THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité

CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

présentée par

Nicolas DUFAURE

Sujet

MODIFICATION DE POLYMERES PAR LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE

Thèse soutenue le 13 février 2008 devant le jury composé de :

M. Jean-Marc LEFEBVRE

M. Jean-François TASSIN

M. Laurent BOUTEILLER

M. Manuel HIDALGO

M. Ludwik LEIBLER

M. François TOURNILHAC

Table des Matières

Table des Matières *1*

Notations *5*

Introduction Générale *9*

Chapitre I *13*

Etude Bibliographique *13*

1. Développement de la chimie supramoléculaire par liaisons hydrogène **14**

1.1. Principaux stickers développés 15

1.2. Mise en évidence des liaisons supramoléculaires 21

2. Chaînes polymères unies par des groupes associatifs **26**

2.1. Polymères portant des groupes associatifs pendants 26

2.2. Polymères portant des groupes associatifs en extrémités de chaîne 36

2.3. Utilisation de la chimie supramoléculaire dans des mélanges de polymères 45

3. Position de l'étude **47**

3.1. Synthèse d'UDETA 47

3.2. Greffage d'UDETA 48

3.3. Plan de la thèse 49

4. Références **51**

Chapitre II *55*

Synthèses de Polymères Modifiés par la Chimie Supramoléculaire *55*

1. Synthèse des polymères bruts **56**

1.1. Poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) 56

1.2. Polyamides 56

1.3. Polyesters 58

2. Greffage d'UDETA sur des polymères 61

2.1. Greffage d'UDETA en extrudeuse 61

2.2. Greffage d'UDETA en solution (SMA et PMMA) 62

2.3. Greffage d'UDETA par condensation (polyamides) 63

2.4. Mise en évidence et quantification du greffage 64

3. Greffage après modification d'UDETA 70

3.1. Modification d'UDETA par un diiscocyanate 70

3.2. Greffage de UDETA-HDI en extrudeuse sur un PBT 71

3.3. Greffage de UDETA-HDI sur un polyester amorphe 72

3.4. Efficacité du greffage 73

4. Conclusion 76

5. Références 77

Chapitre III 79

Rhéologie de Polymères Greffés UDETA 79

1. Rheology of PMMA modified by supramolecular chemistry 80

1.1. Abstract 80

1.2. Introduction 80

1.3. Experimental section 84

1.4. Results 90

1.5. Discussion 98

1.6. Conclusion 113

2. Rhéologie de polymères, autres que PMMA, greffés UDETA 115

2.1. Copolymères dont un des monomères comporte le sticker amidoéthyl-imidazolidone 115

2.2. SMA et Lotader greffés par réaction avec UDETA 117

2.3. Polymères porteurs de groupes associatifs en bouts de chaînes 122

3. Conclusion 125

4. Références 127

Chapitre IV *131*

Propriétés à l'Ambiante de Polymères Amorphes Greffés UDETA *131*

1. Modification of the properties of poly(methyl methacrylate) induced by grafting associating groups **132**

1.1. Abstract 132

1.2. Introduction 132

1.3. Experimental section 134

1.4. Results 138

1.5. Discussion 146

1.6. Conclusion 151

2. Copolymères SMA greffés UDETA **152**

2.1. Modification des températures de transition vitreuse 153

2.2. Modification du comportement en flexion 153

2.3. Modification des propriétés de résistance chimique 156

3. Conclusion **157**

4. Références **158**

Chapitre V *161*

Utilisation d'un PMMA Greffé UDETA comme Additif *161*

1. Polymers' properties improvement by using a polymer bearing associating groups as an additive **162**

1.1. Abstract 162

1.2. Introduction 162

1.3. Experimental section 165

1.4. Results 168

1.5. Discussion 178

1.6. Conclusion 184

2. Mélange d'un PVDF avec un PMMA greffé UDETA **185**

2.1. Préparation des mélanges 185

2.2. Mélanges PVDF / PMMA 185

2.3. Modifications induites par l'ajout de PMMA greffé dans du PVDF 187

3. Conclusion **191**

4. Références **192**

Chapitre VI *195*

Systèmes Structurés *195*

1. Modification de polymères semi-cristallins par la chimie supramoléculaire 196

1.1. Influence des stickers sur la cristallinité d'un polyamide 196

1.2. Modification des propriétés macroscopiques 206

2. Mélanges hétérogènes de polymères modifiés par UDETA 221

2.1. Mélanges de poly(méthacrylate de méthyle) greffé UDETA et de polyamide greffé UDETA 221

2.2. Mélanges de polyéthylène greffés UDETA et de poly(méthacrylate de méthyle) greffés UDETA 231

3. Greffage d'UDETA sur un copolymère à blocs 242

3.1. Efficacité du greffage 242

3.2. Modification morphologique de MaM-ABu-MaM 243

3.3. Modification des propriétés mécaniques de MaM-ABu-MaM 243

3.4. Modification de la rhéologie 244

4. Conclusion 247

5. Références 248

Conclusion Générale *250*

Annexes *254*

Annexe 1 : estimation de l'enchaînement des triades dans le PMMA par RMN 255

Annexe 2 : influence de la pureté d'UDETA sur les propriétés du matériau greffé 257

5.2. Comparaison des produits obtenus avec UDETA brut ou pur 257

5.3. Etude de l'effet de DETA sur les propriétés du matériau 258

Annexe 3 : copolymères de méthacrylate de méthyle et MEIO 262

Notations

a	Pas élémentaire de la chaîne primitive
A	Site accepteur de liaison hyrdogène
a_T	Facteur de glissement pour les superpositions temps-température
$A(\bar{\upsilon})$	Aire sous la bande d'absorption de longueur d'onde $\bar{\upsilon}$ (cm^{-1})
b	Longueur de Kuhn
c	Concentration d'unités de répétition dans un milieu
C	Constante
c_1^0, c_2^0	Constantes de l'équation de William, Landel et Ferry
d	Distance entre deux plans cristallins
D	Site donneur de liaison hydrogène
DP	Degré de polymérisation
e	Epaisseur de l'échantillon
E	Energie d'association
E_a	Energie d'activation
E_c	Module de la phase continue
E_d	Module de la phase dispersée
E_m	Module du mélange
E'	Module élastique ou de conservation, en élongation ou flexion
E''	Module visqueux ou de perte, en élongation ou flexion
Ey	Module d'Young
f	Nombre de stickers par chaîne
G(*t*)	Module de relaxation
G'	Module élastique ou de conservation, en cisaillement
G''	Module visqueux ou de perte, en cisaillement
G_N^0	Module au plateau

I	Intensité des pics diffraction de Rayons X
$I_{NHlibre}$	Intensité de la bande d'absorption des groupements NH libres
$I_{NHlié}$	Intensité de la bande d'absorption des groupements NH liés
Ip	Indice de polydispersité (= Mw / Mn)
k	Constante de Boltzmann
K	Constante d'association
l	Nombre de monomères entre deux stickers
l_a	Taille de la zone amorphe entre les lamelles cristallines
l_c	Epaisseur des lamelles cristallines
l_p	Longue période cristalline ($l_c + l_a$)
L	Longueur de l'échantillon
M_c	Masse critique au-delà de laquelle l'effet des enchevêtrements se fait sentir
M_e	Masse moléculaire entre deux enchevêtrements
Mn	Masse moléculaire moyenne en nombre
Mw	Masse moléculaire moyenne en masse
N	Nombre de monomères dans le polymère
p	Fraction de stickers associés
p_{inter}	Fraction de stickers associés dans des liaisons intermoléculaires
R	Constante des gaz parfaits
S	Surface de fracture
r	rayon des gouttelettes dans un mélange de polymères
t	Temps
T	Température
Tc	Température de cristallisation
Tf, Tm	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
Tg_∞	Température de transition vitreuse pour une masse infinie
W	Largeur de l'échantillon
w_i	Fraction massique du compose i
α	Tension interfaciale
ω	Fréquence angulaire

χ_c	Taux de cristallinité
ε	Elongation
ε_b	Elongation à la rupture
ν	Coefficient de poisson
ϕ_i	Fraction volumique de la phase *i*
η_0	Viscosité à taux de cisaillement nul
η^*	Viscosité complexe
$\nu_{C=O}$	Bande de vibration élongationnelle du groupement carbonyle
ρ_a	Densité de la phase amorphe
ρ_c	Densité de la phase cristalline
σ	Contrainte
σ_b	Contrainte à la rupture
τ_b	Temps de vie de l'association d'un sticker
τ_e	Temps caractéristique où les chaînes ressentent l'effet de contraintes du tube
τ_R	Temps de Rouse
τ_{Rep}	Temps de Reptation
ζ	Coefficient de friction
CCl_4	Tétrachlorure de carbone
DETA	Di-éthylène-tri-amine
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Calorimétrie différentiel à balayage
GPC, SEC	Chromatographie par exclusion stérique
IRTF, FTIR	Spectroscopie infrarouge pare transformée de Fourier
MAA	Acide méthacrylique
MMA	Méthacrylate de méthyle
PA	Polyamide
PCL	Polycaprolactone
PBT	Poly(butylène téréphtalate)

PMAB	Poly(méthacrylate de butyle)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RMN, NMR	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire
RPM	Révolutions par minute
PS	Polystyrène
SMA	Copolymère statistique de styrène et d'anhydride maléique
Sticker	Groupe associatif pouvant établir plusieurs liaisons hydrogène
THF	Tetrahydrofurane
UDETA	Sticker 2-aminoethyl-imidazolidone
UPy	Sticker uréido-pyrimidinone

Introduction Générale

Depuis la découverte du celluloïd en 1869, les plastiques n'ont cessé d'occuper une part de plus en plus grande du marché des matériaux. Après avoir servi d'ersatz à l'ivoire, ils ont servi à remplacer le verre, le bois, l'acier et différentes matières textiles. Les polymères possèdent des propriétés mécaniques et chimiques très variées, qui enrichies par des méthodes de mise en œuvre aisées et diverses -moulage, injection, soufflage, extrusion- en font des matériaux de choix dans de très nombreux domaines, allant de l'emballage à l'automobile, en passant par la construction et l'habillement.

Face à cette demande grandissante, l'industrie des thermoplastiques est confrontée à des exigences toujours plus fortes pour améliorer les propriétés des polymères, telles que la résistance mécanique, à la chaleur, aux solvants ou climatique. Ces caractéristiques sont généralement améliorées en augmentant la masse moléculaire ou le degré de branchement des macromolécules. Cependant, ces améliorations ne doivent pas se faire au détriment de la mise en œuvre, qui requiert une fluidité importante et peu d'élasticité à l'état fondu, des polymères de faibles masses sont donc souhaités. Des compromis sont alors nécessaires entre ces différents aspects.

Une solution réside dans le fait que les hautes masses sont préférées quand les polymères sont à l'état solide, typiquement à température ambiante, et les petites masses quand ils sont fondus, soit à hautes températures. Ces deux caractéristiques, qui semblent incompatibles si les liaisons présentes ne sont que des liaisons covalentes, peuvent être réunies grâce à la chimie supramoléculaire, où des groupes associés entre eux par des liaisons thermiquement réversibles sont utilisés. L'utilisation de liaisons hydrogène multiples est tout particulièrement intéressante.

La chimie supramoléculaire peut être utilisée sur de petites molécules, associées entre elles à basses températures elles pourront former un matériau solide. Les liaisons utilisées dans cette chimie étant plus faibles que des liaisons covalentes, le produit final aura difficilement des propriétés comparables à un polymère classique. De plus, un tel système nécessite une concentration importante de groupes associatifs. Une alternative consisterait à associer ces deux composantes : des chaînes de polymères classiques et des liaisons réversibles d'énergie modérée. A basses températures, les chaînes de polymères seraient ainsi liées entre elles par des liaisons physiques, le matériau présenterait alors les propriétés caractéristiques d'un polymère de masse élevée. A hautes températures ces chaînes seraient dissociées, le polymère fondu présenterait une fluidité typique des petites chaînes. Ce phénomène est illustré sur la Figure 1.

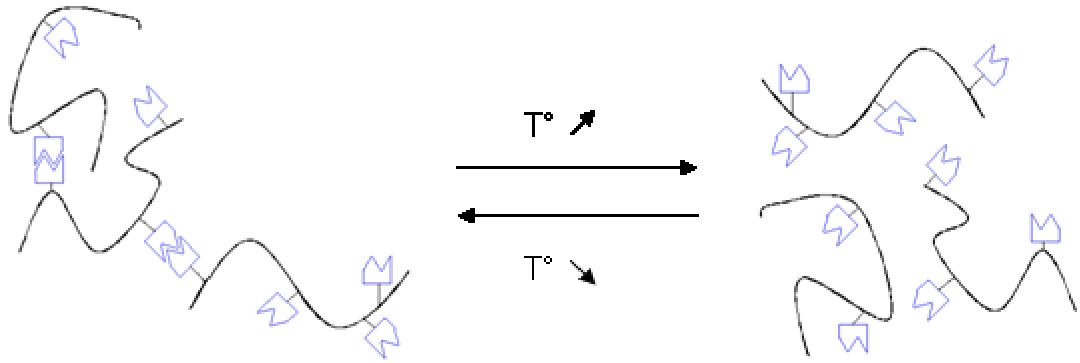


Figure 1 association thermoréversible de polymères par des liaisons physiques

Le degré d'association des chaînes entre elles dépend de nombreux facteurs, en premier lieu du groupe associatif lui-même (appelé « sticker »). De la nature de ce groupe dépend le nombre de liaisons hydrogène qu'il peut établir. La quantité de tels groupes sur les chaînes est aussi déterminante sur la fraction de stickers liés. Enfin, l'association dépend du milieu utilisé, elle sera différente si le matériau est pur ou en solution. La polarité du milieu influence aussi l'énergie d'association, elle peut faciliter l'établissement de liaisons hydrogène, ou au contraire les empêcher.

Lors de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à un sticker, appelé UDETA, basé sur le motif imidazolidone. Ce groupe fonctionnel peut établir deux liaisons hydrogène. Ce sticker présenté sur la Figure 2 possède également une fonction amine, grâce

à laquelle il peut se greffer sur différentes groupes réactifs tels qu'anhydride, acide ou époxy. Lorsqu'après greffage la fonction amine est transformée en amide, elle devient un site promoteur de liaisons hydrogène.

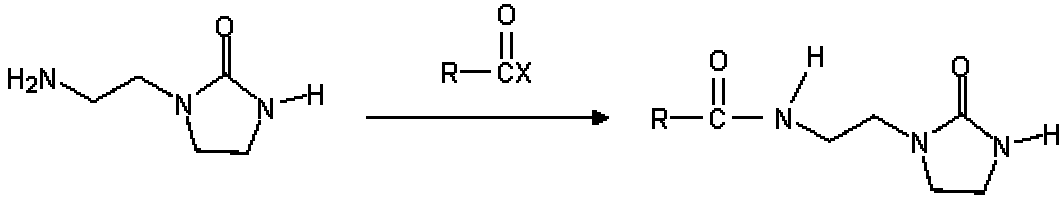


Figure 2 Sticker UDETA avant et après greffage sur un groupe réactif

UDETA est un sticker qui répond bien à un certain nombre d'attentes industrielles. A sa capacité d'établir plusieurs liaisons hydrogène en parallèle, s'ajoute le bénéfice d'une synthèse simple à mettre en œuvre : peu d'étapes sont nécessaires, peu énergivores et les matières premières sont communes. Ce procédé présente également l'avantage de n'utiliser ni produits toxiques ni solvants. Enfin, la modification finale du sticker, à savoir son greffage sur les chaînes de polymères, peut être réalisée simplement soit lors la réaction de polymérisation, soit lors de l'extrusion du polymère. La fabrication du matériau modifié par les groupes associatifs ne nécessite donc pas forcément d'étape supplémentaire.

Le but de cette thèse, réalisée en étroite collaboration avec Arkema, a été d'étudier la modification de polymères par la chimie supramoléculaire. Dans cette optique, le sticker UDETA a été greffé sur différentes familles de polymères. Les propriétés des produits obtenus ont été comparées à celles des produits non modifiés. Nous nous sommes, dans un premier temps, intéressés aux propriétés rhéologiques, en particulier leur dépendance à la température, par le biais de la quantification du taux d'association des stickers. Les polymères modifiés par la chimie supramoléculaire connaissent également des améliorations de leurs propriétés mécaniques à l'état solide, ainsi que de leur résistance au solvant, qui seront ensuite présentées. Une application originale des stickers a été réalisée en utilisant un polymère greffé UDETA comme additif dans des matrices polymères. Le dernier point présenté sera le mélange de différents polymères modifiés, les groupes associatifs modifiant les tensions interfaciales entre les phases.

Chapitre I

Etude Bibliographique

La chimie supramoléculaire suscite un grand intérêt depuis une dizaine d'années, intérêt qui se traduit par de très nombreux travaux sur le sujet. Nous ne présenterons pas une étude exhaustive de ces recherches, mais nous limiterons à celles qui ont mené au développement des premiers polymères modifiés par cette chimie. Nous nous intéresserons en particulier aux systèmes faisant intervenir des liaisons hydrogène. Les systèmes basés sur des liaisons ioniques ou de covalence métallique ne seront pas abordés.

Nous verrons dans un premier temps les premiers travaux menés sur la chimie supramoléculaire, ainsi que les principaux groupes associatifs, ou « stickers » utilisés. Les différents avantages et inconvénients de chacun seront présentés. Puis, l'intérêt de l'ajout de stickers à des molécules étant de modifier fortement les propriétés des matériaux, nous nous intéresserons aux modifications principales qu'ils entraînent. Ces résultats nous permettront d'expliquer le choix du sticker que nous avons utilisé. Nous porterons ensuite une attention plus particulière aux polymères modifiés par la chimie supramoléculaire. Nous décomposerons l'étude en deux parties, dans la première nous nous intéresserons aux polymères portant des stickers le long de la chaîne. Dans la seconde, nous verrons les systèmes où les stickers sont situés en extrémités de chaîne. Avant de terminer en présentant la position de l'étude, nous ferons une brève revue des systèmes composés d'un mélange de polymères supramoléculaires.

1. Développement de la chimie supramoléculaire par liaisons hydrogène

La chimie supramoléculaire, définie par Jean-Marie Lehn comme « la chimie au-delà de la molécule » ([1]), a connu un essor très important depuis une décennie. Les liaisons entre éléments chimiques ne sont plus dues à des liaisons covalentes mais à des liaisons temporaires et réversibles. Le principe de telles liaisons non covalentes a été établi pour la première fois par Fischer en 1894 ([2]) qui a utilisé le concept de système clé-serrure, caractéristique de l'activité enzymatique. La nature des liaisons entrant en jeu dans la chimie supramoléculaire peut être de nature très variable. Les liaisons non covalentes peuvent être dues à des forces de Van der Waals, à des sites de coordination métallique, à des interactions dipolaires ou à des liaisons hydrogène. C'est à ce dernier type de liaison que nous nous intéresserons. L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 8 à 30 kJ/mole, cette valeur est bien moindre que celle rencontrée pour une liaison covalente (345 kJ/mol pour une liaison C-C), mais beaucoup plus élevée que l'énergie de liaison de Van der Waals entre deux atomes (inférieure à 1 kJ/mole) ([3]). Le fait que cette énergie de liaison soit modérée peut être fortement compensé par l'utilisation de liaisons hydrogène multiples dans un même groupe associatif. L'énergie d'association de deux ou plusieurs liaisons hydrogène en parallèle peut alors être assez proche de celle d'une liaison covalente. La liaison hydrogène présente un intérêt majeur dans sa réversibilité sous l'effet de la température ou de l'utilisation d'un solvant. Elle est également directionnelle ([4]), ce qui permet de contrôler la structure de la chaîne modifiée. Nous verrons dans cette partie les principaux groupes supramoléculaires développés et les modifications qu'ils entraînent sur les matériaux sur lesquels ils ont été greffés. Les polymères ainsi modifiés seront étudiés dans la partie suivante.

1.1. Principaux stickers développés

1.1.1. Stickers inspirés de l'ADN

Les premiers systèmes supramoléculaires ont été développés au début des années 1990 par l'équipe de Jean-Marie Lehn ([5]). Les deux molécules représentées sur la Figure 3 s'associent spontanément entre elles *via* une triple liaison hydrogène. Ce système fait intervenir deux groupes associatifs complémentaires : un groupe A ne peut s'associer qu'avec un groupe B, et inversement. Chaque molécule portant deux groupes A, ou deux groupes B, les associations intramoléculaires, ou entre molécules identiques, sont impossibles dans un tel système.

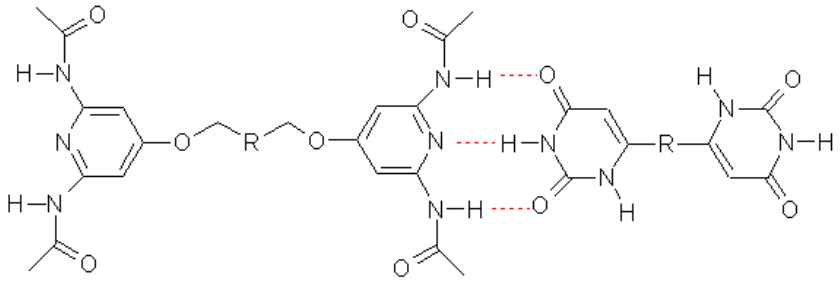


Figure 3 Unité de répétition du polymère supramoléculaire de Lehn *et al.* 1990

Ce matériau constitué de petites molécules unies de manière non-covalente et réversible présente les propriétés physiques d'un cristal liquide. La complémentarité des stickers est très avantageuse du point de vue du contrôle de l'association, mais a le défaut de nécessiter deux stickers différents. La synthèse de tels matériaux est donc plus difficile. Le groupe de Lehn a développé de nombreux autres stickers basés sur le principe d'une triple liaison hydrogène ([1], [6], [7], [8], [9]), inspiré des bases azotées qui lient les brins d'ADN entre eux.

1.1.2. Sticker bis-urées

Le groupe de Bouteiller a développé un sticker composé de motifs *bis*-urées, dont les deux fonctions urées sont séparées par un espaceur rigide ([10], [11], [12]), ce composé est représenté sur la Figure 4. Les stickers *bis*-urées sont synthétisés par aminolyse d'un di-

isocyanate, certains peuvent être préparés à partir de di-isocyanates commerciaux. Les liaisons hydrogène (dues aux carbonyles et aux groupements NH) étant établies dans des directions opposées, ce groupement permet un empilement de ces composés par agrégation multiple.

