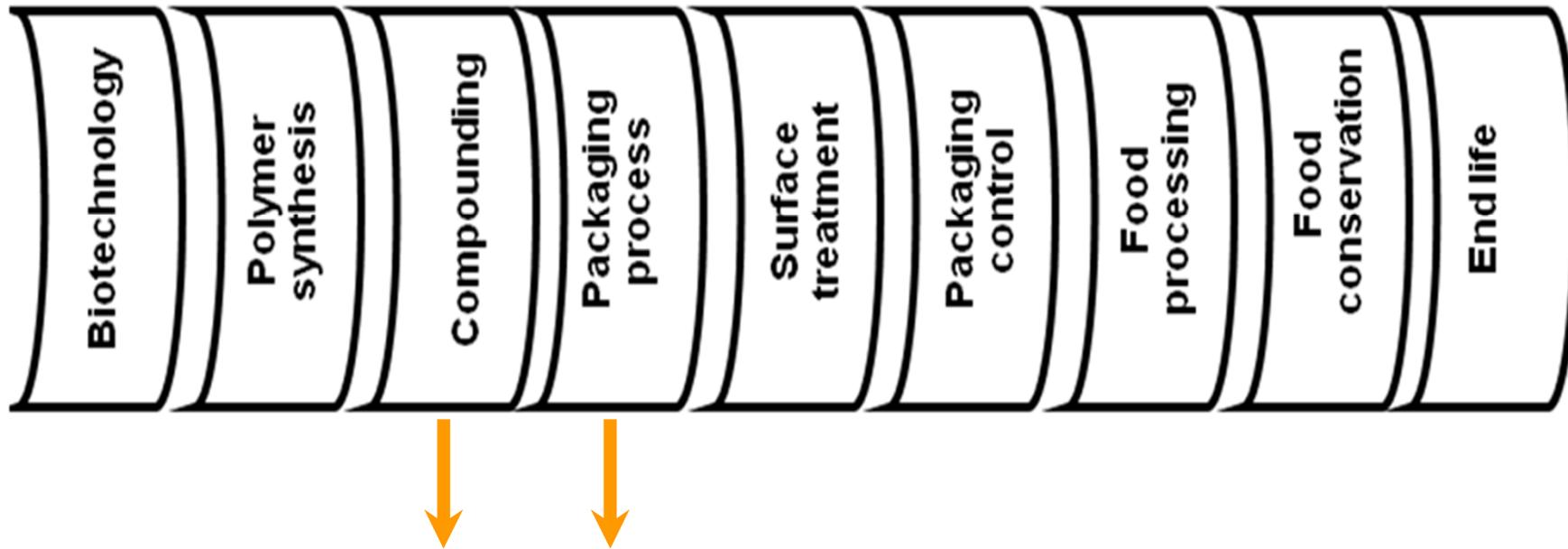


Introduction

Mais il n'y a que peu de références commerciales disponibles (extrait du benchmark)

Reference	Chemical composition	MFR (g/10min)	Melting point (° C)	Tc (° C)	Tg (° C)	Flexural modulus (MPa)	Flexural strength (MPa)	Elasticity modulus (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Ultimate elongation (%)
IC6	PBAT	3 (190° C-2,16kg)	-						MD/TD = >350 / >400	MD /TD = >620 / >430
M1	PBS	4,5 (190° C-2,16kg)	115			650	40		30	160
M3	PBSA	4,5 (190° C-2,16kg)	88			270	19	205/265	50/40	770/850
M7	PBS + mineral filler	3 (190° C-2,16kg)	115			2300	50		250	5
M8/PBI001/PBE003	PBS	4,5 (190° C-2,16kg)	115			650	40		50/30	330/100
M10/PBE001	PBSA	4,5 (190° C-2,16kg)	88			270	19	205/265	50/40	770/850
M14/PBI004/PBE004	PBS + mineral filler	3 (190° C-2,16kg)	115			2300	50		250	5
M15	PBS	30 (190° C-2,16kg)	115			650			50/30	330/100
S1	PBS	1,5 (190° C-2,16 kg)	114~115	75	-32	660			57	700
S2	PBS	25 (190° C-2,16 kg)	114~115	76	-32	640			21	320
S3	PBS	4,5 (190° C-2,16kg)	114~115	88	-32	690			35	50
S4	PBSA	1,4 (190° C-2,16 kg)	93~95	50	-45	320			47	900
S5	PBSA	25 (190° C-2,16 kg)	93~95	53	-45	340			34	400

