

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **07 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame JOOSTEN Liliana**

Titre de la thèse : « *Mise en oeuvre de mélanges vitrimères-thermoplastiques par extrusion réactive* »



Résumé

Les polymères réticulés sont connus pour leurs performances mécaniques exceptionnelles. Des propriétés telles que la haute résistance, la résistance chimique et la stabilité thermique sont utilisées dans des applications hautes performances, couvrant des secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale, la médecine et l'électronique. Malgré leurs propriétés bénéfiques dérivées de la réticulation chimique des chaînes polymères, ces polymères présentent des défis de recyclabilité importants en raison de leur résistance à la décomposition en morceaux ou monomères plus petits. Les processus nécessaires au recyclage impliquent souvent des processus coûteux et gourmands en énergie ainsi que de grandes quantités de solvants toxiques et d'équipements spécialisés, diminuant ainsi leur viabilité environnementale globale. Face à la demande croissante de matériaux durables et recyclables, deux approches principales ont émergé : 1) des méthodes de recyclage innovantes, telles que l'optimisation de la solvolysse ou de la pyrolyse, la récupération de monomères précieux, et 2) des solutions au niveau des matériaux, comme l'amélioration des matériaux existants ou le développement de nouveaux, y compris les composés biosourcés. Les réseaux covalents adaptables (CAN), et en particulier les vitrimères, constituent une nouvelle catégorie prometteuse de polymères réticulés dotés de liaisons dynamiques qui permettent un remaniement rapide des liaisons, permettant la relaxation des contraintes et le remodelage des matériaux sans dépolymérisation ni perte d'intégrité du réseau. Bien que de nombreuses chimies

et mécanismes réactionnels des vitrimères soient explorés, leur application industrielle reste limitée. Pour permettre la mise à l'échelle de tels matériaux, des considérations d'évolutivité doivent être intégrées dès les premières étapes de la conception du matériau. L'une des grandes limites empêchant la mise en œuvre industrielle des vitrimères est la dépendance du retraitement de la cinétique d'échange. Cela signifie que la cinétique d'échange rapide permet un retraitement rapide des vitrimères à l'aide de techniques telles que l'extrusion et le moulage par injection. Cependant, à température de service, ces matériaux ont tendance à fluer en raison de la dynamique d'échange rapide.

L'objectif de cette thèse est donc de découpler les propriétés d'écoulement à haute température du vitrimer de l'aptitude au traitement, permettant ainsi le traitement dans des dispositifs de traitement des thermoplastiques à haut débit. L'hypothèse sous-jacente est d'appliquer les concepts de traitement réactif de mélanges composés de matrices thermoplastiques et de particules réticulées à la synthèse de vitrimères en utilisant des matières premières peu coûteuses pour garantir l'évolutivité du matériau produit.

Dans le **chapitre 2**, une méthode de synthèse évolutive permettant de créer des mélanges vitrimère-thermoplastique à phases séparées via le mélange réactif d'un système vitrimère époxy-acide largement reconnu à l'intérieur du polypropylène fondu a été conçue (**Figure 1**). Ce chapitre a été publié sous forme d'article dans la revue « Advanced Functional Materials ».

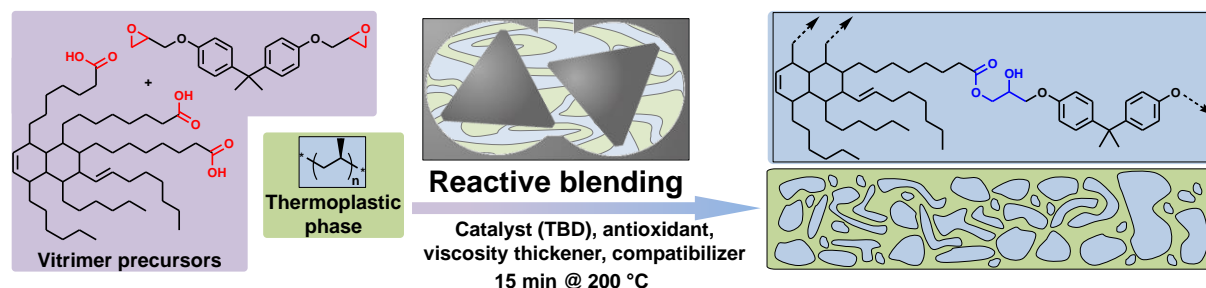


Figure 1. Illustration de la stratégie de mélange réactif entre une phase thermoplastique (PP) et une phase vitrimère époxy-acide, développée au chapitre 2. La formulation est optimisée pour obtenir la morphologie souhaitée en utilisant des additifs dont un épaississant de viscosité (silice) et un agent d'interface compatibilisant (PP-g-MA).

Le comportement mécanique dépend fortement de la morphologie des mélanges, et la formulation a été optimisée à l'aide d'additifs tels qu'un compatibilisant, un modificateur de viscosité et un antioxydant pour obtenir les meilleures performances. Les mélanges résultants démontrent les attributs d'un polymère réticulé, tels que la résistance aux solvants ou la stabilité dimensionnelle à des températures élevées, tout en présentant en même temps une excellente

aptitude au traitement et une excellente recyclabilité par retraitement. Lors du recuit à haute température, une restructuration unique des domaines vitrimères a été observée, conduisant à la formation d'un réseau vitrimère percolé, sans compromettre la transformabilité. Une démonstration unique du découplage de la dynamique d'échange du vitrimer du traitement à cisaillement élevé est fournie, et les performances mécaniques peuvent être ajustées en fonction d'une sélection minutieuse de la formulation, ainsi que de l'historique thermique via le recuit.