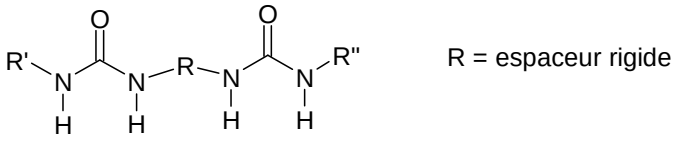


Figure 4 Sticker *bis*-urée développé par le groupe de Bouteiller

Les propriétés des matériaux finals dépendent fortement de la nature de l'espaceur choisi et du solvant utilisé, ces molécules peuvent s'associer pour former des géométries variées telles des fibres ou des tubes. Ce sticker a la particularité de s'associer essentiellement en agrégats, ce qui implique de fortes interactions. Ceci est très intéressant pour obtenir différentes géométries en solution, mais le contrôle des propriétés de polymères greffés par ces groupes est assez difficile lorsque de faibles interactions peuvent être souhaitées.

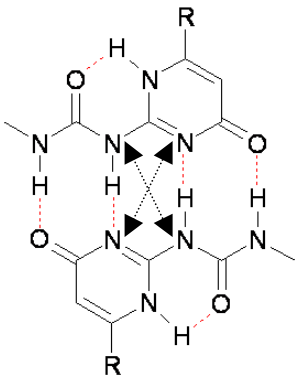
1.1.3. Sticker Uréido-pyrimidinone

L'un des groupements actuellement les plus utilisés est un sticker basé sur une uréido-pyrimidinone (appelé UPy) capable d'établir quatre liaisons hydrogène en parallèle (Figure 5), ce composé a été développé par le groupe de Meijer et Sijbesma ([13], [14]).

La présence de quatre liaisons hydrogène confère à ce composé une très forte énergie d'association. Comme nous allons le voir plus loin, la séquence comportant une succession de deux sites accepteurs (A) suivis de deux sites donneurs (D) de liaison hydrogène s'avère jouer également un rôle important sur l'énergie d'association globale du motif. La constante d'association *K* est définie comme :

$$K = \frac{p}{(1-p)^2 C_0} \qquad (1)$$

avec *p* la fraction de stickers associés. Dans le cas des bases azotées de l'ADN, il a été démontré que la constante d'association *K* entre une série DAD et une ADA est comprise entre 10^2 et 10^3 L /mol dans le chloroforme ([15]), alors qu'elle est comprise entre 10^4 et 10^5 L /mol ([16], [17]) pour les interactions entre séries DDA et AAD. Cette différence est attribuable à la diminution des interactions secondaires répulsives entre les paires adjacentes donneur-accepteur. Dans le cas de UPy, la séquence est AADD, elle entraîne une association plus forte que ADDA ou ADAD. La constante de dimérisation de UPy à température ambiante est estimée à 6.10^7 L/mol dans le chloroforme.

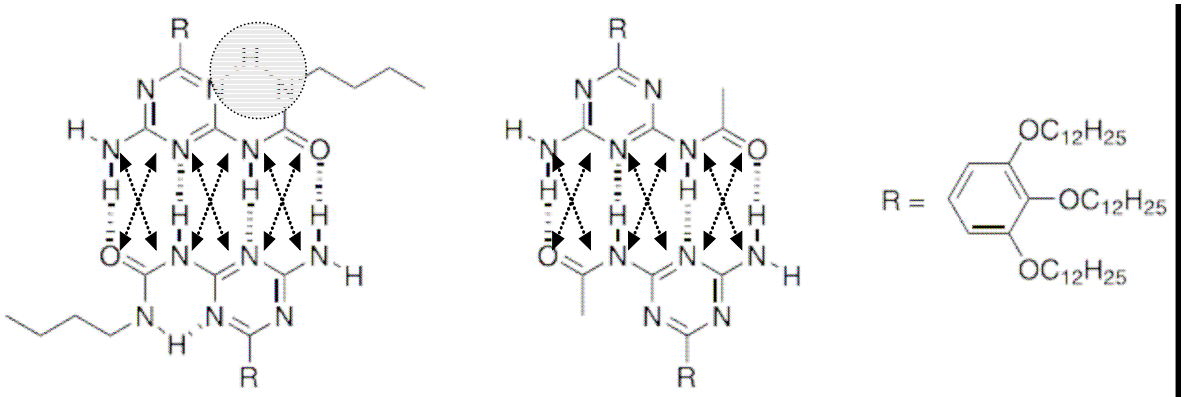


K = 6.10^7 L/mol

Figure 5 Association de deux uréido-pyrimidinones, les doubles flèches indiquent les interactions répulsives

Une structure similaire à UPy mais basée sur une séquence DADA formée à partir d'une triazine est présentée sur le schéma de la Figure 6.a), la constante d'association dans le chloroforme est de 2.10^4 L/mol, le changement de séquence se traduit par une constante 3000 fois plus faible.

La pré-organisation du groupe associatif joue également un rôle fondamental sur l'énergie d'association. Dans le cas d'UPy, les quatre liaisons hydrogène sont alignées grâce au cycle aromatique et à une liaison hydrogène intramoléculaire entre le C=O du groupement urée et le N-H de la pyrimidine. Une molécule similaire au composé de la la Figure 6.a), mais dépourvue de cette liaison intramoléculaire est présentée sur le schéma de la Figure 6.b), la constante d'association du système est divisée par quatre, elle n'est plus que de 530 L/mol ([18]).



6.a) K = 2.10^4 L/mol **6.b)** K = 530 L/mol

Figure 6 Structure de groupements auto-complémentaires proches de UPy, influence de la liaison hydrogène intramoléculaire. Cette comparaison montre que la séquence auto-complémentaire AADD (figure 3) est préférable à ADAD. Elle illustre aussi l'importance des liaisons hydrogène intramoléculaires.

Comme nous l'avons vu précédemment, la constante d'association d'UPy dans le chloroforme est estimée à 6.10^7 L/mol, alors que dans le toluène elle est de 6.10^8 L/mol. Le temps de vie de ces liaisons a été estimé à 170 ms dans le premier solvant et à 1,7 s dans le second. Ces résultats illustrent la forte influence du solvant sur ces systèmes.

Le choix d'un sticker doit donc se faire, suivant la constante recherchée, en prenant en compte le solvant utilisé, le nombre de liaisons hydrogène mises en jeu, leur séquence et l'alignement des liaisons.

Le sticker UPy présente de très nombreux avantages, mais il a trois points négatifs : sa constante d'association peut être éventuellement trop élevée lorsqu'on recherche la réversibilité à des tempértaures plus élevées (cf. partie suivante), la synthèse est assez complexe et enfin il requiert des isocyanates.

1.1.4. Sticker amidoéthyl-imidazolidone

Plus récemment, le groupe de L. Leibler ([19]) a développé un sticker comportant une fonction imidazolidone. Il est à noter que la fonction éthylène urée est introduite sans utilisation d'isocyanate. Ce sticker est engendrée à partir d'une molécule appelée UDETA (2-ethylamino-imidazolidone, cf. Figure 27), capable de se greffer par réaction avec différents groupes grâce à sa fonction amine. La structure du composé après greffage sur

anhydride ou acide est représentée sur la Figure 7. Sur cette figure, un schéma de principe d'association est présenté, quatre liaisons hydrogène en parallèle peuvent s'établir, un certain gauchissement de la molécule est nécessaire pour établir une telle liaison.

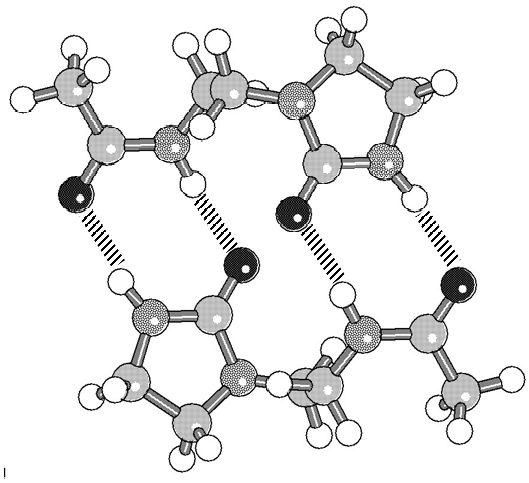


Figure 7 Auto-association du sticker amidoéthyl-imidazolidone développé par le groupe de Leibler, configuration permettant d'établir quatre liaisons hydrogène

Dans cette conformation, le sticker UDETA présente une alternance ADAD, d'une énergie moindre que le motif AADD. En nous basant seulement sur la constante d'association *K* de UPy et sur le fait que le passage de DDA à ADA pour les bases azotées de l'ADN se traduit par une baisse de deux à trois ordres de grandeur de cette constante, nous pouvons prévoir une valeur de K comprise pour ce motif entre 10^3 et 10^4 L/mol. Une valeur un peu moindre en raison de l'absence de coplanarité est même attendue. Pour un système qui présente les mêmes caractéristiques (Figure 6.b), à savoir la séquence ADAD et l'absence de coplanarité nous avons une constante d'équilibre proche de 530 L/mol. Il serait raisonnable d'attendre une constante d'équilibre *K* proche de cette valeur. *K* a une dépendance exponentielle de la température :

$$K \propto \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

avec *E* (J/mol) l'énergie d'association, *R* la constante des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$) et *T* la température (K). Un groupe trop fortement lié nécessite des températures élevées pour qu'une fraction importante soit dans un état dissocié (*K* = 2 correspond à une

fraction de stickers fermés de 0,5). Un compromis doit être trouvé entre la stabilité thermique du sticker et la stabilité des liaisons hydrogène. Le sticker doit pouvoir s'ouvrir dans la gamme de températures où il ne se produit pas de dégradation (les températures doivent typiquement être inférieures à 250 °C). Egalement, plus la dissociation, donc la mise en forme, se fait à hautes températures, plus le coût énergétique est élevé. Nous avons donc intérêt à utiliser un système ayant une constante d'association modérée. UDETA répond à ce critère, *K* est néanmoins suffisamment élevé pour fournir un taux de stickers liés proche de 1 à température ambiante.

Le groupement amidoéthyl-imidazolidone peut également s'associer selon les deux configurations présentées sur la Figure 8, dans chacun de ces cas il n'établit que deux liaisons hydrogène, l'énergie de liaison est donc plus faible que dans le cas précédent. Un mode d'association, non présenté ici, est un empilement en agrégats, engendrant une très forte cohésion entre les molécules liées.

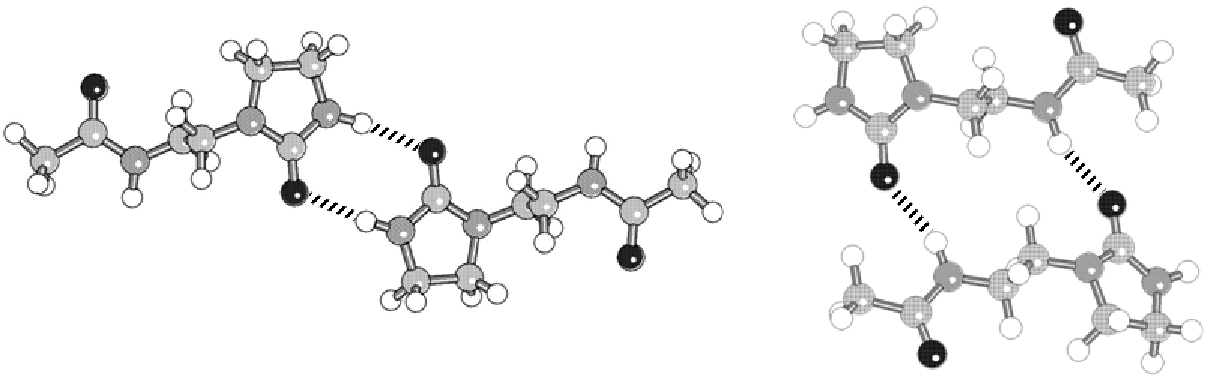


Figure 8 Auto-associations du groupement amidoéthyl-imidazolidone *via* deux liaisons hydrogène

La molécule UDETA, précurseur du groupement amidoéthyl-imidazolidone présente l'avantage d'être facilement synthétisée, à faible coût, à partir de produits non toxiques et sans utilisation de solvant, ce qui répond à une attente des industriels. UDETA est obtenu par réaction d'urée sur de la diéthylène-triamine (DETA). Le seul effluent qui se dégage est de l'ammoniac, qui peut être facilement capté. Les avantages de cette synthèse, combinés à la valeur de *K* appropriée, font d'UDETA un bon candidat pour une utilisation industrielle

de la chimie supramoléculaire. Il a donc justifié une étude approfondie en collaboration avec Arkema.

1.2. Mise en évidence des liaisons supramoléculaires

1.2.1. Propriétés rhéologiques

Le greffage de groupes associatifs à des molécules modifie fortement la dynamique de ces dernières, aussi bien en fondu qu'en phase solvant. Les liaisons temporaires établies entre les unités constitutives du matériau affectent l'écoulement et ralentissent la réponse à l'application d'une contrainte. La rhéologie est donc une technique de prédilection pour mettre en évidence les associations supramoléculaires.

Lortie *et al.* ([20]) ont montré qu'une augmentation très importante de la viscosité en solution est observée lorsqu'une molécule *bis*-urée est en mesure d'établir des liaisons hydrogène. Sur la Figure 9 figurent les viscosités réduites de deux solutions : l'une contenant des *bis*-urées capables d'établir des liaisons H *via* les groupements NH, et l'autre comportant des *bis*-urées dont les atomes d'azote ne portent pas d'atome d'hydrogène. A une concentration de 0,8 g/l, la viscosité réduite de la solution est 30 fois plus importante dans la solution contenant un composé associatif (capable de s'associer grâce à la présence de groupement NH) que dans celle qui en est dépourvue.

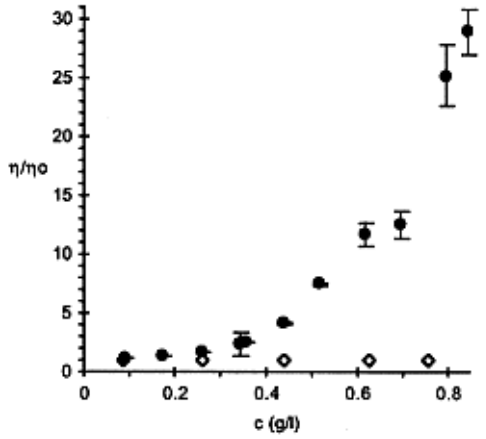


Figure 9 Viscosité réduite en fonction de la concentration, pour des solutions d'une *bis*-urée comportant des groupements NH (●), et d'une *bis*-urée dépourvue de tels groupements (◊). (Solution dans le toluène à 25 °C) ([20])

De nombreux travaux ont également montré que, si dans une solution de molécules porteuses de groupes associatifs, nous ajoutons des molécules pouvant entrer en compétition avec ceux-ci, par exemple un solvant polaire et/ou protique qui concurrence les liaisons inter-stickers ([10], [11]), ou encore des stickers libres qui empêchent l'association des stickers greffés aux molécules du matériau ([13], [21], [22]), une baisse très importante de la viscosité est observée. Dans ces deux cas, les molécules greffées par des groupes associatifs ne peuvent plus former de grands agrégats et retrouvent le comportement viscoélastique qu'elles auraient en l'absence de greffage.

Pour un matériau composé de petites molécules unies par des liaisons réversibles, la propriété la plus remarquable est l'obtention d'une réponse viscoélastique rappelant celle d'un polymère ([20], [21], [22], [23]). La Figure 10 représente le comportement viscoélastique en solution de *bis*-urées liées entre elles.

Cette courbe est identique à celle qu'on peut enregistrer avec un polymère classique : à basses fréquences le module visqueux (*G*'') et le module élastique (*G*') varient respectivement proportionnellement à la fréquence ω et au carré de la fréquence ω^2. Ce graphe est aussi représentatif d'un système enchevêtré en raison de l'intersection des courbes *G*' et *G*'', et de la présence d'un plateau sur la variation du module élastique.

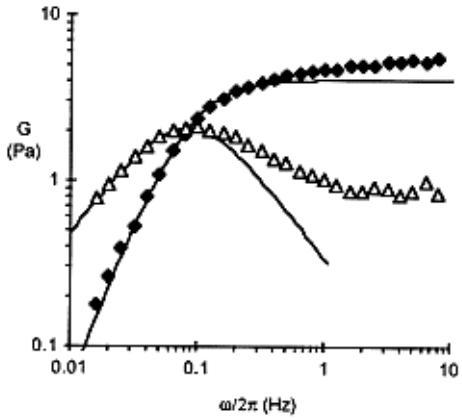


Figure 10 Module élastique *G'* (♦) et visqueux *G''* (Δ) en fonction de la fréquence angulaire pour une solution de *bis*-urée à 2 g/l dans le toluène à 25 °C (les traits pleins représentent le modèle de Maxwell) ([20])

Le groupe de Leibler a développé un élastomère et un polymère semi-cristallin supramoléculaires ([23]), constitués de petites molécules unies par des stickers comportant le motif amidoéthyl-imidazolidone. Ce matériau présente les caractéristiques viscoélastiques d'un polymère à hautes températures. Ces résultats prouvent l'efficacité du sticker utilisé pour associer fortement et de manière réversible des molécules entre elles.

1.2.2. Propriétés mécaniques en phase solide

Les propriétés rhéologiques des produits basés sur la chimie supramoléculaire sont cruciales dans les étapes de mise en forme ou pour une utilisation en solution. Néanmoins, pour une utilisation en phase solide, ce sont les propriétés de résistance mécanique qui doivent être étudiées. En ce qui concerne les structures supramoléculaires en solvant, certaines s'agencent en fibres, rubans hélicoïdaux ou cylindres. Ces longues structures, constituées d'une répétition de petites unités associées par des liaisons supramoléculaires, confèrent aux mélanges les propriétés viscoélastiques similaires à celles d'un polymère en solution, dont les unités constitutives sont elles connectées par des liaisons covalentes. Cependant les liaisons hydrogène peuvent être insuffisantes pour qu'à l'état solide les structures supramoléculaires aient des propriétés mécaniques proches de celles d'un polymère classique. Certaines de ces structures peuvent par contre s'associer fortement à température ambiante et former un matériau semblable à un polymère ou un élastomère. Leibler *et al.* ([23]) ont développé un élastomère supramoléculaire : de petites molécules sont associées par des fonctions urées, amides et imidazolidones. Le produit formé présente les propriétés caractéristiques d'un élastomère, à savoir un module relativement faible, un allongement à la rupture de l'ordre de 200% et une déformation résiduelle après un étirement de 100% quasiment nulle comme le montre la Figure 11.

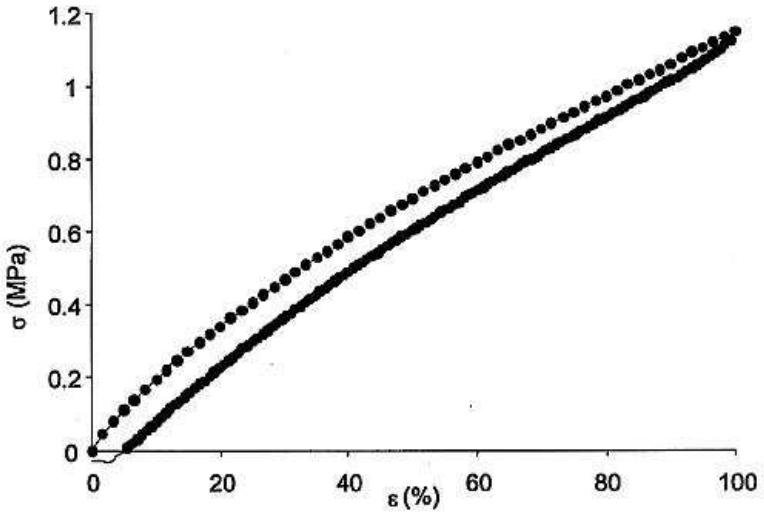


Figure 11 Variation de la contrainte en fonction de l'élongation lors d'un test en traction réalisé sur un élastomère supramoléculaire, jusqu'à une déformation de 100 %, puis relaxation de l'échantillon. La déformation résiduelle est inférieure à 5 % ([23])

1.2.3. Propriétés spectroscopiques

La présence des liaisons hydrogène affecte l'environnement immédiat des atomes qu'elles mettent en jeu, ceci peut être détecté par différentes techniques spectroscopiques. La RMN du proton fait particulièrement ressortir ces modifications. Dans le cas du sticker UPy développé par Meijer *et al.* ([14]), où des groupements NH sont impliqués dans chaque liaison, l'étude du déplacement des signaux du proton de NH permet de connaître la fraction de stickers fermés et ouverts. La constante de dissociation est ainsi estimée comme étant le rapport des intensités des signaux :

$$K = \frac{I_{NHlié}}{(I_{NHlibre})^2} \qquad (3)$$

La spectroscopie vibrationnelle est une autre technique de prédilection pour observer l'effet de liaisons hydrogène sur la constante de force des liaisons covalentes voisines. D'autant plus que le signal du proton du NH obtenu en RMN est parfois trop large pour être exploité. Les vibrations d'élongation des carbonyles, ou de déformation des NH peuvent être étudiées. La bande $\nu_{C=O}$ des carbonyles associés présente un nombre d'ondes d'environ 15 cm^{-1} inférieure à celle des carbonyles liés. Le suivi des bandes d'élongation des OH et NH ([10], [11]) est également très utilisé : les liaisons hydrogène diminuent les nombres

d'ondes d'absorption de ces groupes de valeurs pouvant atteindre 100 cm^{-1}. Ces bandes présentent donc l'avantage d'être plus nettement séparées et de souligner plus facilement l'importance relative à chaque état, libre ou associé, de ces protons. En revanche, la détermination de la constante d'association par la formule ci-dessus suppose un coefficient d'extinction identique pour l'espèce liée et pour l'espèce libre, ce qui est loin d'être le cas pour les vibrateurs ν_{O-H} et ν_{N-H}. En revanche, pour le vibrateur $\nu_{C=O}$, la présence de la liaison hydrogène peut être vue comme une faible perturbation ne modifiant pas de façon considérable la différence de moment dipolaire associée à la vibration. Pour ce vibrateur, nous avons donc considéré que le coefficient d'extinction des espèces liée et libre est sensiblement le même.