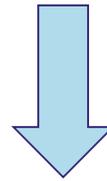
Introduction



En testant la processabilité sur différents procédés, et en modifiant les propriétés du PBS

La processabilité du PBS et de ses dérivés

Propriétés en transformation de ces différents matériaux?



Sélection de matières commerciales pures pour test de processabilité :

- Trois références de PBS (deux grades extrusion, un grade injection)
- Un grade chargé de PBS
- Un grade de PBSA
- Un grade de PBAT



Sur différents procédés:

- Extrusion gonflage
- Extrusion de feuilles
- Thermoformage
- Injection



L'extrusion gonflage

Référence	Processabilité	Remarques
PBS (injection/extrusion)	0	Difficulté à stabiliser la bulle
PBSA	+	
PBS chargé	-	Faible cohésion
PBAT	++	



L'extrusion de plaques

Référence	Processabilité	Remarques
PBS (extrusion grade 1)	+	
PBS (extrusion grade 2)	+	
PBS (injection)	+	
PBSA	0-	Colle aux calandres
PBS chargé	0	Cristallisation rapide
PBAT	0-	Colle aux calandres



Le thermoformage

Référence	Processabilité	Remarques
PBS (extrusion grade 1)	+	
PBS (extrusion grade 2)	+	
PBS (injection)	0	Plage de processabilité réduite, liée à la fluidité
PBSA	-	Trop souple
PBS chargé	++	Rigidité et cristallisation rapide
PBAT	-	Trop souple



L'injection

Référence	Processabilité	Remarques
PBS (extrusion grade 1)	+	Cycle d'injection long (cinétique de cristallisation)
PBS (extrusion grade 2)	0-	Cycle d'injection long (cinétique de cristallisation)
PBS (injection)	++	Meilleure cinétique de cristallisation
PBSA	-	Colle au moule, long temps de cycle
PBS chargé	++	
PBAT	-	Colle au moule, long temps de cycle



En résumé

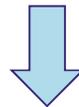
PBS (caractéristiques et processabilité)	Par rapport au PBAT	Par rapport au PBSA	Par rapport à d'autres biopolyesters (PLA)	Par rapport au PP
Développement commercial	Très faible	Equivalent	Très faible	Extrêmement faible
Température de travail maximum	Plus basse	Plus haute	Plus haute	Bien plus basse
Rigidité	Plus haute	Plus haute	Bien plus faible	Plus faible
Cinétique de cristallisation	Plus rapide	Plus rapide	Bien plus rapide	Plus faible
Collage aux équipements	Bien plus faible	Bien plus faible	Plus faible	Plus fort
Cohésion à l'état fondu	Moins bonne	Moins bonne	Meilleure	Moins bonne

En résumé

Processabilité correcte, à des températures plus faibles que celles généralement utilisées pour les polymères de l'emballage, et par rapport à d'autres bioplastiques.

Mais certains points demandent à être améliorés:

- En injection: une plus grande vitesse de cristallisation serait un atout, pour diminuer les temps de cycle
- En thermoformage: un module plus important et une meilleure tenue à chaud seraient souhaitables
- En extrusion gonflage: la stabilité de la bulle durant le procédé est à améliorer



Modifier légèrement le PBS pour améliorer la processabilité, mais sans changer drastiquement les propriétés ni l'alimentarité!