Dans le **chapitre 3**, la formulation des mélanges thermoplastiques vitrimères est modifiée et adaptée pour permettre le passage de la synthèse par lots à l'échelle du laboratoire à la production continue au niveau semi-industriel. Dans un premier temps, une extrudeuse avec un rapport L/D de 60 est utilisée et un débit maximum de 3 kg h⁻¹ a été atteint. Les paramètres de traitement sont variés, pour comprendre l'impact du traitement sur la morphologie résultante et donc sur le comportement thermo-mécanique. Les résultats d'analyse montrent une amélioration du comportement par rapport aux mélanges produits à plus petite échelle dans le chapitre 2, comme une augmentation de l'allongement en traction de 130 à 210 %. Globalement, les propriétés clés d'un réseau réticulé (la résistance aux solvants, à la chaleur et l'élasticité sont maintenues) sont conservées grâce à la création d'un réseau de vitrimer percolé, tandis qu'en même temps la transformabilité est comparable à celle d'un thermoplastique, comme démontré par extrusion et moulage par injection.

Lors du développement d'un nouveau matériau, la création d'un système de livraison directe est bénéfique, car elle permet d'utiliser des lignes de production facilement disponibles et d'éviter des investissements coûteux dans de nouveaux équipements, réduisant ainsi la limite de mise en œuvre directe du nouveau matériau sur le marché. Par conséquent, le système vitrimer-thermoplastique développé a été adapté une seconde fois pour se conformer aux exigences d'une extrudeuse conventionnelle largement utilisée par l'industrie à l'échelle pilote (L/D= 44). Deux formulations ont été sélectionnées pour la synthèse, utilisant différents catalyseurs ; le néodécanoate de zinc liquide et le stéarate de zinc solide, et un total d'environ 70 kg de mélange vitrimère-thermoplastique ont été produits. Le comportement thermomécanique des mélanges a été analysé et des résultats comparables aux mélanges rapportés précédemment ont été trouvés. Les mélanges ont été soumis à une étape de composition supplémentaire, utilisant un mélange allongé pour obtenir une morphologie plus fine et adapter les performances mécaniques. L'analyse SEM a révélé une réduction de la taille du domaine vitrimer. Un catalyseur dépendant de la tendance a été observé, où seuls les échantillons catalysés au stéarate de zinc montrent des performances accrues. Ceci s'explique par les changements dans la morphologie des échantillons catalysés par le néodécanoate de zinc, où les domaines vitrimères se présentent sous des formes allongées après la synthèse, et des domaines de type particules courtes plus fines après l'étape de

composition supplémentaire. De plus, l'écoulement des mélanges a été analysé par rhéologie non linéaire. Aucune différence entre les échantillons avec ou sans mélange à l'état fondu. Les mélanges démontrent un comportement fluidifiant par cisaillement et la viscosité est comparable à celle du polypropylène pur, soulignant l'excellente aptitude au traitement.

Les applications potentielles des mélanges vitrimères-thermoplastiques ont été élargies en étudiant l'adéquation du matériau à la fabrication additive, en particulier l'impression 3D par la méthode de dépôt de filaments fondus. Des filaments lisses ont été obtenus à l'aide d'une extrudeuse de filaments conventionnelle et imprimés dans des éprouvettes de traction pour analyser l'adhésion couche à couche dans plusieurs directions. À un angle de dépôt de 45°, le test de traction montre une excellente adhérence, démontrant l'adéquation des mélanges vitrimère-thermoplastique pour la fabrication additive.

Le concept de synthèse présenté de mélanges vitrimères-thermoplastiques est hautement adaptable en termes de formulation. Au **chapitre 4**, une perspective future est présentée, permettant d'élargir la gamme d'applications possibles en adaptant et en modifiant la formulation pour mettre en œuvre un vitrimère élastomère à T_g inférieure. Ainsi, des composés à base de PDMS ont été introduits étape par étape pour remplacer les deux principaux réactifs du vitrimer : l'époxy et l'acide. Le PDMS a été choisi dans un souci d'évolutivité, car il existe une vaste bibliothèque de composés à base de PDMS disponibles avec différentes fonctionnalités exploitables pour les réactions vitrimères. La première étape a consisté à remplacer la DGEBA. Le but étant de maintenir la réaction époxy-acide pour produire un vitrimère bénéficiant de la réaction de transestérification dynamique, le DGEBA a été remplacé par un PDMS fonctionnalisé par des groupes terminaux époxy. Par rapport au système contenant du DGEBA, une diminution de la T_g de 15 à -1 °C a été obtenue et des échantillons présentant une transparence élevée ont été obtenus. Cependant, l'essai de traction a révélé un comportement mécanique relativement médiocre (allongement de 45 % en essai de traction), notamment par rapport à ce que l'on attend des réseaux à base de PDMS. Le Pripol 1025, le monomère contenant les groupes acides, contient une fraction d'environ 20 % de trimères, augmentant ainsi la densité de réticulation du vitrimer. Il est donc souhaitable de remplacer Pripol1025 par un PDMS fonctionnalisé par un acide à longue chaîne, pour avoir un vitrimère entièrement basé sur PDMS, tout en conservant la chimie du vitrimère de transestérification. Ce PDMS fonctionnalisé par un acide à longue chaîne a été synthétisé à partir d'un copolymère PDMS disponible dans le commerce contenant des groupes vinyle pendants, en utilisant la chimie click au thiolène. L'incorporation du PDMS fonctionnalisé par l'acide a conduit à des mélanges plus opaques par rapport aux mélanges Pripol – époxy PDMS vitrimer. La T_g a de nouveau été abaissée à -110 °C. Cependant, les performances mécaniques

étaient là encore plutôt médiocres et il est recommandé d'utiliser des monomères à chaîne plus longue pour favoriser les enchevêtrements physiques.