2. Chaînes polymères unies par des groupes associatifs

La modification de chaînes polymères par la chimie supramoléculaire fait l'objet principal de cette étude. Plusieurs des polymères qui constituent notre point de départ sont des composés de masse moléculaire relativement peu élevée. Ils ont, à l'inverse de petites molécules, une viscosité suffisante pour que puisse être envisagée la mise en forme par des méthodes classiques, telles que l'extrusion et l'injection. Comparativement à des polymères de masses élevées, ils ont des propriétés mécaniques insuffisantes pour les applications commerciales habituelles (fragilité mécanique), mais une fluidité qui les rend très facile à mettre en œuvre. En greffant sur ces polymères de petite masse des groupes associatifs, on cherche à obtenir un matériau ayant des propriétés mécaniques intéressantes aux températures classiques d'utilisation (autour de la température ambiante) tout en gardant une bonne fluidité à hautes températures : les chaînes sont virtuellement rallongées à basses températures et raccourcies à hautes températures

Il existe deux manières principales de modifier ainsi des polymères. Dans la première méthode, des stickers (que nous pouvons appeler groupes associatifs pendants), dont la quantité peut être très variable, sont présents le long de la chaîne. La seconde stratégie consiste à placer ces groupes aux extrémités des chaînes. Dans ce dernier cas le nombre maximal de stickers est de deux par chaîne (pour des polymères non ramifiés). Ces deux méthodes modifient les propriétés de manière différente, nous allons étudier ici les principales caractéristiques de ces deux types de polymères associatifs. Une différence qui sera également étudiée est le nombre de partenaires auxquels chaque groupe peut se greffer : ce sont ou bien des associations dimérisantes (une liaison implique uniquement deux stickers), ou bien des agrégats où un grand nombre de stickers est associé.

2.1. Polymères portant des groupes associatifs pendants

Les polymères portant des groupes supramoléculaires répartis statistiquement le long de la chaîne peuvent être séparés en deux catégories : ceux dont les groupes ne peuvent que se dimériser et ceux dont les groupes peuvent s'assembler en agrégats. Les propriétés de ces

deux types de produits sont très différentes. Les premiers points étudiés concerneront les propriétés viscoélastiques et mécaniques des polymères portant des groupes dimérisants (les plus fréquemment rencontrés). Nous terminerons en étudiant les caractéristiques des chaînes qui portent des groupes s'associant en agrégats.

2.1.1. Propriétés rhéologiques de polymères portant des groupes dimérisants

Les premiers travaux importants sur les polymères portant des groupes associatifs ont été menés par Stadler et de Lucca Freitas ([25], [26], [27], [28]). Ces auteurs ont greffé des fonctions phényle-urazole sur des chaînes polybutadiène. Les fonctions urazole peuvent établir chacune deux liaisons hydrogène, comme nous pouvons le voir sur la Figure 12. Les chaînes polymères sont alors associées entre elles par des liaisons réversibles.

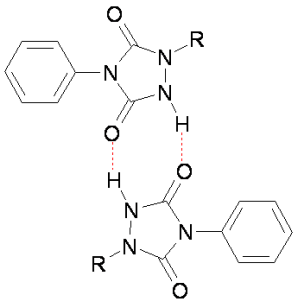


Figure 12 Auto-association de fonctions phényle-urazole

L'étude spectroscopique des bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ des carbonyles permet de montrer que les liaisons entre groupes associatifs diminuent lorsque la température augmente. Le taux d'association de ce système varie de 51 % à 40 °C à 26 % à 80 °C. Le polybutadiène étant un liquide viscoélastique à température ambiante, la rhéologie s'avère être le test le plus significatif pour ces systèmes. L'ajout de groupes associatifs sur de tels polymères (d'un taux variant de 0,5 % à 7,5 %) se traduit par un déplacement de la zone terminale vers les basses fréquences (ou un élargissement du plateau caoutchoutique) pouvant atteindre plusieurs décades ([27], [28]) comme l'illustre la Figure 13. Les modifications observées sont similaires à celles induites par une augmentation de masse (Figure 14), ce qui tend à prouver que les groupes associatifs lient les chaînes entre elles.

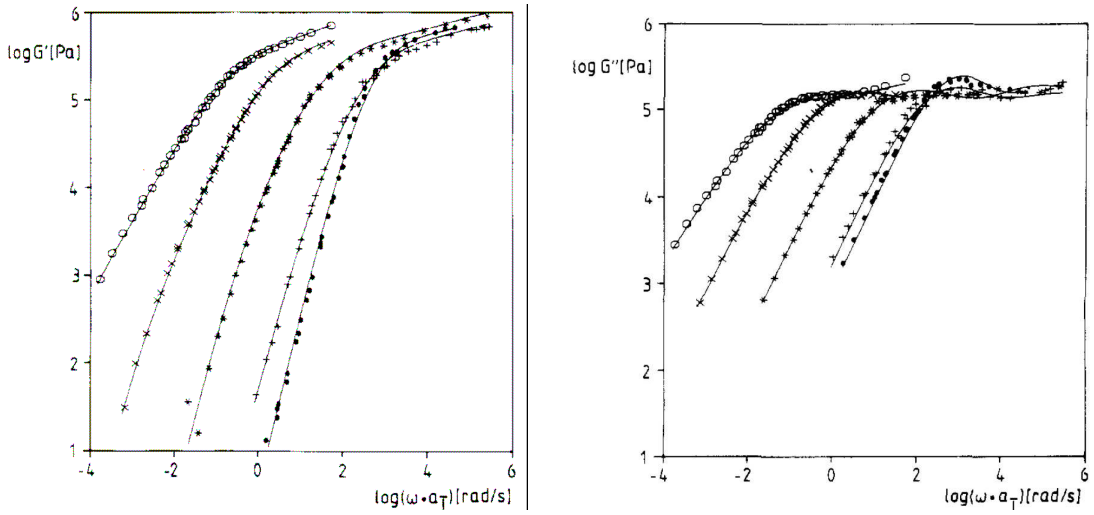


Figure 13 Modules élastiques (G') et visqueux (G'') pour un polybutadiène greffé par des groupes phényle-urazole à différentes concentrations : 0 % (●), 0,5 % (+), 2 % (*), 5 % (×) et 7,5 % (○). On s'aperçoit que plus le taux de greffage est élevé, plus la transition régime terminal/plateau caoutchoutique est déplacée vers les basses fréquences ([27]).

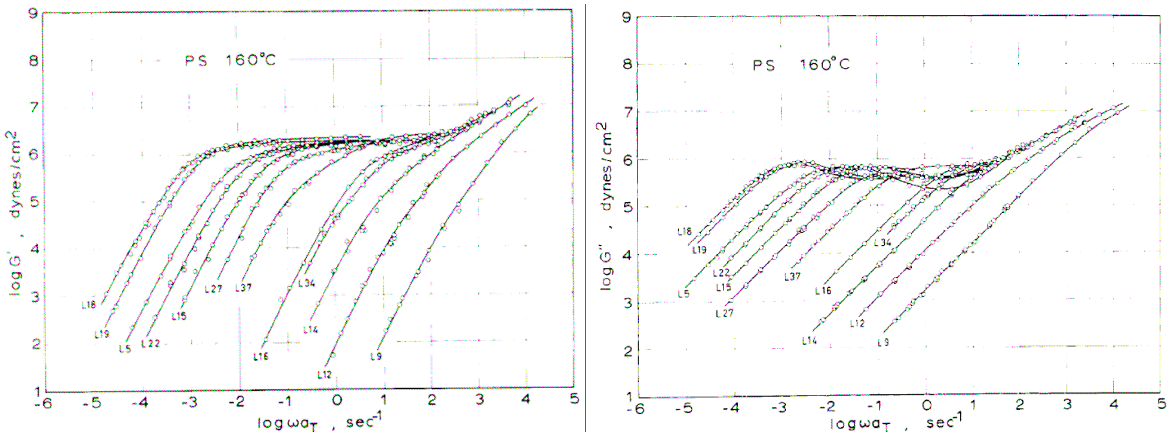


Figure 14 Pour mémoire, évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la masse, pour des polystyrènes allant de 8.9 kg/mol (L9) à 581 kg/ mol (L18). Dans ce graphe, chaque courbe est elle-même une courbe maîtresse obtenue par superposition temps-température ([29])

Le greffage augmente également la viscosité à taux de cisaillement nul. Par exemple, dans les travaux précédemment cités, on trouve que cette valeur est multipliée par un facteur d'environ 10 000 pour un taux de 7,5 % de stickers. La fréquence au-delà de laquelle la

viscosité perd son caractère newtonien diminue de plusieurs décades avec ce taux de greffage. Une augmentation de la masse d'un polymère se traduit par un effet similaire.

Une interprétation de ces données est que les stickers forment un réseau tridimensionnel thermo-réversible ([27], [30], [31]) : pour des temps courts, les chaînes sont liées entre elles par des liens réversibles, nous obtenons donc un produit pouvant présenter l'élasticité caoutchoutique. Ce réseau présente un temps caractéristique τ égal au temps de vie de ces liaisons : pour les temps supérieurs à τ les chaînes ne sont pas entravées par les liaisons physiques. Elles peuvent se déplacer, relaxer des contraintes ([30], [31], [32]). L'existence de ce temps caractéristique τ peut théoriquement être détecté en rhéologie par l'existence d'un plateau secondaire créé par ce réseau ([30], [31], [32]). La forme théorique de ce plateau est représentée sur la Figure 15. G_2 est le module au plateau caoutchoutique pour le polymère non modifié. G_1 est le module du réseau formé par les stickers. $T_d°$ est le temps de relaxation terminal du polymère non modifié, T_d celui du polymère avec stickers. t représente le temps, τ est le temps de vie des liaisons entre stickers, et τ_e est le temps de Rouse.

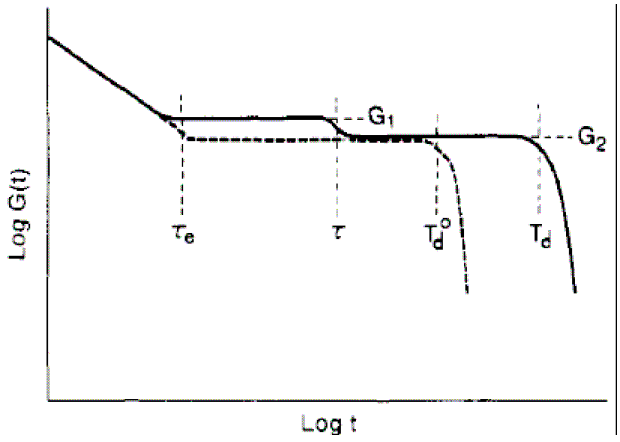


Figure 15 Comparaison schématique du module de relaxation en fonction du temps entre un polymère portant des groupes associatifs (ligne pleine) et un polymère non modifié (pointillés) ([32])

Un plateau de module G_1, caractéristique du réseau de stickers, n'a été observé qu'une fois : Müller *et al.* ([31]) l'ont observé sur des courbes de modules visqueux à 238

K, ils estiment ainsi la durée de vie des liaisons phényle-urazoles à cette température (0,04 s). Le temps de vie des stickers, τ, étant généralement très court, ce plateau est très rarement observé ([28]). Des tests rhéologiques à basse température, ainsi que l'accès aux hautes fréquences sont nécessaires pour atteindre ce temps de vie. De plus, le module au plateau G_1 est généralement peu marqué sur le signal viscoélastique du polymère étudié, un polymère très fluide aux basses températures fera d'autant plus ressortir cette donnée. Leibler *et al.* ([32]) ont montré que les deux données qui affectent le plus la rhéologie de tels systèmes sont la durée de vie des liaisons entre stickers et le nombre de groupes associatifs par chaîne. Le temps de vie des stickers τ, qu'il est difficile d'obtenir directement de courbes rhéologiques, peut être obtenu à partir de l'élargissement du plateau caoutchoutique (passage de $T_d°$ à T_d du fait des stickers). Cet élargissement est proportionnel au temps caractéristique τ. Les temps caractéristiques observés sur les courbes rhéologiques sont en général augmentés d'un facteur proportionnel à la durée de vie des stickers.

Stadler ([33]) a montré que les constantes d'association des stickers sont considérablement diminuées lorsque ces derniers sont greffés sur des chaînes polymères, comparativement à des greffages sur des petites molécules. Plus les stickers sont portées par une chaîne ayant une faible mobilité, plus l'association est difficile en raison de contraintes topologiques. Stadler a mesuré une constante d'association K passant de 100 à 10 $l.mol^{-1}$ pour le motif phényle-urazole suivant qu'il est greffé à de petites molécules ou à des chaînes polymères. D'un autre côté, l'associativité des stickers est fortement diminuée par une dilution de ces groupements (baisse de la probabilité de rencontre entre deux stickers). Pour une concentration élevée de stickers, la baisse d'associativité due aux contraintes topologiques (plus une chaîne porte de stickers, moins elle est mobile) est donc en partie compensée par une plus forte probabilité de rencontres.

Le groupe de Meijer, désirant travailler avec de faibles concentrations de stickers et minimiser la gêne que les co-monomères peuvent provoquer sur l'association entre groupes associatifs ([21]), a rarement utilisé la fonction UPy en groupes pendants sur des polymères. Rieth *et al*. ([34]) ainsi que le groupe de T. Long ([35], [36], [37]) ont utilisé ce sticker en groupes pendants. Ces auteurs ont observé une augmentation très importante de la viscosité

réduite de solution de copolymères dont un des co-monomères contient le motif UPy ([34], [35]).

Elkins *et al.* ([36]) et McKee *et al.* ([37]) ont étudié la rhéologie de copolymères de type acrylate dont l'un des monomères porte un groupe UPy. L'ajout de ce sticker se traduit par un élargissement du plateau au module caoutchoutique et une augmentation du temps de relaxation, déterminé comme étant l'inverse de la fréquence à laquelle les modules visqueux et élastiques sont égaux. Une augmentation considérable de la viscosité à taux de cisaillement nul, ainsi qu'un décalage de la zone de rhéo-fluidification vers les basses fréquences sont également observées, comme le montre la Figure 16. Ces modifications apparaissent classiquement lors d'une augmentation de masse d'un polymère, ce qui tend à montrer que les stickers lient les chaînes entre elles et augmentent la masse apparente du polymère. Le même comportement a été observé pour des polymères branchés ou linéaires.

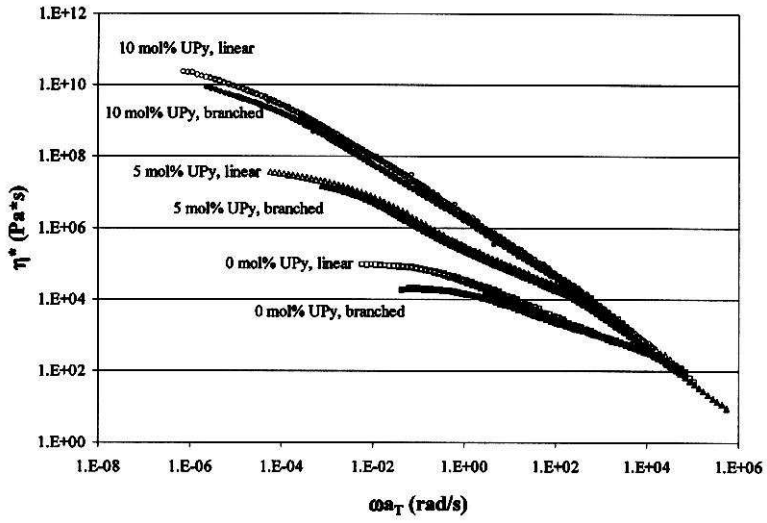


Figure 16 Viscosité complexe de polymères branchés et linéaires, greffés à différents taux (0%, 5% et 10%), montrant une augmentation de la viscosité à taux de cisaillement nul en fonction du taux de greffage de fonctions UPy ([37])

2.1.2. Propriétés mécaniques à l'état solide de polymères portant des groupes dimérisants

Rieth *et al.* ([34]) sont partis d'une polyoléfine (poly(1-hexène)) ayant le comportement d'un liquide viscoélastique à température ambiante. Pour initier la déformation de ce matériau, l'application d'une très faible contrainte suffit. Puis en

n'augmentant quasiment pas la contrainte (au-delà de 5000 Pa), les chaînes glissent les unes par rapport aux autres. La vitesse de déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée. Ces mêmes polymères, lorsqu'ils sont greffés, se comportent de manière complètement différente, ils ont les caractéristiques d'un élastomère : après une première déformation obtenue suite à une faible contrainte, les chaînes sont bloquées par les nœuds de réticulation temporaire, une contrainte de plus en plus élevée est alors nécessaire pour déformer l'échantillon, le comportement final est élastique. Ces courbes contraintes-déformations sont présentées sur la Figure 17. Elkins *et al.* ([36]) ont observé le même phénomène sur un poly(méthacrylate de 2-éthylhexyle), plus le polymère contient un nombre élevé de groupes UPy, plus le matériau est rigide. Ces auteurs observent également une augmentation linéaire de Tg en fonction du taux d'incorporation des stickers.

Yamauchi *et al.* ([35]) ont montré que la présence de stickers UPy sur des polyacrylates se traduit par une augmentation significative de l'adhésion du polymère sur la silice. Par des expériences de pelage sur une surface de verre, ces auteurs ont mesuré pour un polymère contenant 3% de copolymère UPy une énergie d'arrachement trois fois plus élevée que pour les polymères sans UPy. Cet effet disparaît lorsque qu'un solvant polaire est ajouté, preuve supplémentaire que l'adhésion est le fait des liaisons hydrogène.

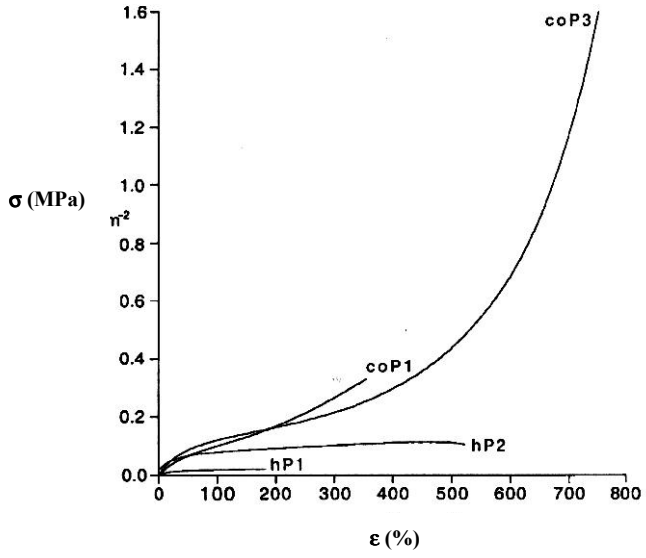


Figure 17 Courbes contraintes-déformations pour deux polymères non greffés (hP1 = 39 000 g/mol, hP2 = 104 000 g/mol) et deux greffés UPy (coP1 = 33 000 G/mol, coP2 = 104 000 g/mol) ([34])

2.1.3. Polymères portant des groupes pouvant établir de multiples associations

2.1.3.a. Stickers à base phényle-urazole

L'association d'un même sticker avec plusieurs autres se traduit par la formation d'agrégats qui affectent très fortement les propriétés du matériau. Le groupe de Stadler ([28], [38], [39], [40]) a modifié le motif phényle-urazole afin qu'il puisse établir des liaisons hydrogène avec plusieurs autres groupements associatifs. L'une de leurs premières études ([28]) comparait le motif phényle-urazole à un motif similaire sur lequel une fonction hydroxyle avait été ajoutée. Le sticker ainsi modifié peut établir trois liaisons, comparativement à deux pour le premier, de plus il permet d'établir des liens avec un troisième sticker. La Figure 18 montre la modification rhéologique apportée par ce changement, nous pouvons constater que le passage d'une liaison entre deux stickers à une liaison d'un sticker avec deux autres, où l'on ne passe que de 2 à 3 liaisons hydrogène, induit un changement beaucoup plus marqué que l'ajout d'une double liaison hydrogène entre deux stickers.

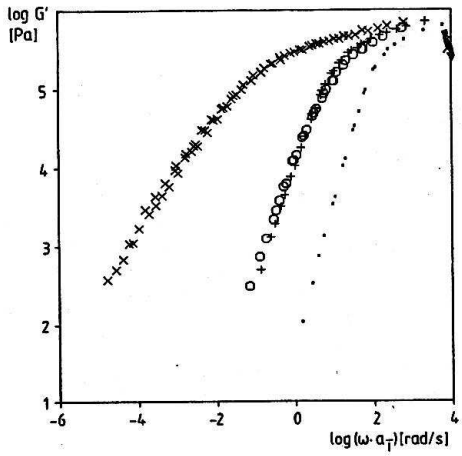


Figure 18 Comparaison du module élastique entre un polymère pur (•), deux polymères avec des stickers établissant une double liaison hydrogène entre deux stickers (+) (○) et un quatrième polymère portant un sticker établissant trois liaisons hydrogène avec deux autres stickers (×) ([28])

Le motif phényle-urazole a également été modifié par ajout d'une fonction acide carboxylique. Il a été montré que ce motif peut établir six liaisons hydrogène avec trois

autres stickers ([39]), la cinquième liaison hydrogène étant interprétée comme une liaison entre un carbonyle de l'urazole et un atome d'hydrogène du cycle aromatique, comme le montre la Figure 19. Ce sticker modifie fortement le caractère viscoélastique des polymères sur lesquels il est greffé, le régime terminal est décalé de plusieurs décades. La diffusion des rayons X aux petits angles, ainsi que des analyses par calorimétrie différentielle (DSC), montrent la présence d'une structure ordonnée dans le matériau, attribuée à la formation d'agrégats par les stickers ([40]). Cette structure disparaît entre 70 et 80°C, les liaisons hydrogène s'ouvrent donc dans cette gamme de température et font perdre aux agrégats leur cohésion.