Stratégies de modification

Mélange avec d'autres polymères:

- PLA
- PHA
- PBSA
- PBAT
- Élastomère
- Amidon thermoplastique

Additivation:

- Talc
- Plastifiant

Modification structurelle:
utilisation d'un additif fonctionnel
pour synthétiser un PBS branché

Stratégies de modification

L'ensemble des mélanges est réalisé sur une extrudeuse bi-vis



Mélangé avec	Température	Remarques
PLA	160-170° C	Difficultés à stabiliser et à mélanger de manière homogène
PHA	130-150° C	Granulation délicate
PBSA	130-150° C	Granulation délicate
PBAT	130-150° C	Granulation délicate
Elastomère	130-150° C	Granulation délicate
TPS	140-150° C	
Talc	140-150° C	
Plastifiant	160-170° C	
Additif fonctionnel	160-170° C 180-200° C	Temps de séjour de 2 à 4 minutes

Mélange avec PLA

Objectifs:

- Augmenter la rigidité pour faciliter le thermoformage
- Modifier la rhéologie (diminuer la viscosité) pour faciliter l'injection

Principaux résultats:

- Mélanges difficiles à produire par extrusion (à partir de 15% de PLA)!
- Augmentation des températures de process (+20° C environ)
- Faible cohésion du blend, lié à l'incompatibilité entre les composants
- Le taux de PLA doit être inférieur à 15% pour atteindre les objectifs

Mélange avec PBSA, PBAT, PHA et élastomère

Objectifs:

- Assouplir le matériau pour les applications films
- Améliorer la processabilité en extrusion gonflage
- Avantage du PHA: origine naturelle

Principaux résultats:

- Sensible amélioration de la souplesse du PBS
- La processabilité en extrusion gonflage est améliorée avec le PBSA et le PBAT
- Aucune amélioration en extrusion gonflage n'est constatée pour l'élastomère et le PHA

Mélange avec TPS

Objectifs:

- Augmenter la rigidité
- Améliorer les propriétés barrières à l'oxygène
- Améliorer la cinétique de cristallisation

Principaux résultats:

- Amélioration de la processabilité en extrusion plaques
- Amélioration de la cinétique de cristallisation (diminution du temps de cycle en injection)
- Pas de changement en thermoformage
- Pas d'amélioration en extrusion gonflage

Mélange avec talc

Objectifs:

- Augmenter la rigidité
- Améliorer les propriétés barrières
- Améliorer la cinétique de cristallisation pour l'injection

Principaux résultats:

- Amélioration de la processabilité en extrusion plaques
- Amélioration de la cinétique de cristallisation (diminution du temps de cycle en injection)
- Impact mécanique sur le comportement à rupture non négligeable

Mélange avec plastifiant (ester d'acide naturel)

Objectifs:

- Diminuer la viscosité à l'état fondu pour améliorer les opérations d'injection et d'extrusion gonflage

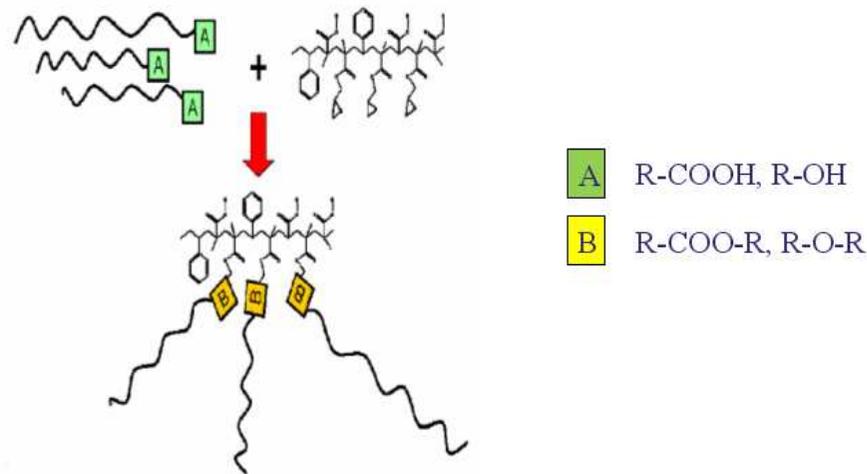
Principaux résultats:

- Aucun changement (taux de plastifiant limité pour les applications alimentaires, et pas de changement rhéologique aux taux testés)

Mélange avec additif fonctionnel

Objectifs:

- Modifier la structure aliphatique du PBS en une structure branchée pour améliorer la processabilité en extrusion gonflage (organisation en deux dimensions, et cinétique de cristallisation améliorée)



Principaux résultats:

- Réactivité partielle au cours de l'extrusion réactive, meilleure à 200° C
- Difficulté à contrôler la réaction en fonction de la matrice (protection des fins de chaînes)
- Impossibilité à transformer en cas de réaction trop importante (réticulation)

Quelques propriétés

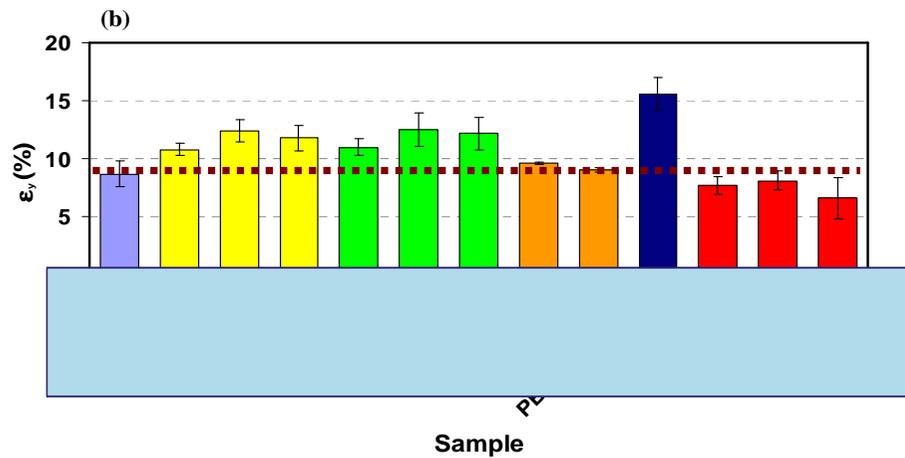
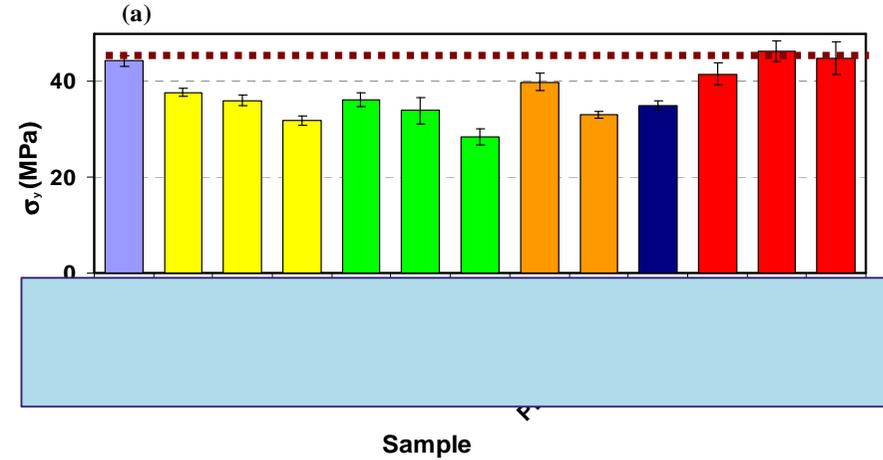
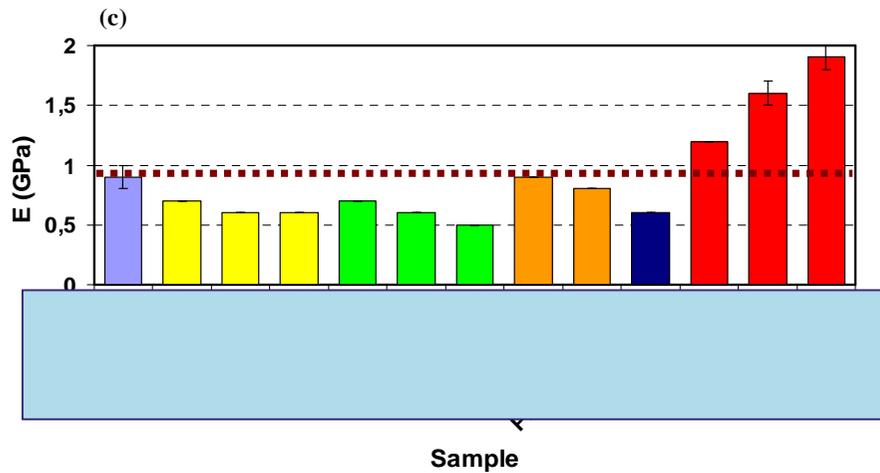
	c	T _{m1}	T _{m2}	T _{m3}	T _g
	(%)	(° C)	(° C)	(° C)	(° C)
	53.8	106.8 ±0.1	115.0 ±0.1	-	-
	51.9	103.8 ±1.5	114.8 ±0.2	-	-
	53.1	103.8 ±0.1	114.3 ±0.2	-	-
	55.0	102.9 ±0.0	113.8 ±0.2	-	-
	48.5	106.2 ±0.1	114.6 ±0.2	-	-
	52.7	107.1 ±0.2	115.3 ±0.2	-	-
	53.6	105.9 ±0.3	114.5 ±0.1	-	-
	54.6	105.9 ±0.2	114.7 ±0.4	-	-
	55.1	105.9 ±0.5	114.6 ±0.2	-	-
	56.6	105.9 ±0.2	113.6 ±0.2	-	-
	52.5	105.3 ±0.2	115.0 ±0.4	164.4 ±0.2	-
	48.7	105.1 ±0.2	114.9 ±0.5	165.0 ±0.2	57.0 ±0.9
	44.3	105.1 ±0.2	114.2 ±0.1	165.2 ±0.2	56.9 ±0.2