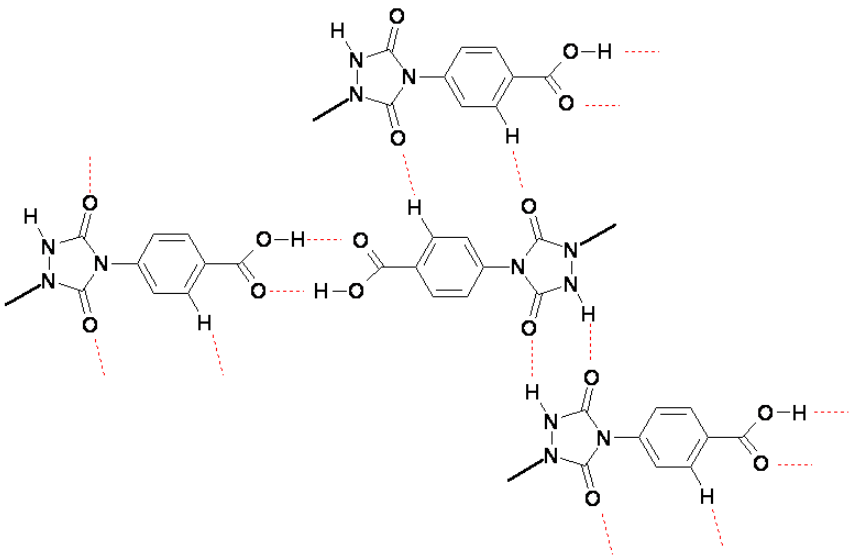


Figure 19 Association multiple de carboxyphényle-urazoles ([39])

2.1.3.b. stickers à base *bis*-urée

Le sticker *bis*-urée du groupe de Bouteiller, étant capable d'établir des liaisons avec deux stickers, a été greffé sur différents polymères. La thèse de Colombani ([12]) porte sur des modifications d'EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle) et de PDMS (PolyDiMéthylSiloxane) par ces groupes associatifs. Dans ce système, l'association multiple de stickers se traduit aussi par la formation d'agrégats, détectés par DSC et diffusion des rayons X aux petits angles. Ces agrégats cristallins empêchent les chaînes de glisser les unes par rapport aux autres. Le PDMS, qui est un liquide viscoélastique à température ambiante,

se comporte comme un élastomère thermoplastique après modification par des *bis*-urées ([41]). L'étude rhéologique permet de quantifier cet effet. Pour le PDMS pur, le module visqueux (*G*'') est supérieur au module élastique (*G*'), signe d'un liquide viscoélastique. L'inverse est observé pour le PDMS greffé qui a un comportement essentiellement élastique. De plus, *G*' est multiplié par un facteur allant jusqu'à 10^8 suite au greffage, ce facteur dépend de la nature des groupements fixés aux *bis*-urées et de la concentration de ces groupes.

Malgré les très impressionnantes modifications de propriétés engendrées par ce greffage, la dégradation thermique des stickers *bis*-urées au-delà de 160 °C limite leur utilisation dans des polymères « classiques » mis en forme à des températures supérieures à 150 °C.

2.1.3.c. stickers à base de triazole amide et d'acide carboxylique

Chino et Ashiura ([42]) ont développé un sticker basé sur une triazole amide et un acide carboxylique. Ce groupement peut établir six liaisons hydrogène avec quatre autres groupes associatifs, comme représenté sur la Figure 20.

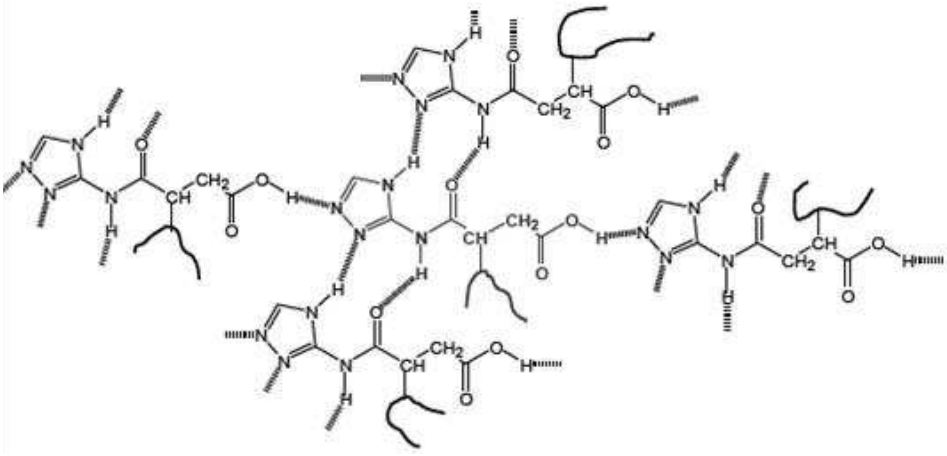


Figure 20 Association de stickers basés sur une triazole amide et un acide carboxylique ([42])

Ces auteurs ont greffé un polyisoprène liquide comportant des fonctions anhydrides avec de la 3-amino-1,2,4-triazole. Le greffage a été réalisé en faisant réagir l'amine du sticker avec un anhydride, cette technique est largement utilisée en extrusion réactive ([43],

[44]) en raison de la forte réactivité de l'anhydride vis-à-vis des amines. Une fonction amide et une fonction acide carboxylique ont ainsi été formés. Le produit greffé se comporte comme un élastomère classique. Sa contrainte à la rupture est fortement dépendante du nombre de stickers greffés.

Les précédents exemples montrent qu'il existe de nombreux stickers pouvant s'agréger, résultant en une forte cohésion entre les chaînes.

2.2. Polymères portant des groupes associatifs en extrémités de chaîne

Les polymères modifiés par des groupements associatifs en bouts de chaîne ont fait l'objet de nombreux travaux. Nous allons nous intéresser dans un premier lieu à des polymères portant des groupes ditopiques en extrémités de chaîne, en portant une attention particulière aux modifications des propriétés rhéologiques et mécaniques. Ces systèmes sont particulièrement intéressants car ils obéissent à des lois statistiques similaires à celles qui régissent une polycondensation. Les polymères ainsi formés croissent suite à la liaison d'un groupe associatif d'une chaîne avec celui d'une autre chaîne. L'unité de répétition est ici non pas le monomère mais le polymère terminé par des stickers. La croissance de cette chaîne est limitée par le taux d'extrémités effectivement greffées et par le taux d'association entre stickers. Le degré de polymérisation *DP* ainsi obtenu peut s'exprimer en fonction du nombre de stickers par chaîne *f* et taux d'association des stickers *p* ([45]) :

$$DP = \frac{1+p}{1-(f-1)p} \tag{4}$$

Dans le cas où les deux extrémités de chaque chaîne portent un sticker ($f = 2$), nous retrouvons l'expression du degré de polymérisation pour une polycondensation classique. La Figure 21 représente l'évolution du *DP* en fonction du taux d'association des stickers *p*. Ces calculs ont été faits en supposant que les liaisons inter-stickers sont permanentes (ou avec des durées de vie supérieures au temps d'observation) et comparables à une liaison covalente.

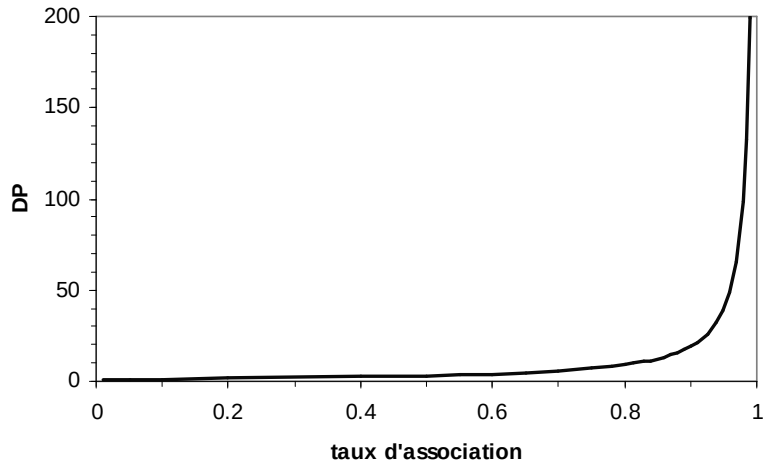


Figure 21 Variation du degré de polymérisation DP en fonction du taux d'association des stickers

Ce graphique illustre bien l'importance d'avoir un taux d'association élevé pour obtenir un accroissement important de la longueur des chaînes supramoléculaires. Dans les exemples que nous citons ci-après, les groupes associatifs dimérisants portés par des polymères téléchéliques sont tous des uréido-pyrimidinones. Nous verrons ensuite les propriétés de polymères en forme d'étoile portant de telles fonctions terminales. Après nous être intéressés aux groupements s'associant avec un seul autre sticker, nous terminerons par une étude des travaux impliquant des polymères portant aux extrémités des chaînes des groupes associatifs capables d'établir des liaisons réversibles avec au moins deux autres groupes.

2.2.1. Propriétés rhéologiques de polymères téléchéliques portant des groupes dimérisants

Le groupe de Meijer a synthétisé un grand nombre de composés nouveaux en greffant le sticker UPy sur les groupes réactifs situés en extrémité de chaînes polymères. Ainsi, des polymères hydroxy-téléchélique ont été greffés par des stickers portant une fonctionnalité isocyanate, le dibutyl-dilaurate d'étain a été utilisé comme catalyseur de la réaction alcool-anhydride. La modification a été essayée avec succès des polyéthers, polycarbonates, polyesters, poly(éthylène/butylène), ([46], [47]) ou polytetrahydrofurannes

([48], [49]). Dans certains cas, ce greffage peut faire passer le comportement du polymère de celui d'un liquide viscoélastique à celui d'un élastomère. La Figure 22 illustre ceci de manière spectaculaire avec un poly(éthylène/butylène).

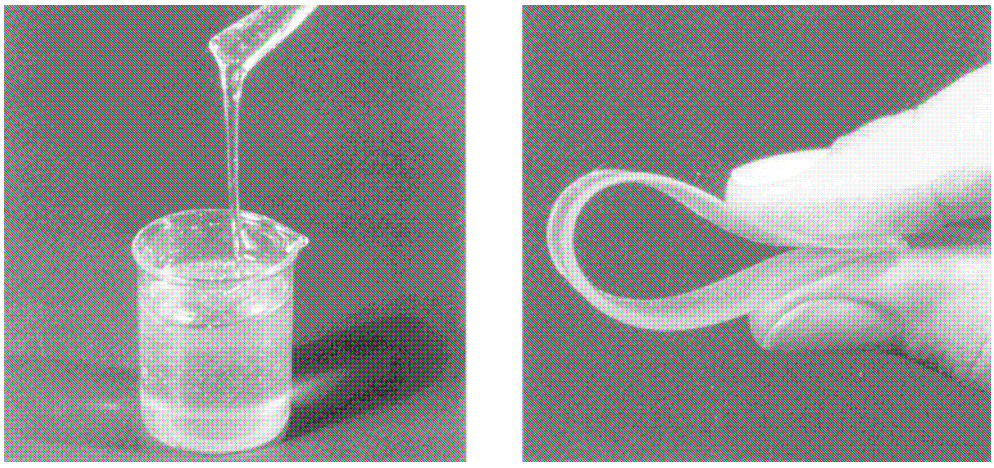


Figure 22 Effet du greffage de stickers en extrémités de chaînes. Le poly(éthylène/butylène) hydroxy-téléchélique non modifié est un liquide viscoélastique (vue de gauche). Après fonctionnalisation par des groupes UPy, il se comporte comme un élastomère (vue de droite) ([46]).

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés des polymères téléchéliques modifiés par des stickers aux deux extrémités sont très fortement affectées par le taux d'association des stickers. L'ajout de quelques stickers libres réduit très rapidement la longueur virtuelle des chaînes et se traduit donc par une chute de la viscosité ([21], [48]).

Les stickers ont également pour effet d'augmenter la dépendance de la rhéologie aux variations de température ([46], [49]). Comme tous les polymères, une augmentation de la température augmente la mobilité des chaînes, ce qui se traduit par une fluidification du matériau. Indépendamment de cet effet, les groupes porteurs de liaisons hydrogène multiples se dissocient lorsque la température augmente, la longueur apparente des chaînes diminue donc. Ces deux effets se combinent et entraînent une très forte dépendance des propriétés viscoélastiques vis-à-vis de la température. La Figure 23 illustre ce phénomène, la viscosité à taux de cisaillement nul d'un polymère portant des fonctions UPy diminue beaucoup plus vite que le même polymère non greffé suite à une augmentation de température.

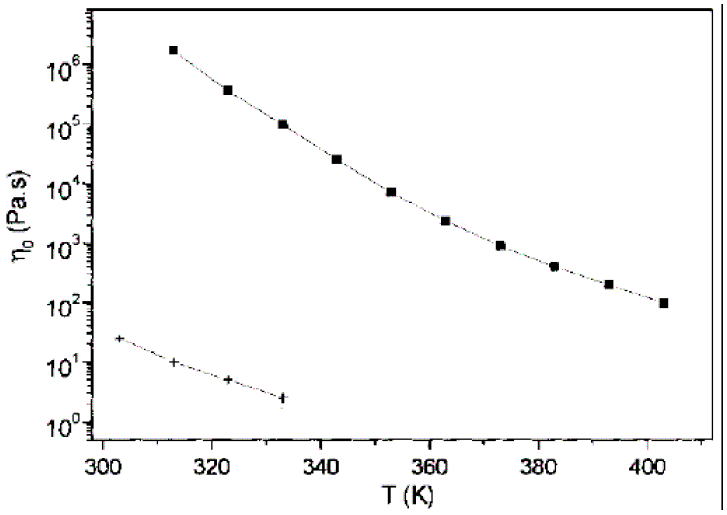


Figure 23 Viscosité à taux de cisaillement nul à différentes températures d'un poly(éthylène/butylène) hydroxy-téléchélique (+) et d'un poly(éthylène/butylène) de même masse terminé par deux stickers UPy (•) ([46])

La rhéologie en solution de poly(dimethylsiloxane) portant des fonctions acides carboxyliques aux deux extrémités des chaînes a été étudiée par Abed *et al.* ([50]). A faibles concentrations, le comportement viscoélastique est peu affecté par la présence des groupes associatifs car les liaisons hydrogène ont pour principal effet de cycliser les chaînes de polymère : les deux extrémités se lient entre elles, la chaîne est alors « fermée ». A partir de 10 g/l, Abed *et al.* observent une augmentation importante de la viscosité en fonction de la concentration, comparativement à une solution du même polymère mais portant des fonctions esters en extrémités de chaîne. La viscosité théorique de telles solutions dans différents solvants a été modélisée en utilisant la spectroscopie infrarouge pour déterminer les concentrations des chaînes de différentes longueurs. Un assez bon accord avec les valeurs de rhéologie mesurées expérimentalement a été trouvé.

2.2.2. Propriétés mécaniques à l'état solide de polymères téléchéliques portant des groupes dimérisants

Nous nous intéressons ici aux manières dont un sticker peut améliorer les propriétés mécaniques d'un produit ayant initialement un comportement de polymère « classique » à

température ambiante. C'est-à-dire un matériau de masse relativement élevée, ayant une bonne tenue mécanique à température ambiante.

Dans de nombreuses études, des tests en traction ont montré que le greffage de stickers se traduit par une amélioration des propriétés mécaniques du polymère en terme de module d'Young et de contrainte à la rupture. Öjelund *et al.* ([49]) ont observé qu'une fois passé le seuil de déformation plastique, il se produit un ramollissement du matériau greffé (baisse de la contrainte) au fur et à mesure que la déformation augmente. Ce comportement a été attribué à la dissociation des liaisons hydrogène au cours du test. Les chaînes étant unies par des liaisons temporaires, elles peuvent relaxer après un certain temps, et donc diminuer la contrainte globale du système.

L'influence du taux de conversion des bouts de chaîne en UPy sur les propriétés mécaniques finales du polymère a été étudié par Keizer *et al.* ([47]). Une conversion incomplète en UPy due à des molécules comportant un seul groupe réactif qui a pour effet d'interrompre la progression de l'assemblage supramoléculaire des chaînes. Les trois polymères étudiés dans les travaux de Keizer *et al.* ont des taux de greffage par UPy de 0,712, 0,778 et 0,916, ce qui engendre des degrés de polymérisation théoriques de 7, 9 et 24 (en assimilant les liaisons entre stickers à des liaisons covalentes). Les unités de répétition ayant des masses de 4080 g/mol, la masse des chaînes associées par liaisons supramoléculaires est théoriquement de 28500, 36750 et 98000 g/mol. Les tests de traction donnent des résultats montrant une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture, en accord avec cette augmentation apparente de masse (Figure 24).

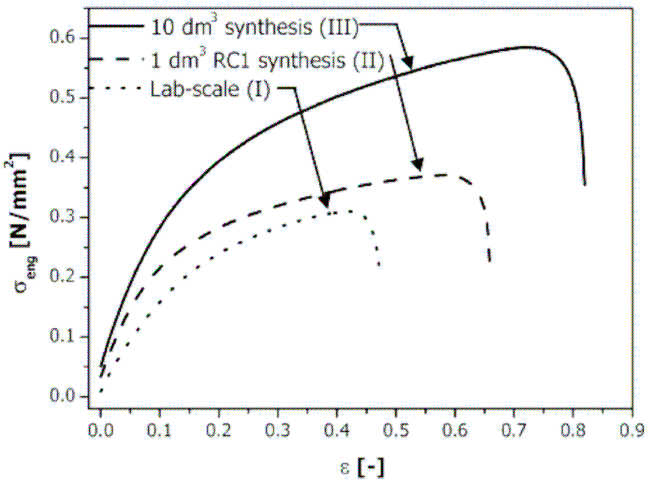


Figure 24 Courbes contraintes-déformations pour un poly(éthylène/butylène) fonctionnalisé avec UPy avec différents taux de chaînes monofonctionnelles : 0,288 (Lab-scale

(I)), 0,222 (1 dm^3 RC1 synthesis (II)) et 0,084 (10 dm^3 synthesis (III)). Les taux de greffage respectifs sont de 0,712, 0,778 et 0,916. ([47])

L'amélioration de la tenue mécanique suite à un allongement de la masse moléculaire du polymère, a été observée dans différentes études, en particulier celles du groupe de Jérôme ([51], [52]) et Bensason *et al.* ([53]). Cette relation masse-propriétés mécaniques a également été décrite théoriquement par Drozdov ([54]). Ces améliorations de propriétés ont été attribuées à l'augmentation du nombre d'enchevêtrements.

2.2.3. Utilisation de la chimie supramoléculaire pour augmenter l'adhésion sur surfaces

La chimie supramoléculaire a également été utilisée pour augmenter l'adhésion sur des surfaces. Des polymères portant à une extrémité un groupement pouvant établir de multiples liaisons hydrogène ont été greffés sur certaines surfaces. La surface greffée peut ensuite être recouverte d'une couche de polymères portant d'autres groupes associatifs, la seconde couche ainsi déposée est alors réversiblement liée à la surface. Zou *et al.* ([55]) ont utilisé UPy (fixé sur une chaîne alkyl-pyrimidinone terminée sulfure) pour recouvrir une plaque d'or préalablement recouverte d'une première couche polymère, l'ajout de DMSO permet de dissocier les stickers et d'éliminer la seconde couche. Viswanathan *et al.* ([56]) ont utilisé des stickers complémentaires pour recouvrir de polymères une surface de silicone. Le recouvrement de la surface peut là aussi être contrôlé par l'utilisation d'un solvant.

Zirbs *et al.* ([57]) ont utilisé des polymères porteurs de groupes associatifs pour recouvrir de nanoparticules d'or une surface plane. La surface ainsi que les nanoparticules étaient recouvertes de ces polymères. Les groupes de la surface plane et ceux des nanoparticules étant complémentaires, plutôt que de s'associer entre elles, les nanoparticules se positionnent préférentiellement sur la surface plane.

En raison de la grande affinité des liaisons hydrogène envers de nombreux matériaux, les stickers basés sur des liaisons réversibles peuvent être utilisés pour promouvoir l'adhésion en utilisant ces groupes sur un seul des deux composants (ou bien la surface à recouvrir ou bien le polymère à déposer). Un tel système est néanmoins beaucoup moins associatif que ceux précédemment présentés mais est plus facile à mettre en œuvre.

2.2.4. Propriétés mécaniques et rhéologiques de polymères étoilés portant des groupes dimérisants à leurs extrémités.

Lange *et al.* ([21]) ont greffé des stickers UPy aux extrémités d'un polymère à trois branches. Le produit obtenu est un polymère thermo-réversiblement réticulé. Ce polymère présente un module plus élevé que le même polymère réticulé chimiquement. Cette caractéristique surprenante est due à la capacité des stickers à se réarranger dans une configuration thermodynamiquement plus favorable. Elkins *et al.* ([58]) ont comparé différents poly(éthylène-co-propylène) linéaires hydroxy-téléchéliques non greffés, ou greffés par un sticker à une ou à deux extrémités. Des polymères de la même famille mais en forme d'étoile ont été comparés à ces matériaux. Les chaînes en étoile possédaient ou bien des bouts de chaînes fonctionnalisées UPy, ou bien des extrémités non fonctionnalisées. L'amélioration des propriétés mécaniques suite au greffage n'a pas pu être rigoureusement quantifiée car les matériaux sans groupement associatif n'avaient pas de tenue mécanique suffisante à l'ambiante pour qu'on puisse envisager de réaliser des tests de traction. Les produits comportant des groupes UPy, qu'ils soient linéaires ou en étoile ont pu être comparés et de grandes différences ont été observées : le module d'Young passe respectivement de 0,92 MPa à 1,65 MPa et la contrainte à la rupture de 0,56 à 1,06 MPa. Par contre l'allongement à la rupture est diminué : les polymères en étoile ayant plus d'interaction avec les autres chaînes, la relaxation de contrainte des chaînes est plus limitée, la contrainte se concentre plus localement sur certaines chaînes, ce qui faisait rompre ces dernières plus rapidement. La rhéologie montre aussi de grandes différences de comportement : le polymère en étoile présente un plateau caoutchoutique beaucoup plus large, et le régime terminal n'est pas atteint à 100 °C dans les conditions de l'expérience. Alors que pour les polymères linéaires le passage d'une à deux extrémités UPy se traduit par une augmentation modérée du module élastique. Ces comportements sont visibles sur la Figure 25.

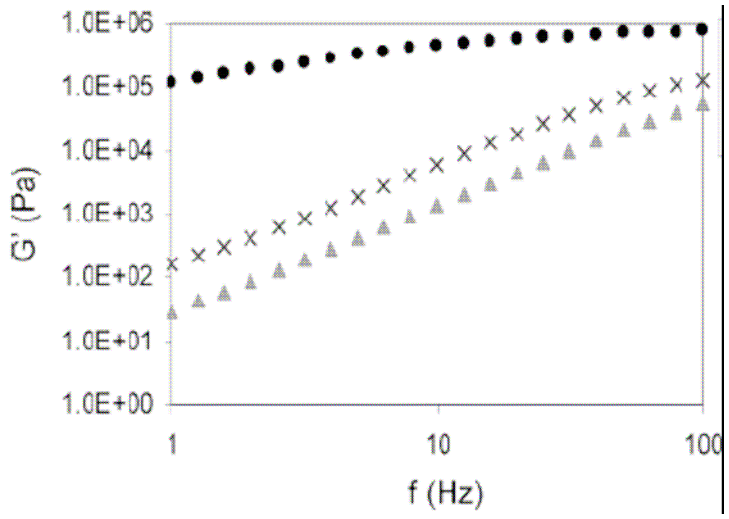


Figure 25 Module élastique en fonction de la fréquence à 100 °C pour des poly(éthylène-co-propylène) fonctionnalisés UPy : linéaire mono-fonctionnalisé (▲), linéaire di-fonctionnalisé (×) et étoile fonctionnalisée (●) ([58])

2.2.5. Polymères linéaires portant en bout de chaîne des groupes associatifs formant des agrégats

Les premiers polymères portant en bout de chaîne des groupes associatifs s'organisant en une phase distincte de la matrice ont été développés par Müller *et al.* ([39]). Le sticker carboxy-phénole urazole a été utilisé. Cette phase est constituée d'agrégats de stickers. Ces amas disparaissent pour des températures comprises entre 100 et 120 °C.

Le groupe de Long a étudié plusieurs polymères linéaires terminés par des stickers UPy ([59], [60]). Des études de calorimétrie différentielle (DSC) et des mesures rhéologiques indiquaient que les stickers s'organisent en agrégats. Des différences considérables sont observées : la viscosité en fondu est pour le polyisoprène avec stickers 100 fois plus élevée que pour un polyisoprène non modifié de même masse. La température de transition vitreuse *Tg* est aussi une bonne indication de la masse virtuelle des chaînes de polymère, la loi développée par Fox et Flory ([61]) lie la variation de *Tg* à la masse moléculaire selon :

$$Tg = Tg_{\infty} - \frac{C}{M_n} \qquad (5)$$

avec Tg_∞ la température de transition vitreuse à masse infinie, C une constante et Mn la masse moléculaire moyenne en nombre. Dans cette étude ([59], [60]), le polyisoprène modifié par la chimie supramoléculaire présente une température de transition vitreuse plus élevée que ses homologues terminés H, ou OH. Une augmentation de la masse virtuelle consécutive au greffage est donc obtenue. D'une manière similaire à l'étude du groupe de Müller ([39]), une disparition des agrégats est observée aux alentours de 80 °C.

Yamauchi *et al.* ([60]) ont modifié de manière originale deux types de polyesters terminés di-alcool (un poly(butylène téréphtalate) ou PBT et un poly(butylène isophtalate), qui est un polyester amorphe). Contrairement à de nombreux exemples étudiés antérieurement, ce polymère est solide à température ambiante, avec des propriétés mécaniques, telles que le module en traction ou la contrainte à la rupture, facilement mesurables. De plus, afin de démontrer qu'un tel greffage est facilement applicable au milieu industriel, le greffage du sticker UPy fonctionnalisé isocyanate a été réalisé en extrudeuse. Le PBT modifié (MHB PBT) a été comparé au produit non greffé (PBTOH-1), et à des PBT de masse trois fois (PBTOH-2), et cinq fois supérieure (PBTOH-3). Les contraintes maximales, les élongations à la rupture, les résistances à l'impact et les viscosités à 235°C de ces quatre matériaux sont rapportés dans le Tableau 1.

Propriétés	PBTOH-1	PBTOH-2	PBTOH-3	MHB PBT
Mn (SEC MALLS)	5 130	13 400	23 400	5 300
Mw / *Mn* (SEC MALLS)	2,3	2,4	2,3	2,2
Contrainte maximale (MPa)	54	56	56	55
Elongation à la rupture (%)	3	15	16	14
Résistance à l'impact, entaillé, (J/m)	34	54	54	55
Viscosité en fondu à 235 °C (Pa.s)	20	250	300	27

Tableau 1 Propriétés mécaniques (en solide et fondu) des différents PBT avant et après greffage par UPy ([60])

Nous pouvons constater que le PBT porteur de groupements capables de former de multiples liaisons hydrogène a une viscosité comparable à celle d'un PBT de même masse, mais portant des groupements hydroxyles en bouts de chaînes. Le greffage n'affecte donc

pas la rhéologie à hautes températures, les liaisons hydrogène étant alors ouvertes, la mise en forme n'est pas affectée par cette modification. Par contre, à température ambiante le PBT modifié se comporte comme un PBT de masse au moins trois fois plus grande que la masse réelle, les stickers étant liés entre eux augmentent la masse virtuelle de la chaîne.

2.3. Utilisation de la chimie supramoléculaire dans des mélanges de polymères

Des groupes supramoléculaires peuvent être utilisés pour créer des « copolymères supramoléculaires » et ainsi rendre miscible un mélange hétérogène de polymères, ou améliorer la dispersion de particules dans une matrice constitués d'un autre polymère. Les polymères à mélanger doivent être porteurs de groupes associatifs compatibles, c'est-à-dire que les stickers du polymère A doivent pouvoir s'associer avec ceux du polymère B. Le groupe de Zimmerman ([62], [63]) a réalisé plusieurs mélanges de polymères porteurs de groupes associatifs. Ces auteurs ont ainsi transformé un système immiscible de polymères en un mélange homogène. Plutôt que d'utiliser le sticker UPy qui s'associe avec un autre UPy, le groupe de Zimmerman a utilisé un premier sticker comportant une séquence ADDA greffé sur un poly(méthacrylate de butyle) (PMAB) et un second sticker avec une séquence DAAD greffé sur du polystyrène. La constante d'association (200 $L.mol^{-1}$) est beaucoup plus faible que dans le cas d'UPy mais les groupes associatifs du polystyrène ne peuvent s'associer qu'avec ceux du PMAB, et inversement. De nombreuses liaisons réversibles sont ainsi établies entre les deux polymères, en si grand nombre que le système devient miscible. Le mélange obtenu présente une température de transition vitreuse unique, et cette température varie avec la composition du mélange, preuve de complète miscibilité.

Dans l'optique de favoriser la dispersion d'un polymère dans un autre, Kim *et al.* ([64]) ont utilisé les liaisons hydrogène pour créer un copolymère. Un copolymère de styrène, et d'un monomère dérivé du styrène (hydroxystyrène) pouvant établir des liaisons hydrogène avec le polycaprolactone (PCL), a été utilisé afin d'obtenir une morphologie plus fine dans des mélanges polystyrène (PS) / PCL. Dans le cas où ce copolymère est statistique, l'amélioration de morphologie est beaucoup plus faible que dans le cas où le copolymère présente un gradient de composition, tout spécialement pour un rapport des comonomères se rapprochant de 1. La Figure 26 représente l'évolution de la taille de

particules suivant le copolymère utilisé, l'évolution du temps de recuit est également représentée.

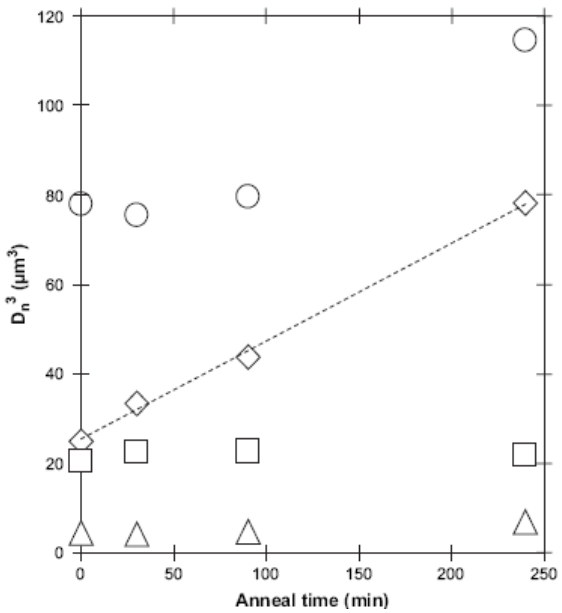


Figure 26 Effet du temps de recuit sur la taille des particules pour des mélanges PS/PCL 80/20 sans copolymère (○), avec un copolymère statistique (◊), avec un copolymère à gradient de composition avec 59 % (Δ) et 25 % (□) de polystyrène ([64])

Nous constatons également que le recuit n'influe pas sur la morphologie des mélanges de copolymères porteurs de stickers. Ces morphologies sont donc bien stabilisées par les copolymères, un séjour prolongé à l'état fondu n'induit pas de coalescence des particules dispersées.

Des copolymères ont aussi été obtenus en liant entre eux deux polymères par d'autres types de liaisons réversibles, Fustin *et al.* ([65]) ont utilisé des stickers basés sur la coordination métallique pour créer un tel copolymère.

3. Position de l'étude

Il a été précédemment montré que l'ajout de groupements associatifs sur des chaînes polymères peut fortement modifier les propriétés de ces dernières. Dans cette thèse, nous avons cherché à étudier l'influence d'un sticker sur différents polymères. Cette thèse ayant été réalisée en collaboration avec Arkema, l'aspect industriel a présenté un rôle important. Le but de ces travaux a été d'obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques à température ambiante sensiblement améliorées tout en gardant une bonne processabilité à hautes températures. Privilégiant des procédés sans solvant, l'étude de la dissociation des stickers dans divers solvants a été moins prioritaire que celle due à l'augmentation de température. Le sticker que nous avons utilisé devait présenter un taux d'association élevé à basses températures et une fraction importante de stickers dissociés à hautes températures. Comme nous l'avons vu précédemment, le sticker amidoéthyl-imidazolidone répond parfaitement à ces exigences en raison de sa constante d'association modérée. Cette constante nous permet d'atteindre un bon compromis entre la stabilité chimique et le coût énergétique dépensé pour chauffer et mettre en forme le polymère, grâce à une dissociation significative des stickers aux températures rencontrées lors des procédés de transformation classiques (200-250 °C).

Pour positionner cette étude, nous allons commencer par présenter la synthèse d'UDETA, puis le mécanisme de greffage de cette molécule sur quelques groupes réactifs.

3.1. Synthèse d'UDETA

La préparation d'UDETA ne nécessite pas l'utilisation de solvant ni de catalyseur. La limitation de l'utilisation de solvant est aussi un enjeu grandissant de l'industrie chimique.

La synthèse d'UDETA est réalisée en faisant réagir un excès de di-éthylène-tri-amine (DETA) sur de l'urée. La réaction est présentée sur la Figure 27. Ce mélange est chauffé avec précaution jusqu'à 120°C, l'urée se dissout alors dans le milieu. La température est ensuite portée graduellement jusqu'à 160°C. Une mesure du pH des gaz à la sortie permet le contrôle du dégagement d'ammoniac, produit secondaire de la réaction. L'avancement de la réaction est ainsi suivi. Cette température est maintenue pendant

environ 16 heures, jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac cesse. Le mélange est ensuite refroidi et fractionné par distillation pour éliminer la DETA résiduelle, indésirable au cours des réactions ultérieures utilisant UDETA en raison de ses deux amines primaires. Des sous-produits de la réaction, plus lourds que l'UDETA, sont également éliminés. Une cristallisation à froid est utilisée pour obtenir une grande pureté de l'UDETA.

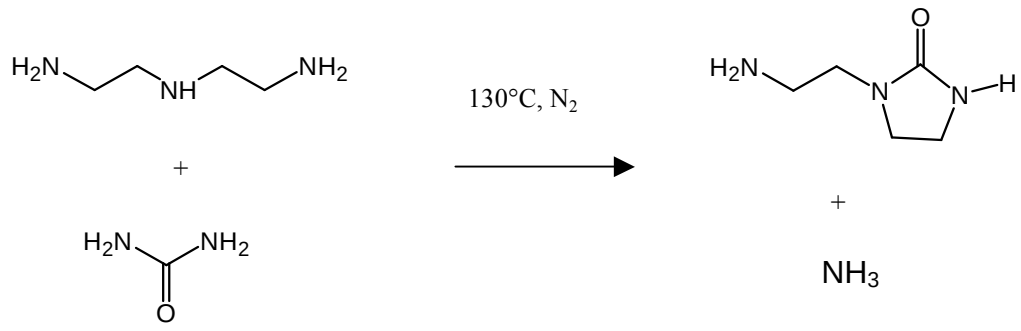


Figure 27 Schéma de la réaction de synthèse de l'UDETA

3.2. Greffage d'UDETA

UDETA comporte une fonction amine primaire, potentiellement réactive sur des groupes comme les anhydrides, les chlorures d'acide, les époxys ou les isocyanates, et dans une moindre mesure sur les halogènes, les acides carboxyliques et les esters. Les réactions sur ces groupements sont schématisées sur le Tableau 2. Des polymères portant de tels groupes ont donc été privilégiés.

Pour certaines de ces réactions, comme celle d'UDETA sur anhydride ou isocyanate, la réaction est très rapide et peut être réalisée par extrusion réactive. Cette méthode est un procédé industriel en masse, sans utilisation de solvant.

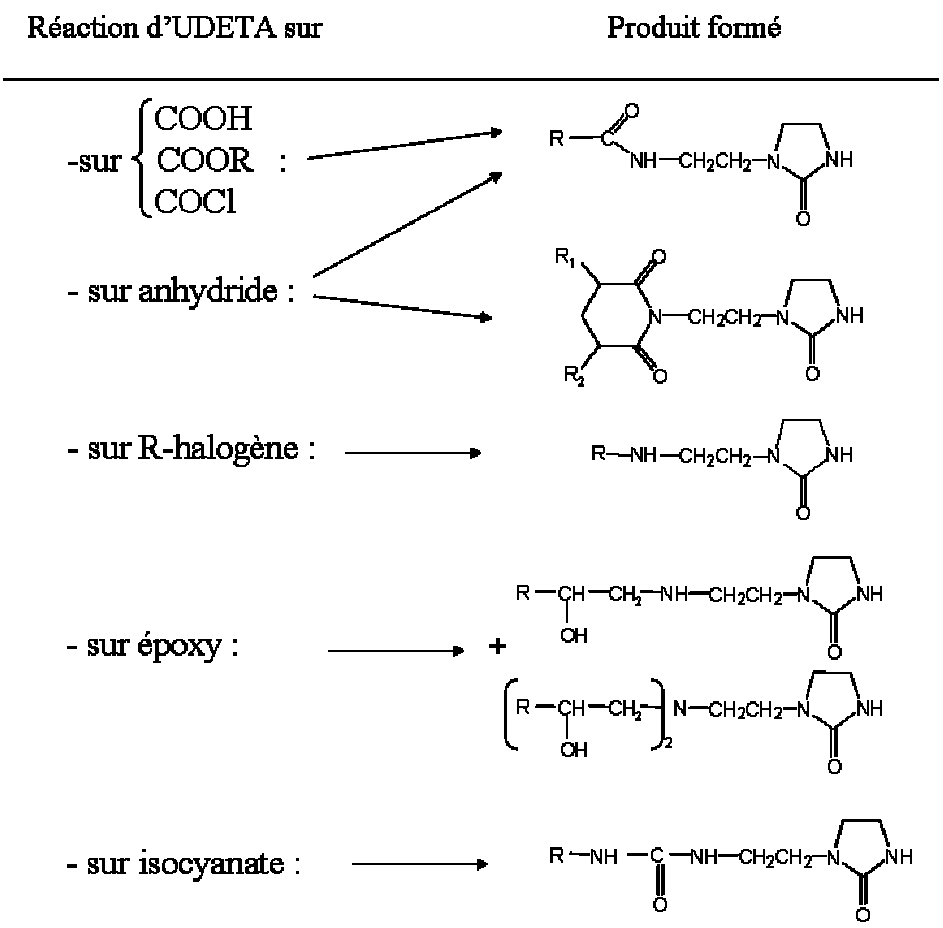


Tableau 2 Différentes réactions possibles de greffage d'UDETA. Le sticker amidoethyl-imidazolidone est obtenu à partir d'un acide, d'un ester, d'un chlorure d'acide ou d'une anhydride. D'autres types de stickers comportant toujours le motif imidazolidone sont obtenus à partir d'un anhydride, d'un composé halogéné, d'un époxy ou d'un isocyanate.

3.3. Plan de la thèse

Des polymères appartenant aux deux familles précédemment mentionnées ont été modifiés: des polymères téléchéliques, comportant des groupes réactifs aux extrémités des chaînes et des copolymères comportant des groupes réactifs pendants le long de la chaîne. Cette thèse sera organisée comme suit : dans un premier temps, la rhéologie de polymères porteurs de stickers UDETA sera présentée. Nous présenterons ensuite comment les groupes associatifs modifient les propriétés mécaniques des matériaux en phase solide. Ces deux

parties nous permettront de comprendre comment les liaisons temporaires et réversibles influent sur les propriétés finales du matériau.

Nous présenterons ensuite une utilisation originale de polymères porteurs de groupes associatifs : plutôt que d'avoir été utilisés tels quels, ils ont été ajoutés à des matrices dans lesquelles ils sont miscibles, ils jouent le rôle d'additif. Les modifications qu'ils engendrent seront présentées.

Nous terminerons en étudiant l'effet de ces stickers sur des systèmes structurés. Cette catégorie est divisée en trois : les polymères semi-cristallins, ces matériaux comportent une phase amorphe et une autre cristalline. La deuxième partie concerne l'effet du greffage par réaction avec UDETA sur des mélanges de polymères, le sticker agissant comme un compatibilisant. Nous terminerons par l'effet de ces groupes associatifs sur un copolymère à bloc présentant une nano-structuration.

4. Références

[1] Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, VCH : Weinheim, 1995

[2] Ball P. *Nature* **1994**, 371, 202-203

[3] Armstrong G. ; Buggy M. *Journal of Materials Science* **2005**, *40*, 547-559

[4] Bosman A. W. ; Sijbesma R. P. ; Meijer E. W. *Materials Today* **2004**, 34-39

[5] Fouquey C. ; Lehn J.-M. ; Levelut A. M. *Advanced Materials* **1990**, 254-257

[6] Lehn J.-M. ; Mascal M. ; DeCian A. ; Fischer F. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **1990** 479-481

[7] Lehn J.-M. ; Mascal M. ; DeCian A. ; Fischer F. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1992** 461-467

[8] Kotera M. ; Lehn J.-M. ; Vigneron J.-P. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, *2*, 197-199

[9] Lehn J.-M. *Polymer International* **2002**, *51*, 825-839

[10] Boileau S. ; Bouteiller L. ; Lauprêtre F. ; Lortie F. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 845-848

[11] Simic V. ; Bouteiller L. ; Jalabert M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13148-13154

[12] Colombani O. thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2003**

[13] Sijbesma R. P. ; Beijer F. H. ; Brunsveld L. ; Folmer B. J. B. ; Ky Hirschberg J. H. K. ; Lange R. F. M. ; Lowe J. K. L. ; Meijer E. W. *Science* **1997**, *278*, 1601-1604

[14] Beijer F. H. ; Sijbesma R. P. ; Kooijman H. ; Spek A. L. ; Meijer E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6761-6769

[15] Zimmerman S. C. ; Corbin P. S. *Structure and Bonding* **2000**, *96*, 63-94

[16] Kelly T. R. ; Zhao C. ; Bridges P. S. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 3744-3745

[17] Kyogoku Y. ; Lord R. C. ; Rich A. Bioichimica et Biophysica Acta – Nucleic Acids and Protein Synthesis **1969**, 179, 10-17

[18] Sijbesma R. P. ; Meijer E. W. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **2003**, 7, 5-16

[19] Tournilhac F. G. ; Soulié-Ziakovic C. ; Leibler L. ; Lachaize L. US Patent 2005/148760 **2005**

[20] Lortie F. ; Boileau S. ; Bouteiller L. ; Chassenieux C. ; Demé B. ; Ducouret G. ; Jalabert M. ; Lauprêtre F. ; Terech P. *Langmuir* **2002**, *18*, 7218-7222

[21] Lange R. F. M. ; Van Gurp M. ; Meijer E. W. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3657-3670

[22] Knoben W. ; Besseling N. A. M. ; Bouteiller L. ; Cohen Stuart M. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 2390-2398

[23] Tournilhac F. ; Leibler L. ; Cordier P. ; Soulié-Ziakovic C. *Elastic Materials*. Patent Number WO 2006/087475 A1, **2006**

[24] Söntjens S. H. ; Sijbesma R. P. ; van Genderen M. H. P. ; Meijer E. W. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 7487-7493

[25] Stadler R. ; de Lucca Freitas L. L. *Colloid and Polymer Science* **1986**, *264*, 773-778

[26] Stadler R. ; de Lucca Freitas L. L. *Polymer Bulletin* **1986**, *15*, 173-179

[27] de Lucca Freitas L. L. ; Stadler R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2478-2485

[28] de Lucca Freitas L. L. ; Burgert J. ; Stadler R. *Polymer Bulletin* **1987**, *17*, 431-438

[29] Onogi S. ; Masuda T. ; Kitawaga K. *Macromolecules* **1970**, *3*, 109-116

[30] Stadler R. ; de Lucca Freitas L. L. *Macromolecules* **1989**, *22*, 714-719

[31] Müller M. ; Seidel U. ; Stadler R. *Polymer* **1995**, *36*, 3143-3150

[32] Leibler L. ; Rubinstein M. ; Colby R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701-4707

[33] Stadler R. *Macromolecules* **1988**, *21*, 121-126

[34] Rieth L. R. ; Eaton R. F.; Coates G. W. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2153-2156

[35] Yamauchi K. ; Lizotte J. R. ; Long T. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1083-1088

[36] Elkins C. L. ; Park T. ; McKee M. G. ; Long T. E. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4618-4631

[37] McKee M. G. K. ; Elkins C. E. ; Park T. ; Long T. E. *Macromolecules* **2005**, *36*, 6015-6023

[38] Hilger C. ; Dräger M. ; Stadler R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2498-2501

[39] Müller M. ; Dardin A. ; Seidel U. ; Balsamo V. ; Ivan B. ; Spiess H. W. ; Stadler R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2577-2583

[40] Hilger C. ; Stadler R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6670-6680

[41] Jouenne S. thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, **2005**

[42] Chino K. ; Ashiura M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9201-9204

[43] Harvey N. G. ; Bortnick N. M. ; Hallden-Abberton M. P. ; Queenan R. B. ; Goldman T. D. *European Patent* 0500361, USA, **1992**

[44] Orr C. A. ; Cernohous J. J. ; Guegan P. ; Hirao A. ; Jeon H. K. ; Macosko C. W. *Polymer* **2001**, *42*, 8171-8178

[45] Gordon M. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **1962**, 268, 240-259

[46] Folmer J. B. ; Sijbesma R. P. ; Versteegen R. M. ; van der Rijt J. A. J. ; Meijer E. W. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 874-878

[47] Keizer H. K. ; van Kessel R. ; Sijbesma R. P. ; Meijer E. W. *Polymer* **2003**, *44*, 5505-5511

[48] Ligthart G. B. W. L. ; Ohkawa H. ; Sijbesma R. P. ; Meijer E. W. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 810-811

[49] Öjelund K. ; Loontjens T. ; Steeman P. ; Palmans F. ; Maurer F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 52-60

[50] Abed S. ; Boileau S. ; Bouteiller L. *Polymer* **2001**, *42*, 8613-8619

[51] Tong J.-D. ; Jerôme R. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1479-1481

[52] Tong J.-D. ; Lecère Ph. ; Doneux C. ; Brédas J. L. ; Lazzaroni R. ; Jerôme R. *Polymer* **2001**, *42*, 3503-3514

[53] Bensason S. ; Stepanov E. V. ; Chum S. ; Hiltner A. ; Baer E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 2436-2444

[54] Drozdov A. D. *Polymer Bulletin* **2001**, *46*, 215-222

[55] Zou S. ; Zhang Z. ; Förch R. ; Knoll W. ; Schönherr H. ; Vancso G. J. *Langmuir* **2003**, 1*9*, 8618-8621

[56] Viswanathan K. ; Ozhalici H. ; Elkins C. L. ; Heisey C. ; Ward T. C. ; Long T. E. *Langmuir* **2006**, *22*, 1099-1105

[57] Zirbs R. ; Kienberger F. ; Hinterdorfer P. ; Binder W. H. *Langmuir* **2005**, *21*, 8414-8421

[58] Elkins C. L. ; Viswanathan K. ; Long T. E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3132-3139

[59] Yamauchi K. ; Lizotte J. R. ; Hercules D. M. ; Vergne M. J. ; Long T. E. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8599-8604

[60] Yamauchi K. ; Kanomata A. ; Inoue T. ; Long T. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519-3522

[61] Fox T. G. ; Flory P. J. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 581-591

[62] Park T. ; Zimmerman S. C. ; Nakashima S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6520-6521

[63] Park T. ; Zimmerman S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11582-11590

[64] Kim J. ; Zhou H. ; Nguyen S. B. T. ; Torkelson J. M. *Polymer* **2001**, *47*, 5799-5809

[65] Fustin C.-A. ; Lohmeijer B. G. G. ; Duwez A.-S. ; Jonas A. M. ; Schubert U. S. ; Gohy J.-F. *Advanced Materials* **2005**, 1162-1165

Chapitre II

Synthèses de Polymères Modifiés par la Chimie Supramoléculaire

Nous allons présenter dans cette partie les différentes synthèses réalisées afin de modifier des polymères par la chimie supramoléculaire. En fonction du matériau d'origine utilisé, un greffage du sticker a été réalisé soit par réaction en solvant, soit lors d'une étape d'extrusion réactive, soit par condensation en masse dans un réacteur en verre. Les premières analyses effectuées pour vérifier l'efficacité du greffage seront présentées. Lorsque le polymère d'origine a été synthétisé, cette étape sera détaillée. Les analyses réalisées pour vérifier les produits obtenus seront également présentées. Nous avons ainsi cherché à prouver que le concept du greffage d'UDETA sur polymères est valide. La dernière partie consiste en une étude de la modification d'UDETA par un di-isocyanate afin de permettre le greffage par réaction sur des fonctions alcools.