Peu de variations en ce qui concerne les propriétés thermiques.

Légère augmentation du taux de cristallinité pour certains mélanges (propriétés barrières?)

Cas du PLA: trois pics de fusion, dont l'un est caractéristique du PLA → incompatibilité des phases cristallines

Quelques propriétés



Variation des propriétés mécaniques selon le composant ajouté (nature et taux)



Possibilité d'adapter les propriétés selon le procédé et l'application finale

CONCLUSIONS

Les grades de PBS existants sont adaptés à différents procédés de mise en œuvre, à l'exception notable de l'extrusion gonflage. Ils se mettent en œuvre à des températures généralement comprises entre 120° C et 160° C.

Extrusion gonflage	Extrusion plaques	Thermoformage	Injection
Mauvaise	Bonne	Dépend des grades	Dépend des grades

Le PBS peut être modifié à l'instar des polymères classiques. Selon la nature et le taux du composé ajouté, on peut l'assouplir (films) ou le rigidifier (barquettes). Certains mélanges sont à conseiller selon le procédé et l'application finale.

Extrusion gonflage	Extrusion plaques	Thermoformage	Injection
PBSA PBAT	Talc	Talc PLA	TPS Talc



SUCCIPACK

AN **FP7** PROGRAM ON ACTIVE, INTELLIGENT AND SUSTAINABLE FOOD PACKAGING USING POLYBUTYLENESUCCINATE