1. Synthèse des polymères bruts

Une partie des polymères synthétisés pour les essais de greffage par réaction avec UDETA sont des matériaux industriels. Dans ce cas, la synthèse n'est pas présentée. Néanmoins certains polymères ont été fabriqués à façon lorsque les propriétés spécifiques recherchées n'étaient pas rencontrées dans des composés commerciaux. Nous allons présenter ici la synthèse de ces polymères à propriétés particulières. Trois principaux types ont été synthétisés : des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique de petite masse, des polyamides de moyennes ou faibles masses portant des fonctions acides carboxyliques terminales, et enfin des polyesters terminés alcool aux deux extrémités.

1.1. Poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique)

La synthèse de copolymères poly(méthacrylate de méthyle-co-acide méthacrylique) (ou P(MMA-*co*-MAA)) de petites masses (Mn ≤ 25 000 g/mol) n'est pas explicitée ici car elle fait l'objet d'un paragraphe du Chapitre III, rédigé sous la forme d'un manuscrit d'article. Ces synthèses ont été réalisées au CRRA (Centre de Recherche Rhône-Alpes d'Arkema)

La séquence des monomères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle est déterminée par l'étude des triades des spectres RMN dans le DMSO et le DMF deutérés (détail en annexe). Les monomères acides sont principalement isolés entre deux monomères méthacrylates de méthyle, nous obtenons donc une bonne dispersion des acides. Néanmoins, contrairement aux polymérisations radicalaires de PMMA, où le polymère est atactique ([1]), les copolymères préparés par polymérisation radicalaire contrôlée sont très majoritairement syndiotactiques.

1.2. Polyamides

Des polyamides sont préparés en tube de verre en quantité de 50 ou 100 grammes. Différents polymères ont été préparés mais tous selon le même principe : les monomères

amino-acides sont introduits dans le réacteur. Ces monomères pouvant en théorie réagir jusqu'à obtenir un degré de polymérisation infini. Un diacide, utilisé pour contrôler la croissance des chaînes, est ajouté à raison d'une molécule par chaîne. Le diacide est dans tous les cas de l'acide adipique (à l'exception de la synthèse du polyamide 12 qui s'est faite avec de l'acide dodécanedioïque). La masse des chaînes est ainsi contrôlée. L'utilisation d'un diacide permet également d'obtenir des polyamides portant des fonctions acides aux deux extrémités. Pour le PA 11, le monomère est l'acide aminoundécanoïque, pour le PA 12 il s'agit de l'acide aminododécanoïque. Pour le PA 11/6/12 nous avons utilisé trois monomères en quantités massiques équivalentes : l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminohexanoïque et l'acide aminododécanoïque.

Le montage utilisé est représenté sur la Figure 28. L'agitation est assurée par une ancre, le réacteur est introduit dans un bain d'huile à 245 °C. La réaction est menée sous balayage d'azote afin d'évacuer l'eau dégagée lors de la polycondensation. Un tube de Dean-Stark est utilisé pour récupérer d'éventuels composés liquides à température ambiante emportés par le courant d'azote, et un bulleur permet de vérifier la présence du balayage d'azote. Le couple exercé sur l'ancre est enregistré durant la réaction, l'augmentation de viscosité est chaque fois trop faible pour être enregistrée. Les réactions ont été arrêtées après 1h30 à 245 °C.

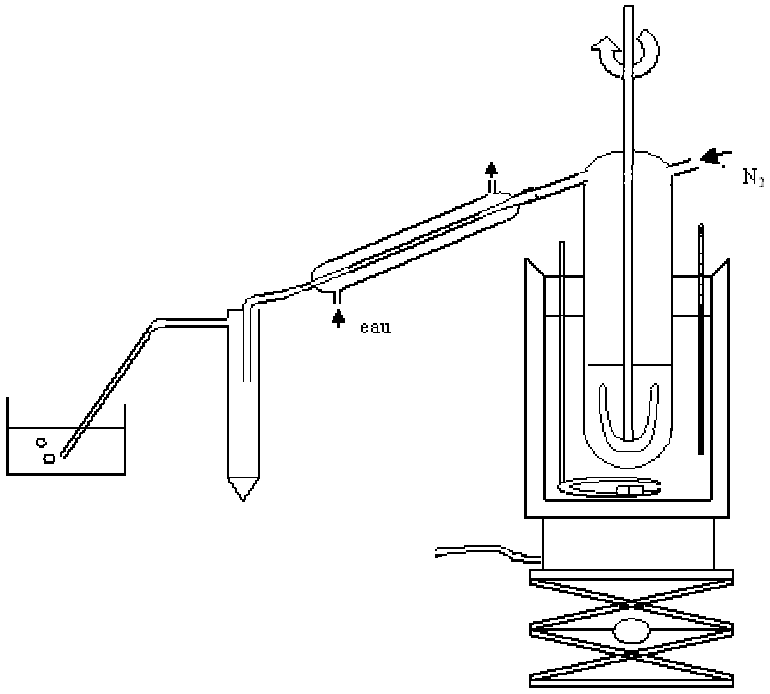


Figure 28 Schéma du montage utilisé pour la polycondensation de polyamides

La masse des produits obtenus est mesurée par GPC dans l'alcool benzylique à chaud ou dans l'HFIP (hexafluoro-isopropanol). Pour le PA 11 la masse mesurée est de 3300 g/mol, pour le copolyamide 11/6/12 elle est de 5000 g/mol. Pour le PA 12, des masses de 5000 et 14000 g/mol ont été obtenues. Des analyses RMN ont été effectuées pour s'assurer que les chaînes sont terminés diacide.

1.3. Polyesters

Deux types de polyesters ont été synthétisés : des polyesters amorphes à basse *Tg* et des poly(butylène téréphtalate) ou PBT, tous sont terminés di-alcool. La synthèse de ces polymères, réalisée en réacteur de verre à l'échelle de 35 grammes nécessite deux étapes.

1.3.1. Poly(butylène téréphtalate)

Pour la synthèse du PBT, les réactifs introduits étaient le butane diol et le diméthyle téréphtalate dans un rapport stœchiométrique de 2 diols pour un diester. Ils sont introduits dans le montage représenté en Figure 31. 30 ppm d'isopropoxyde de titane est ajouté comme catalyseur de la première étape, qui est une transestérification. Après avoir purgé plusieurs fois le système par courant d'azote et tirage sous vide successifs, le ballon est plongé sous azote dans un bain de métal à 200 °C pendant 5 heures. Cette première réaction est représentée sur la Figure 29

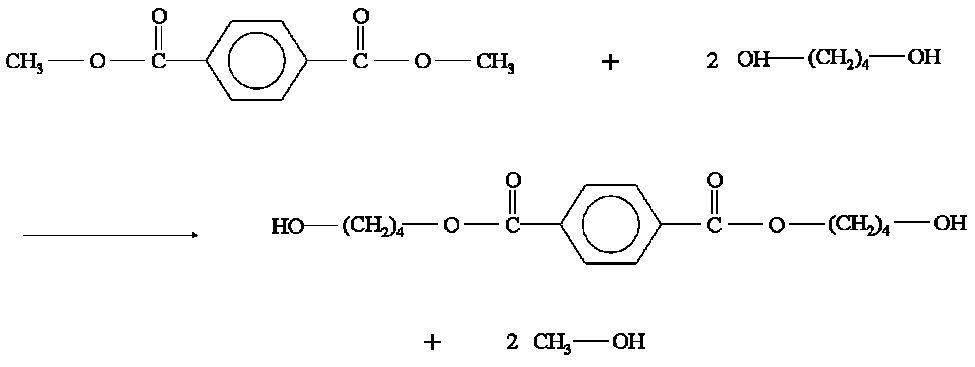


Figure 29 Synthèse du *bis*-(2-hydroxybutyl)téréphtalate

Après cette étape, une seconde transestérification est réalisée en introduisant 200 ppm d'un catalyseur (Sb_2O_2), le bain de métal fondu était réglé à 275 °C. Un vide poussé (de l'ordre de 0,05 mbar) est appliqué pendant 30 minutes, 45 minutes ou 2 heures en fonction de la masse moléculaire souhaitée. Le vide sert à évacuer le butane diol dégagé par cette réaction, qui est récupéré dans un ballon adjacent. Plus la quantité de diol retirée est importante, plus la masse du polymère est élevée.

Les PBT obtenus ont des *Mn* de 1500, 2000 et 4000 g/mol avec des indices de polymolécularité respectifs de 2,8, 3,4 et 3,5. Ils ont des températures de fusion de respectivement 217, 212 et 223 °C.

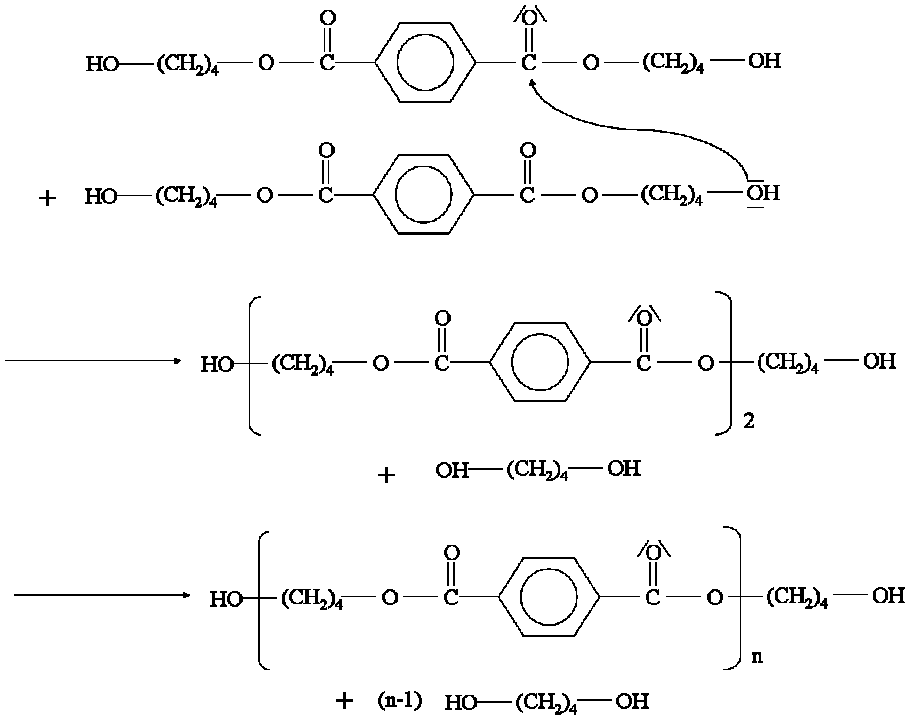


Figure 30 Transestérification menant à la synthèse du PBT

1.3.2. Polyesters amorphes

Pour les polyesters amorphes la première étape est une estérification. Les réactifs introduits sont le CHDA (acide cyclohexane-di-carboxylique) et le di-éthylène glycol en

excès (rapport 1/1,2). L'utilisation d'isopropoxyde de titane comme catalyseur n'est pas nécessaire car l'acide (le CHDA) catalyse la réaction. Pour la seconde partie, qui est une transestérification, 200 ppm de catalyseur (Sb_2O_2) est ajouté dans le réacteur, qui est ensuite introduit dans un bain de métal à 250 °C sous vide poussé pendant des durées de 30 minutes, 45 minutes ou 2 heures en fonction de la masse souhaitée.

Ces polyesters présentent des *Mn* de 8900 (*Ip* = 1,65), 7300 (*Ip* = 1,28) et 5900 (*Ip* = 1,64) et des températures de transition vitreuse proches de 20 °C.

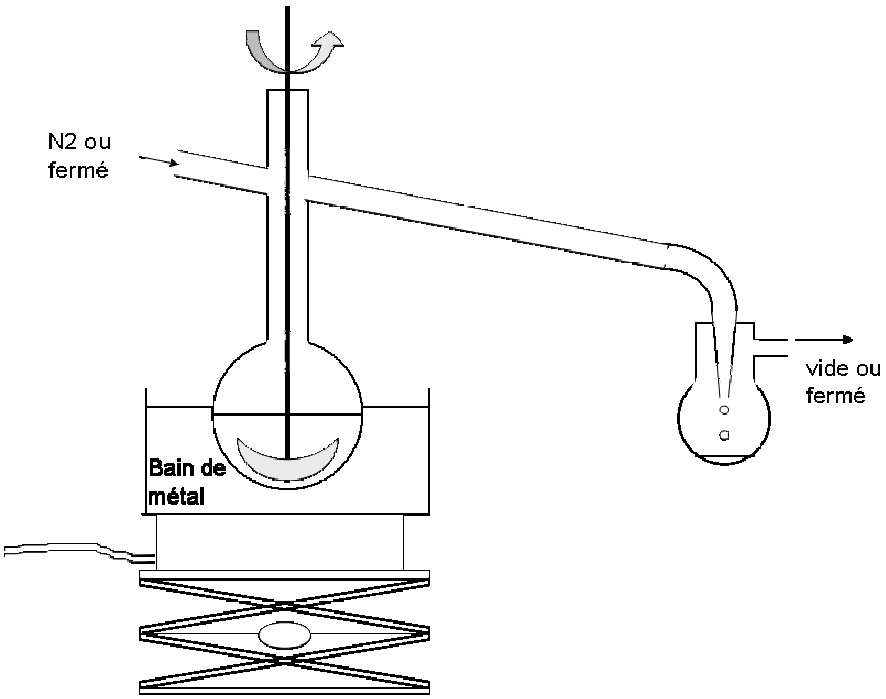


Figure 31 Montage utilisé pour les synthèses de polyesters

2. Greffage d'UDETA sur des polymères

Le greffage d'UDETA a été réalisé de différentes manières. Le greffage en extrudeuse a été utilisé pour les réactions amine-anhydride en masse. Pour le greffage des polyamides, qui ne comportent pas de fonctions anhydride, des temps de réaction plus longs sont nécessaires. On a alors procédé en introduisant UDETA comme co-monomère au cours de la polycondensation. Le greffage d'UDETA sur anhydride par voie solvant a été utilisé pour obtenir des taux de greffages voisins de 100 % nécessaires à certaines études quantitatives. Une dernière méthode a consisté à modifier UDETA en y ajoutant une fonction isocyanate en extrémité, celle-ci est alors potentiellement réactive sur des polymères portant des groupes OH. Dans le cas du PMMA contenant des monomères acide méthacrylique (ou du copolymère MaM-ABu-MaM contenant ces mêmes monomères), le greffage d'UDETA implique une préalable formation d'anhydride le long de la chaîne. Cette étape est présentée dans le Chapitre III (rédigé sous forme d'article) consacré à la rhéologie des PMMA modifiés par la chimie supramoléculaire.

2.1. Greffage d'UDETA en extrudeuse

Les polymères sur lesquels UDETA a été greffé en micro-extrudeuse sont : i) le PMMA (ou plus exactement des copolymères P(MMA-*co*-MAA) porteurs de fonctions anhydrides), ii) le SMA (copolymère de styrène et anhydride maléique) et iii) des polyéthylènes (PE) fonctionnalisés (copolymères d'éthylène, d'acrylate d'éthyle ou de butyle, et d'anhydride maléique). Dans tous les cas, l'amine d'UDETA réagit sur une fonction anhydride. Cette réaction étant très rapide, elle est adaptée aux greffages lors d'extrusions industrielles où les temps de séjour du polymère à chaud ne sont que de quelques minutes. Ce procédé a été testé en utilisant des micro-extrudeuses DACA (capacité 5 g) ou DSM (capacité 15 grammes) munies d'une recirculation. La Figure 32 représente l'intérieur de ce type de mélangeur.

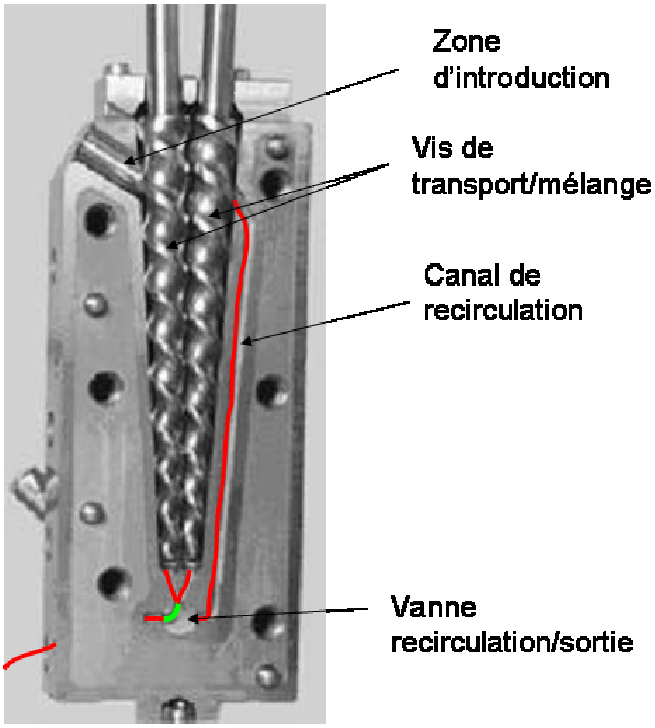


Figure 32 Intérieur d'une micro-extrudeuse. Nous pouvons voir la déviation permettant de diriger la matière vers le canal de recirculation, ou au contraire de la faire sortir de l'appareil (cas représenté). Le mélange et le transport sont assurés par deux vis co-rotatives.

La réaction amine-anhydride étant très rapide ([1], [2], [3]), la température d'extrusion doit être optimisée essentiellement en fonction de la rhéologie du polymère utilisé. Pour les PMMA de petites masses, elle a été fixée à 180 °C, alors que pour ceux de grandes masses la température est fixée à 220 ou 230 °C. Les SMA sont également greffés à 220 °C. Par contre, les PE, qui ont des points de fusion bas et qui sont très fluides en fondu, ont pu être modifiés par UDETA à relativement basses températures. Le plus visqueux des PE utilisé (température de fusion : 107 °C) a été extrudé à 160 °C et le plus fluide, qui a son point de fusion à 65 °C, à 120 °C. Dans tous les cas, UDETA est introduit une fois que le polymère est fondu.

2.2. Greffage d'UDETA en solution (SMA et PMMA)

Les SMA et certains PMMA ont été greffés en solution. Le solvant utilisé est le chloroforme. Le polymère est introduit à 10 % en volume, le tout est chauffé jusqu'à 55-

60°C. UDETA est introduit en solution à 3 wt % dans le chloroforme. Le greffage sur PMMA en solution a été utilisé pour vérifier que la réaction se fait rapidement à température modérée. Pour le SMA, le taux de greffage par extrusion est limité par la viscosité du produit, si le greffage entraîne une augmentation trop importante de la viscosité, le polymère ne peut plus être extrudé. Ainsi, le SMA qui contient beaucoup d'anhydride (28 % en poids), ne pouvait pas être greffé par UDETA à des taux supérieurs à 4 % en poids. La voie solvant est utilisée pour atteindre des greffages de 10 %. Le SMA greffé UDETA n'étant pas soluble dans le chloroforme, le greffage se traduit par une précipitation du polymère. De fait, l'introduction d'UDETA dans une solution de SMA entraîne une opacification immédiate du milieu, preuve de la très grande rapidité de la réaction.

2.3. Greffage d'UDETA par condensation (polyamides)

Le greffage d'UDETA sur les fonctions acides carboxyliques présentes dans les polyamides a été réalisé de deux façons différentes, soit par post-fonctionnalisation de polymères portant des fonctions COOH aux deux extrémités, soit en utilisant UDETA comme co-monomère lors de la synthèse des polyamides.

2.3.1. Greffage d'UDETA sur polymères terminés di-acide

Ce greffage est une aminolyse d'acide conduisant à un amide. C'est une réaction similaire à celle réalisée lors de la synthèse des polyamides, nous avons donc utilisé un procédé similaire. Le montage est basé sur celui représenté sur la Figure 28, auquel est ajouté un tube de Vigreux entre la sortie du réacteur et le condenseur destiné à empêcher qu'une partie de l'UDETA ne soit éliminée par le courant d'azote. Le réacteur est là aussi immergé dans un bain d'huile à 240 °C, la température à l'intérieur du réacteur se situe aux alentours de 230 °C. La réaction est poursuivie pendant 2h30. Le système est alors mis sous vide pour une période de quelques minutes (10-30 min) afin d'extraire l'eau dégagée qui n'aurait pas été emportée par le courant d'azote, et éventuellement l'UDETA non réagie.

Le couple d'agitation augmente assez vite au début de l'expérience puis se stabilise après deux heures, l'augmentation totale est d'environ 50 %. Des analyses GPC

subséquentes montrent une masse identique ou légèrement inférieure à celle du polymère initial.

2.3.2. Greffage d'UDETA lors de la polycondensation

Une méthode de greffage d'UDETA un peu différente a été réalisée. Les étapes de polycondensation et greffage décrites précédemment ont été combinées en une seule : UDETA est introduit avec les monomères et le diacide limiteur de chaîne. Le procédé de polycondensation précédemment décrit est utilisé. Seul diffère le temps de réaction, qui est fixé à 3h30 au lieu de 1h30. Le couple d'agitation augmente fortement lors de cette synthèse, pratiquement d'un facteur 2, alors qu'en l'absence d'UDETA, après avoir diminué d'environ 30 %, il atteint une valeur finale proche de celle mesurée initialement.

2.4. Mise en évidence et quantification du greffage

L'efficacité du greffage est vérifiée par différentes méthodes. La plus simple, et la première naturellement observée, est l'évolution du couple d'agitation lors du mélange (ou la précipitation lors du greffage en solution). Lorsque les composés sont solubles, des analyses par RMN, par spectroscopie infrarouge et par GPC permettent de quantifier plus précisément l'avancement de la réaction.

2.4.1. Evolution de la viscosité du milieu

La viscosité est directement reliée au couple mécanique exercée sur les organes de mélange (vis pour extrudeuse ou ancre pour le réacteur), ces deux données étant proportionnelles ([4]), le suivi du couple fournit donc une évolution de la viscosité du polymère.

La Figure 33 illustre les augmentations de couple observées lors du greffage en extrudeuse par réaction avec UDETA sur un polymère très fluide (PMMA petite masse). Le taux de greffage est ici très élevé (10 % massique d'UDETA). Au moment de l'introduction de l'amine le couple baisse suite à une plastification induite par ce composé. Le couple remonte ensuite très rapidement pour se stabiliser après quelques minutes. L'augmentation

de couple est due à l'association des stickers, greffés aux chaînes, qui lient les chaînes les unes aux autres. L'augmentation de viscosité est une preuve que le greffage se produit et qu'il est très rapide.

Le greffage en tube de verre sur polyamide induit une évolution similaire mais sur des temps beaucoup plus longs.

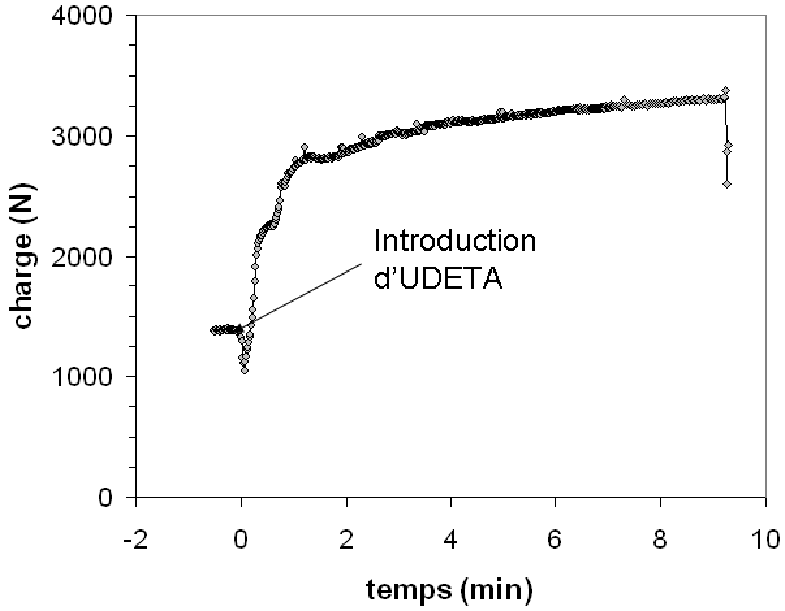


Figure 33 Greffage à haut taux d'UDETA sur un PMMA de faible masse, à 180 °C en micro-extrudeuse

2.4.2. Analyse des masses après greffage par GPC

Après greffage, la masse des polymères a été contrôlée par GPC pour s'assurer que les augmentations de viscosité observées ne sont pas dues à la formation de liaisons chimiques entre chaînes. Une légère augmentation de la masse est attendue, égale à la masse des stickers présents sur les chaînes. La Figure 34 représente les signaux du viscosimètre de la GPC pour un PMMA3 non greffé et pour le même polymère greffé à différents taux (le réfractomètre donne des résultats identiques). Le greffage à 100% des fonctions anhydrides correspond à 10 % massique d'UDETA dans le polymère. Néanmoins, la masse moyenne des chaînes n'augmente que très légèrement, le pic de distribution de masse est légèrement déplacé vers les basses masses avec le greffage, et quelques hautes masses apparaissent, mais la masse moléculaire moyenne en masse *Mw* reste quasiment constante. Ces très

légères variations peuvent être dues à de légères disparités de répartition des anhydrides, les longues chaînes semblent avoir été greffées, proportionnellement à leur masse, de manière un peu plus importante que les courtes.

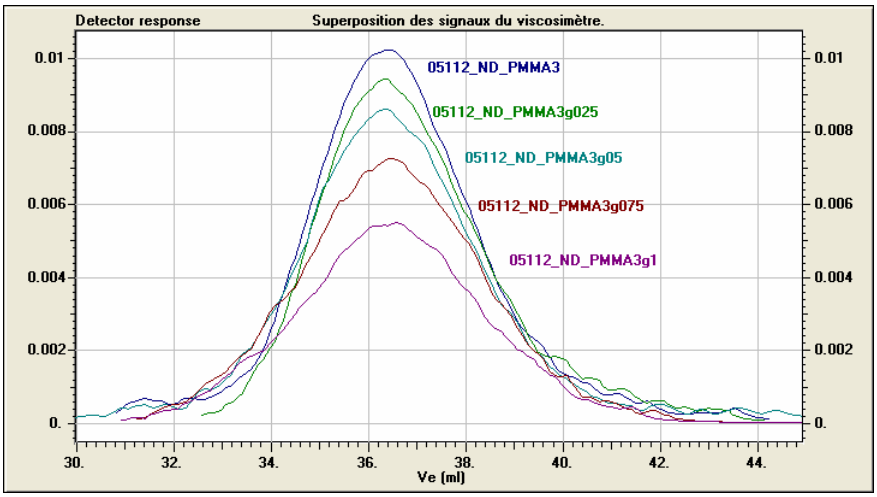


Figure 34 Superposition des signaux du viscosimètre obtenus par GPC pour un échantillon de PMMA pur et greffé par UDETA à différents taux des fonctions anhydrides : 25 % (g025), 50 % (g05), 75 % (g075), 100 % (g1)

2.4.3. Mesures par spectroscopie infrarouge

Les polymères greffés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge en solution à 1,5 % dans le choloroforme. Le suivi des bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ = 1805 cm^{-1} et $\nu_{C=O}$ = 1760 cm^{-1} des anhydrides permet de suivre l'évolution du greffage. La Figure 35 représente les signaux de ces bandes lors d'un greffage d'UDETA sur PMMA en micro-extrudeuse à 230 °C. Les quatre spectres correspondent au produit avant greffage (« pur »), puis au produit après 2, 6 et 10 minutes de réaction avec UDETA. Nous observons que la réaction est très rapide : après 2 minutes, quasiment toutes les fonctions anhydride ont été consommées. Le taux d'anhydride remonte ensuite car à 230 °C les anhydrides peuvent être régénérés : l'acide créé par la réaction amine-anhydride peut réagir avec un ester voisin pour reformer un cycle (Figure 36). Le taux d'anhydride peut être estimé d'après l'intégrale des signaux à 1805 et 1760 cm^{-1}. Un étalonnage réalisé au préalable à partir de solutions connues permet d'évaluer le taux d'anhydrides. La Figure 36 montre qu'une formation d'imide peut aussi

intervenir, nous n'avons néanmoins jamais observé de signaux caractéristiques des imides, et la régénération d'anhydride a bien été mise en évidence.

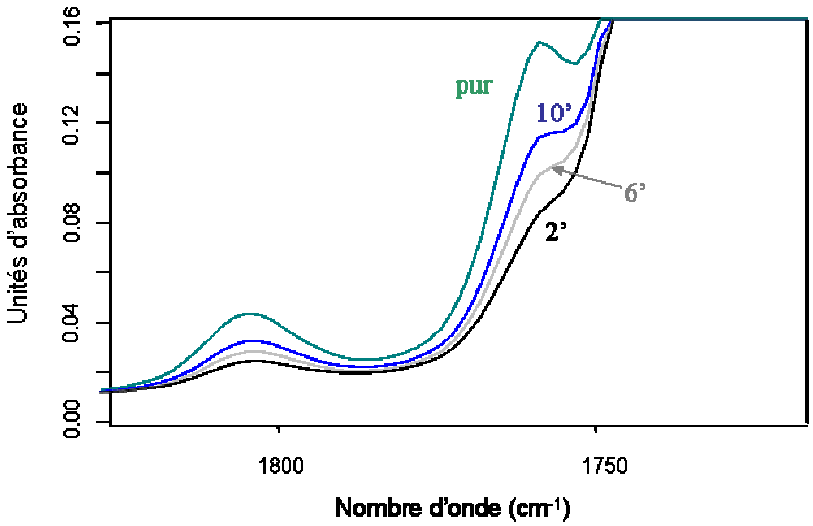


Figure 35 **Evolution des bandes d'absorption $\nu_{C=O}$ des anhydrides lors d'un greffage d'UDETA sur PMMA à 230 °C. Aux temps longs, on constate que les anhydrides sont régénérés.**

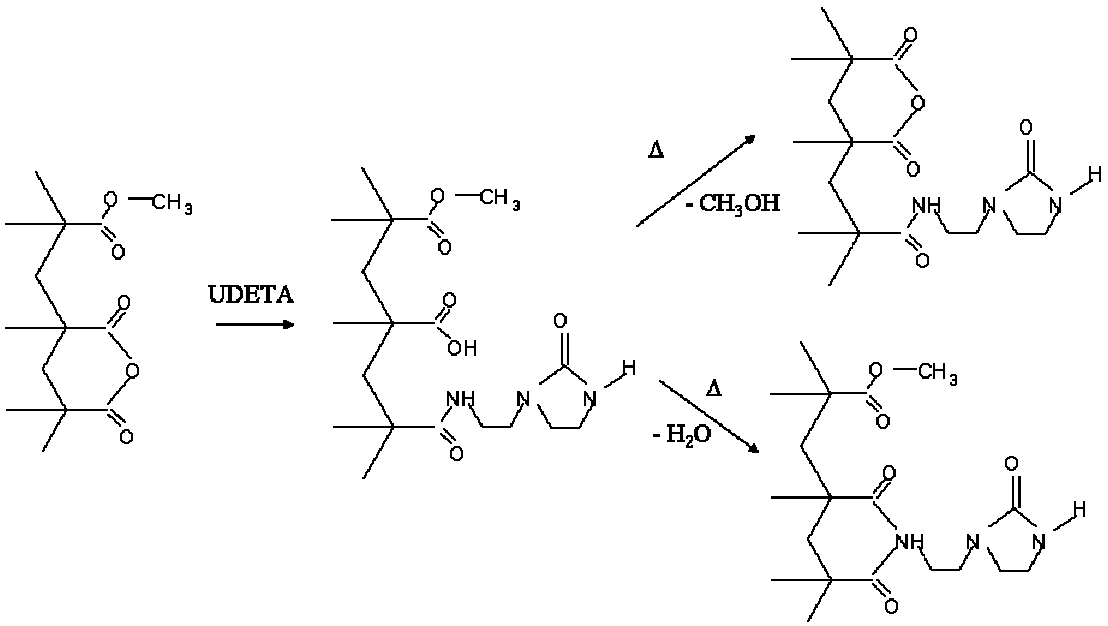


Figure 36 **Possibilités de formation d'anhydrides ou d'imides après réaction de l'anhydride avec UDETA**

Lors du greffage sur PE copolymérisé avec des anhydrides maléiques et des monomères acryliques, la reformation d'anhydrides aux temps longs d'extrusion est peu observée car peu d'anhydrides sont voisins d'une fonction ester. De plus, le greffage étant ici réalisé à température modérée, la formation de cycle anhydride est très longue.

Le greffage sur SMA quant à lui forme des imides détectables par la présence de bandes $\nu_{C=O}$ vers 1702 cm^{-1} pour des temps d'extrusion suffisamment longs. Cette bande est néanmoins difficile à quantifier car elle se superpose à la bande $\nu_{C=O}$ des imidazolidones impliquées dans des liaisons hydrogène. Pour ces produits, nous n'observons pas de bande $\nu_{C=O}$ d'amide significative (entre 1660 et 1690 cm^{-1}). L'absence d'imide dans les PMMA s'explique par la différente nature des anhydrides : dans le cas du PMMA il s'agit d'anhydrides glutariques, contrairement au SMA où les anhydrides sont de type succinique. De plus, il y a une concurrence entre la formation d'imide et la régénération d'anhydrides. Dans la littérature, il apparaît que la formation d'imide est chose courante lorsque l'on part d'un anhydride succinique ([5], [6]), mais est rare, car difficile, quand l'anhydride d'origine est de type glutarique ([7]).

Dans tous les cas, des formations significatives de cycle suite à des réactions de déshydratation sont observées pour des temps supérieurs aux temps d'extrusion classiques (2 à 4 minutes).

Une autre méthode de suivi du greffage consiste à mesurer la formation d'amides formés. La bande d'absorption des carbonyles située autour de 1670 cm^{-1} est très large en raison de la présence d'amides liées par des liaisons hydrogène, et d'autre libres, et de la proximité de la bande $\nu_{C=O}$ de l'imidazolidone à 1700 cm^{-1}. Un étalonnage préalable a été réalisé à l'aide de solutions d'un PMMA dont le taux de greffage (voisin de 100 % des anhydrides présents) est suffisamment élevé pour être déterminé par RMN.

2.4.4. Analyses par RMN

Des analyses par RMN du proton ont été réalisées sur quelques PMMA greffés UDETA pour vérifier l'efficacité du greffage. Cette technique (ainsi que de la RMN du C13) est la mesure de référence pour les polyamides. En effet, ces polymères ne peuvent pas

être analysés par spectroscopie infrarouge en raison de l'importance de la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ de l'amide autour de 1670 cm^{-1} naturellement présente. Des spectres RMN du proton et du C13 ont été réalisées sur des échantillons de polyamide en solution dans des mélanges HFIP / dichlorométhane (CD_2Cl_2). Les fins de chaînes polyamide sont étudiées, ainsi que le CH_2 en α de l'extrémité NH_2 (ou amide si la réaction a eu lieu), et le carbonyle qui résulte du greffage d'UDETA.

3. Greffage après modification d'UDETA

3.1. Modification d'UDETA par un diiscocyanate

UDETA se greffe très facilement sur les anhydrides, la réaction est par contre beaucoup plus longue sur de nombreuses autres fonctions. Nous avons cherché à introduire un groupe plus réactif que l'amine présente. Pour ce faire, nous nous sommes inspiérs de la méthode de synthèse de UPy, mise au point par l'équipe de Meijer. L'idée est de faire réagir l'amine primaire sur une seule des deux fonctions d'un diisocyanate, en jouant sur les quantités. Dans nos expériences, de l'hexane-diisocyanate (ou HDI) est introduit avec UDETA dans un rapport molaire 6 / 1. La réaction amine-isocyanate est très rapide : la réaction entre une amine aliphatique primaire et un isocyanate est mille fois plus rapide qu'entre un isocyanate et l'eau.

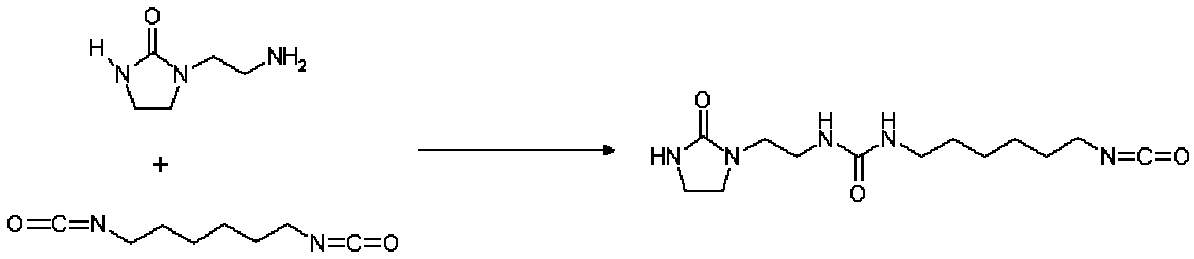


Figure 37 Réaction entre UDETA et hexane-diisocyanate

Néanmoins, bien que cette réaction soit très rapide, un large excès de HDI reste nécessaire pour limiter la probabilité de réaction aux deux extrémités d'une molécule de HDI. La réaction (Figure 37) est réalisée à l'échelle de 45 grammes dans un ballon en verre fermé par un septum. Un balayage d'azote est effectué avant le chauffage pour éliminer toute trace d'eau (le ballon était en étuve à 90 °C avant l'introduction des réactifs). Le ballon est ensuite introduit dans un bain d'huile à 80 °C pendant 24 heures.

Une distillation a ensuite été effectuée pour retirer éliminer l'excès de diisocyanate. Un vide de 0,1 mbar a été appliqué. L'ébullition de HDI se produit pour des températures en

haut de réacteur comprises entre 57 et 70 °C. La température du bain a été graduellement élevée jusqu'à 100 °C afin d'évacuer le plus d'isocyanate non réagi possible. Au-delà de 100 °C, les isocyanates peuvent réagir entre eux et former des cycles triazines ([8], [9]), il était donc important d'éviter de trop chauffer, d'où l'utilité d'avoir un vide poussé.

Du diisocyanate étant néanmoins toujours présent en petite quantité, un lavage à l'hexane, puis deux au chloroforme (au préalable séché sur alumine activée) ont été effectués. Le produit a ensuite été séché sous vide. Toutes ces étapes ont été réalisées sous azote pour éviter l'introduction d'eau dans le milieu. Le rendement de la réaction a été estimé à 69 % : l'UDETA non réagi a été éliminée par les lavages successifs. Le composé final est appelé UDETA-HDI. Sa structure a été contrôlée par RMN et spectroscopie infrarouge.

Le rendement mentionné ci-dessus ne doit pas être considéré comme définitif. Si la multiplication des étapes de purification permet d'éliminer efficacement les composés non réagis, elle augmente aussi la probabilité de contact avec l'humidité ambiante. Une amélioration pourrait être également réalisée en recueillant UDETA-HDI non pas sous forme solide mais en suspension dans un liquide. En effet avant l'évaporation du chloroforme, après la dernière étape d'élimination de HDI résiduel, on constate que UDETA-HDI non encore complètement cristallisé se présente sous l'apparence d'un latex. Il est possible que sous cette forme, UDETA-HDI soit plus à même de réagir avec les polymères dans lesquels il n'est pas soluble.

3.2. Greffage de UDETA-HDI en extrudeuse sur un PBT

La réaction alcool-isocyanate est schématisée sur la Figure 38. Le mode de préparation que nous avons employé est inspiré des synthèses du groupe de T. Long ([10]). Dans le cas du PBT dont la température de fusion est de 222 °C et qui est un polymère essentiellement insoluble, le greffage a été réalisé en micro-extrudeuse DACA à une échelle de 5 grammes. Le PBT utilisé, dont la synthèse est décrite plus haut est de masse Mn = 4000 g/mol et comporte des terminaisons OH aux deux extrémités. Après chargement du polymère, UDETA-HDI est introduit en micro-extrudeuse à 230 °C (température matière) sous balayage d'azote. Le produit est recueilli après 8 minutes.

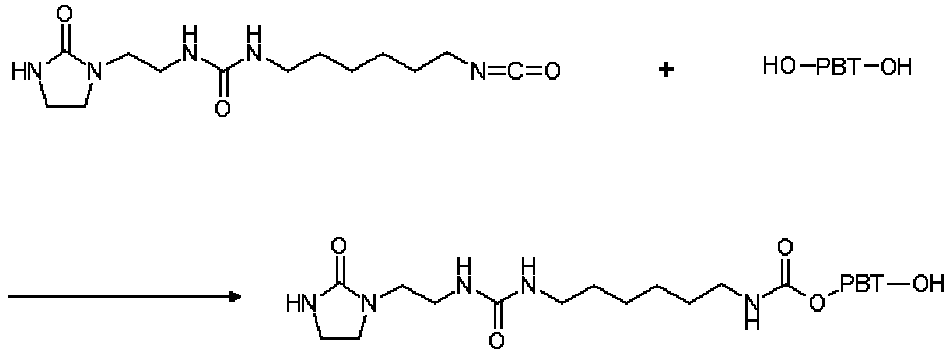


Figure 38 Réaction de greffage d'UDETA-HDI sur un PBT terminé diol

En raison de l'insolubilité de ce polymère greffé dans la plupart des solvants, nous n'avons pas pu mener d'analyse du produit après l'extrusion réactive. Ce produit ne fondant que vers 220°C, une étude rhéologique n'a pas non plus été possible : au-delà de 240°C, UDETA risque de se dégrader, la gamme de températures disponible est donc trop restreinte pour étudier la thermo-dépendance. La dissociation des stickers est aussi trop importante pour observer une augmentation de la viscosité par rapport au produit non greffé.

3.3. Greffage de UDETA-HDI sur un polyester amorphe

Les polyesters amorphes dont la préparation est décrite ci-dessus (§1.3.2) ont une *Tg* de – 20 °C, à température ambiante ils ont l'aspect d'un polymère fondu visqueux. Le greffage sur UDETA-HDI peut donc être réalisé à relativement basse température. Un catalyseur (dilaurate de dibutyle étain ou DBTDL) est nécessaire pour que cette réaction se produise vers 50 °C. Cependant, aucun milieu réactionnel satisfaisant n'a été trouvé en raison de la quasi insolubilité de UDETA-HDI dans tous les solvants essayés. Un test de réaction en masse a été effectué comme suit sur un échantillon de 1 g. UDETA-HDI et le polyester amorphe en proportions stœchiométriques (respectivement 90,8 mg et 1 g) ont été mélangés au mortier afin d'obtenir la meilleure dispersion possible. Toutes les manipulations ont été réalisées sous azote. Une partie du mélange a été déposée sur une cellule ATR chauffante. L'évolution des bandes caractéristiques des groupes impliqués dans la réaction a été suivie par spectroscopie infrarouge. Le reste du produit a été introduit dans une étuve sous vide à 100 °C pendant 20 heures. Après réaction, le polyester amorphe

modifié se présente comme un liquide visqueux dans lequel l'excès d'UDETA-HDI non réagi forme une suspension. La purification est réalisée par extraction au THF, filtration et évaporation sous vide.

3.4. Efficacité du greffage

L'efficacité du greffage d'UDETA-HDI sur un polyester a été étudiée par spectroscopie infrarouge (FTIR) et par des mesures rhéologiques. De faibles rendements sont attendus en raison de l'insolubilité d'UDETA-HDI dans la plupart des solvants. Du fait que ce composé se trouve sous forme de poudre d'une granulométrie de 100 à 500 µm, la surface contact avec le polymère est très faible.

3.4.1. Suivi par spectroscopie infrarouge

La méthode utilisée a été décrite précédemment, le mélange polyester / UDETA-HDI est placé sur une cellule pour l'étude par réflexion (ATR) à 100 °C. La bande d'absorption des isocyanates à 2270 cm^{-1} diminue, preuve de la disparition de ces groupes réactifs. Cette bande étant très intense, sa baisse est facile à suivre mais elle n'est pas une preuve de réaction car les isocyanates réagissent aussi avec l'eau. Pour les autres bandes caractéristiques de la réaction isocyanate-alcool, un traitement des spectres est nécessaire en raison de leur moindre intensité. A ces spectres a été soustrait un spectre réalisé après 3 minutes de réaction (aux temps plus courts, la température n'est pas assez stable), les résultats présentés ici sont obtenus après soustraction. Un massif vers 3300 cm^{-1}, caractéristique de l'élongation des liaisons NH apparait. Vers 1220 cm^{-1}, une bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison N-C(-O) est également visible. Dans la zone 1600-1700 cm^{-1}, représentée sur la Figure 39, deux bandes caractéristiques apparaissent : une bande due à l'élongation du carbonyle de l'uréthane vers 1680-1685 cm^{-1}, et vers 1625 cm^{-1} la bande caractéristique de la déformation « bending » des liaisons N-H. Malgré le manque de résolution des spectres, toutes les données enregistrées indiquent la réaction effective de HDI-UDETA avec le polyester avec la formation de ponts uréthane.

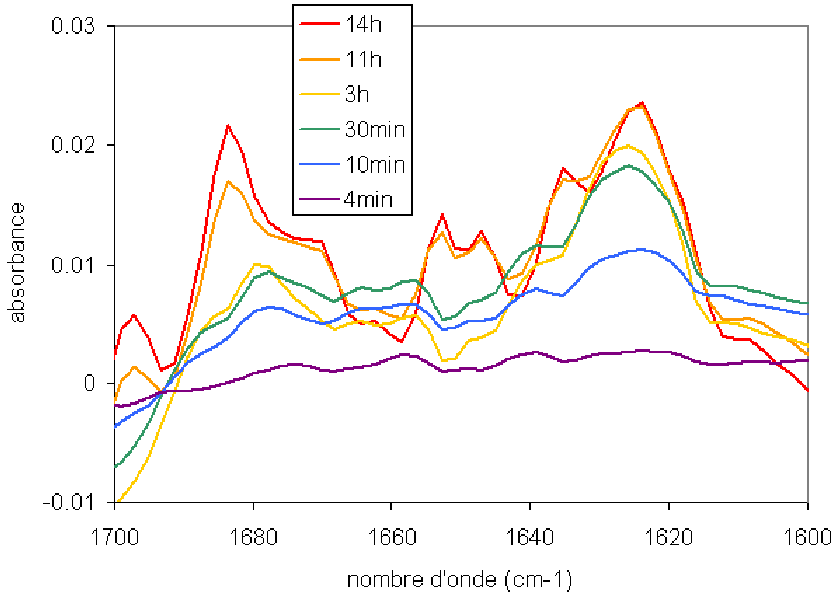


Figure 39 Spectres infrarouge de polyester – UDETA-HDI à différents temps, après soustraction d'un spectre réalisé à 3 minutes.

3.4.2. Viscoélasticité du mélange après réaction

Le but de cette partie est de confirmer, de façon indirecte, l'efficacité du greffage par réaction de UDETA-HDI sur les fonctions alcool résiduelles d'un polyester et d'en estimer les conséquences sur les propriétés rhéologiques. Le polyester amorphe modifié suivant la procédure §3.3 ainsi que le même polymère amorphe non modifié ont été analysés par rhéologie dans la géométrie plan/plan. Pour une déformation appliquée de 3 %, l'analyse révèle, dans les deux cas un comportement de liquide viscoélastique simple. Néanmoins, malgré le faible taux de conversion mesuré par spectroscopie, on constate que le polyester modifié présente une viscosité de 50% plus élevé que celle du polyester non modifié. L'élévation du module *G''* (Figure 13) apparaît comme une autre preuve de la réaction de UDETA-HDI.

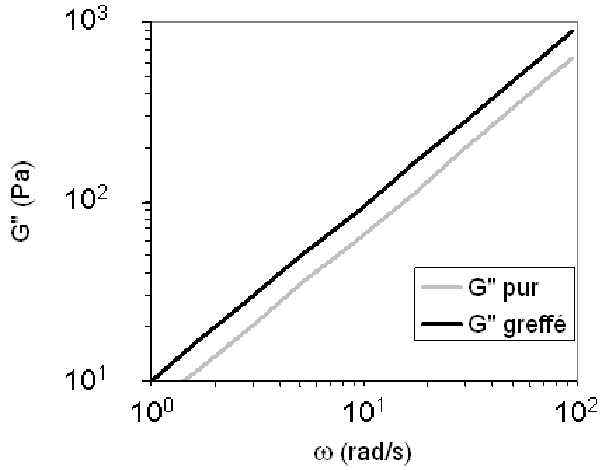


Figure 40 Modules visqueux à 80 °C du polyester avant et après réaction

4. Conclusion

Nous venons de présenter les méthodes qui nous ont permis d'obtenir des polymères porteurs de groupes associatifs. L'efficacité du greffage a été mise en évidence par des méthodes analytiques et par de premières observations sur l'évolution de la viscosité. Nous avons pu nous assurer de l'absence de réticulation chimique qui aurait rendu les comparaisons entre produits modifiés et non modifiés très difficile, voire impossible. Une première étude du greffage de la molécule UDETA après modification de celle-ci par un di-isocyanate a été effectuée. En dépit des faibles rendements atteints, dus essentiellement à des problèmes de solubilité des réactifs, le concept du greffage par la voie isocyanate a pu être validé. Pour optimiser le processus, nous avons suggéré de recueillir et d'utiliser UDETA-HDI en suspension dans un liquide plutôt que sous forme solide.

5. Références

[1] Freluche M. thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2005**

[2] Harvey N. G.; Bortnick N. M.; Hallden-Abberton M. P.; Queenan R. B.; Goldman T. D. *European Patent* 0500361, USA, 1992

[3] Orr C. A. ; Cernohous J. J.; Guegan P.; Hirao A.; Jeon H. K.; Macosko C. W. *Polymer* **2001**, *42*, 8171-8178

[4] Bousmina M. ; Ait-Kaidi A. ; Faisant J. B. *Journal of Rheology* **1999**, *43*, 415-433

[5] Padwa A. R. ; Sasaki Y. ; Wolske K. A. ; Macosko C. W. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemsitry* **1995**, *33*, 2165-2174

[6] Schäfer R. ; Kressler J. ; Neuber R. ; Mülhaupt R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5037-5042

[7] Li X. ; Zhan J. ; Li Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7584-7594

[8] Foley S. R. ; Zhou Y. ; Yap G. P. A. ; Richeson D. R. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 924-929

[9] Spirkova M. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *85*, 84-91

[10] Yamauchi K.; Kanomata A.; Inoue T.; Long T. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519-3522

Chapitre III

Rhéologie de Polymères Greffés UDETA

La rhéologie des polymères est fortement affectée par la présence de groupes associatifs, elle apparaît souvent comme le premier élément indiquant la présence de ces entités. Elle est également une des méthodes analytiques apportant le plus d'informations sur les modifications engendrées par les stickers. Etant donnée l'importance de l'étude de la viscoélasticité de ces systèmes, nous avons logiquement commencé par nous intéresser à ce point. Afin d'isoler la contribution des groupes associatifs des autres paramètres dépendant des polymères, nous avons basé la majeure partie de cette analyse sur un polymère : le PMMA. La rhéologie de PMMA greffé UDETA fait l'objet d'un manuscrit d'article qui est présenté ici. Les modifications des comportements viscoélastiques observées seront présentées et commentées. La seconde composante de l'article sera l'utilisation du modèle dit de « Reptation Collante ». Jusqu'à présent, ce modèle n'a été utilisé que pour des polymères en solution. Nous examinerons s'il peut s'appliquer aux polymères fondus.

Afin de voir si les caractéristiques observées peuvent être généralisées à d'autres systèmes, nous présenterons ensuite les comportements rhéologiques de différents polymères greffés UDETA. Viendront d'abord des copolymères de méthacrylate de méthyle et de co-monomères portant des groupes associatifs. Nous verrons si ces copolymères ont des comportements similaires au PMMA greffé. Nous présenterons ensuite la rhéologie de SMA et de polyéthylènes fonctionnalisés avec des anhydrides (Lotader) modifiés UDETA, dans ces deux cas, les stickers sont, comme pour le PMMA, statistiquement greffés le long des chaînes. Nous terminerons en présentant brièvement la rhéologie de polymères porteurs de stickers aux extrémités des chaînes.

1. Rheology of PMMA modified by supramolecular chemistry

1.1. Abstract

Associating poly(methyl methacrylate) (PMMA) have been synthesized using stickers able to create multiple hydrogen bonds. An original sticker, 2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA), has been graft by reactive extrusion on entangled and unentangled PMMA. The characteristics of these polymers have been investigated using rheology and Infra-Red spectroscopy. The viscoelastic behavior of graft PMMA is strongly affected by the density of supramolecular groups, and $\nu_{C=O}$ stretching bands of the Infra-Red spectra have been found to be highly temperature-dependent. These data have been used to estimate the binding energy of the stickers, both techniques have provided very close results. The value of this energy was used to model the rheological behavior of these associating chains with the Sticky Reptation model.

1.2. Introduction

The use of plastics has constantly and rapidly grown for decades. A constant challenge faced by the thermoplastics industry is to improve the end properties such as heat or mechanical resistance, solvent, weathering resistance etc… while increasing the productivity during processing. The first demand often requires the use of high molecular weight or branched polymers whereas fast processing requires low viscosity and the absence of elasticity. It is usually associated to low molecular weight polymers. Besides having adverse effects on product properties, using such short chains is also detrimental for melt strength. Within this framework, the concepts introduced by supramolecular chemistry consisting in associating molecules by non covalent thermally reversible bonds seem to be particularly appealing. Using multiple hydrogen bonds seems to offer interesting possibilities. In the seminal series of papers by Stadler and de Lucca Freitas ([1], [2]) polybutadienes substituted with urazole groups were considered, resulting in dramatic

rheological changes. Even more spectacular interactions have been described by Lehn and co-workers ([3]). Their work on supramolecular polymers was based on small molecules bearing complementary units able to form triple-hydrogen-bonds, the spontaneous association of which creates polymer-like chains, where the monomers are linked through reversible interactions. These groups, bearing functions able to form multiple-hydrogen-bonds, are called "stickers". The group of Lehn has introduced several efficient DNA-inspired stickers ([3], [4], [5], [6]). A sticker with a very strong association, based on ureidopyrimidinone, able to form four-fold hydrogen-bonds in parallel, has been synthesized by Meijer and Sijbesma ([7], [8]). More recently, urea-based sticker has been developed by Bouteiller ([9], [10]), permitting multiple aggregation stackings. Another way to obtain polymers combining the melt properties of short polymers with the mechanical behavior of long polymeric chains can be achieved by grafting stickers on existing low molecular weight polymers. The Meijer and Sijbesma's sticker has been widely used to obtain polymer chains grafted with groups able to form strong reversible interactions ([8], [11], [12], [13], [14], [15]). Nevertheless, these systems rarely exhibit good mechanical properties and low melt viscosity. Recently, the group of Long ([15]) synthesized a poly(butylene terephtalate) fitted with ureidopyrimidone end groups that exhibits both properties. Leibler and co-workers ([16][19]) have developed an original sticker: amidoethyl-imidazolidinone. This fragment is based on the imidazolidone heterocycle, which is expected to form hydrogen bonds by association of N-H and C=O groups. The other advantage of this sticker is to be easily introduced in various systems whenever carboxylic groups or carboxylic acid derivatives such as acid chlorides, or anhydrides, are present by reaction of one of these groups with 2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA).

Most of the previous graftings of stickers to polymer chains were carried out in solution or required a purification process. Despite the good results they exhibit, these methods are not industrially suitable. We have developed a method where the grafting occurs during a reactive extrusion, the polymer is then ready for use after this step.

Here, we are interested in polymers modified by UDETA, we will show that this group may offer interesting compromises between mechanical properties and rheology. These supramolecular groups, bore by the polymer chains, are thus linked to one another by hydrogen bonds. These junctions break and form in the time of processes or experiments,

which strongly affects the rheological behavior of modified polymers, compared to polymers without associating groups. The rheology of modified polymers is strongly affected by the number of stickers along the chains and their lifetime: the longer is the lifetime of these junctions and the more of stickers there is, the slower is the polymer diffusion, or the longer is the relaxation time. An excess of stickers will thus give rise to a network; in typical times of processing, the behavior of this molten polymer will be the one of an elastomer. A compromise should be found between the number of temporary bonds needed to obtain good properties at room temperature, and the fluidity at high temperatures. The solution is not trivial, some theoretical tools have been developed to predict the rheology of these modified systems. The lifetime of the stickers has a major impact on the rheological behavior, Müller *et al*. ([17]) have determined directly this time for a phenylurazole sticker through rheology, but as it is a microscopic time, it is usually hardly detectable through this method. On the other hand, relaxation times are macroscopic ones, easy to determine by rheology. The problem is thus to find the relationship between these two characteristic times. For entangled polymers, Leibler *et al*. ([18]) have developed a modified Reptation model (called the Sticky Reptation model), predicting the rheological behavior of such systems, where the mobility of the chains is controlled by the lifetime of a junction and the number of stickers. In this last model, the reptation of the chains along the tube is slowed down by the temporary links along the chain; the breaking time and the number of stickers are the two important factors. For unentangled polymers, the Sticky Rouse model developed by Rubinstein and Semenov ([19], [20], [21]) is based on the same principles. Most of the works using these models were based on solutions of associating polymers ([22], [23], [24]). To fully use these models, one of the key parameters is the lifetime of associated stickers. In this paper, efforts are made to collect relevant information by infrared spectroscopy. Indeed, the hydrogen bonds of UDETA grafted onto PMMA can be easily monitored through its carbonyl bands, which do not overlap with other bands of PMMA, the study of these bands at various temperatures can provide the fraction of hydrogen bonded stickers, which gives their binding energy. In this paper, we will present our results based on molten polymers to investigate if these rheological models can be applied to our systems, which could further lead to a way to tailor the polymer with the properties we wish: the viscosity could be monitored by varying the molar mass and the number of stickers per chain.

Poly(methyl methacrylate), PMMA, is a polymer material of outstanding optical quality and excellent resistance to radiation. Commercial grades with a high tensile strength, a good weather, scratch and impact resistance are available. Furthermore as PMMA is compatible with several other polymers, it is also present as a minor component in a number of applications. However it has a high viscosity and tends to undergo thermal degradation when being processed at elevated temperatures. Thus, it appears as a good candidate to be modified by means of supramolecular interactions. In this paper, we investigate the dynamics of PMMA chains fitted with a certain number of H-bond associating side groups.

The paper is organized as follows: first, the syntheses of the products used are presented. Two low molecular weight copolymers of methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) were obtained through controlled radical polymerization. P(MMA-*co*-MAA) copolymers have been selected for their ability to form anhydride, with which UDETA can easily react through its amine function ([25]). The anhydride-amine condensation is one of the preferred reactions for reactive extrusion processes, due to quick conversion at moderate temperatures, without evolution of gases. In the system under investigation, this reaction gives rise to amide functions which are likely to form additional hydrogen bonds, as they do in several other systems like polyamides, peptides, polyacrylamide etc. The formation of anhydride and then the grafting are presented. In section 3, the determination of the binding energy of the stickers by Infra-Red spectroscopy is explained. The rheology of the graft and neat copolymers are then compared. In section 4, the friction coefficients of the polymers used are determined using their zero-shear viscosity, then the rheological behavior of the unmodified polymers, for both unentangled and entangled chains, is modeled using respectively the Rouse and the Double Reptation model, and the previously determined friction coefficients. In the last part, the Sticky Rouse and Sticky Reptation models are applied to the systems studied. They are first used to estimate the binding and association energy of the UDETA sticker. And finally they are used to model the rheological behavior of the modified polymers.

1.3. Experimental section

1.3.1. 2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA) synthesis

UDETA has been synthesized by a reaction of urea with diethylene-triamine (DETA) following known procedures. The reaction scheme is shown in Figure 41.

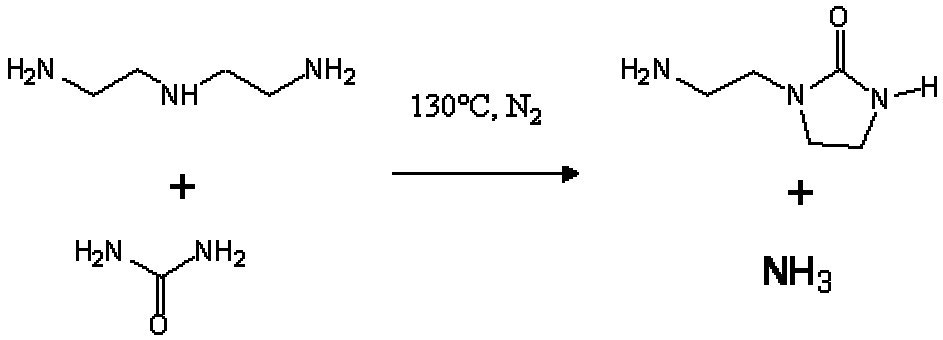


Figure 41 2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA) synthesis

1.3.2. UDETA grafting on polymer chains

The grafting reaction involves an anhydride and an amine. At high temperature, a methacrylic acid reacts with a neighbor methyl methacrylate with evolution of methanol (or with another methacrylic acid with evolution of water) to form a glutaric anhydride unit (Figure 42) ([26], [27]). The anhydride easily reacts with the primary amine of UDETA to form an amide (Figure 42) ([25], [26]). The sticker amidoethyl-imidazolidone thereby formed can form multiple hydrogen bonding with another sticker as exemplified in Figure 43. Oxygen atoms are acceptors of proton, whereas NH groups are donors.

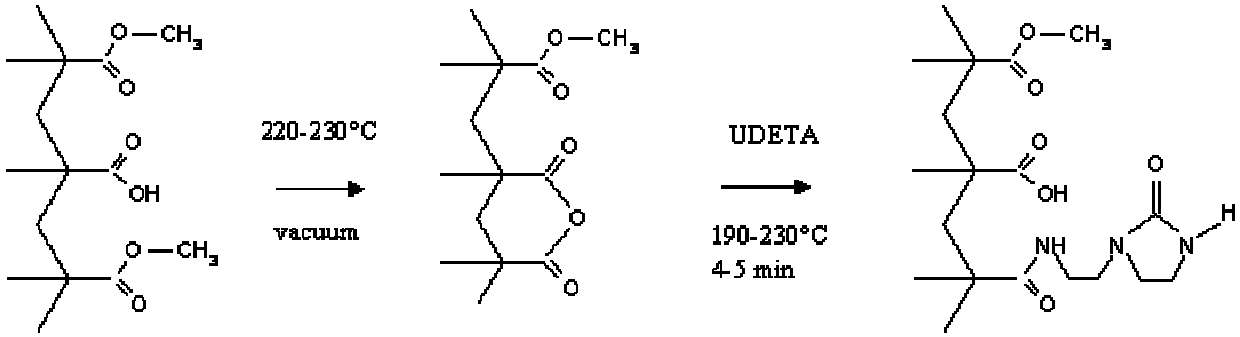


Figure 42 UDETA grafting reaction on poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) giving rise to the imidazolidone sticker

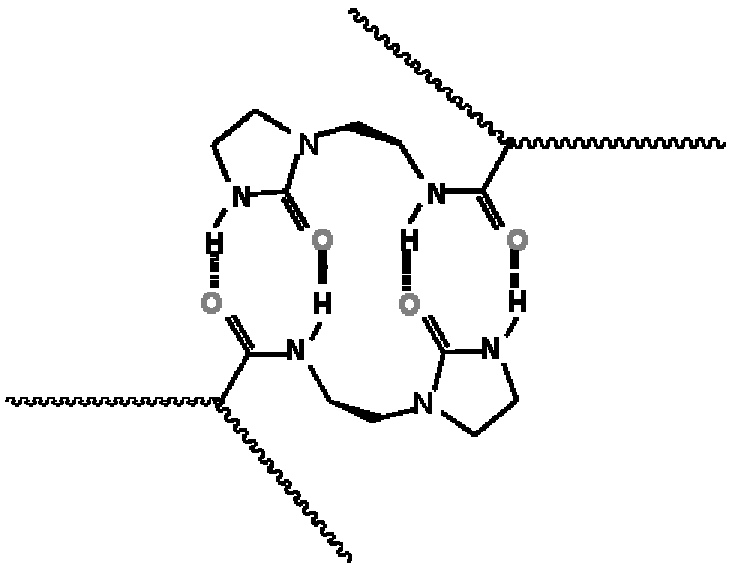


Figure 43 Formation of multiple hydrogen bonding by association of two amidoethyl-imidazolidone stickers

1.3.3. Vibrational spectroscopy

Infrared absorption spectra have been recorded in the 4000-400 cm^{-1} wavelength range, using a Bruker Tensor 37 FT-IR spectrometer (32 scans, 4 cm^{-1} resolution) equipped with a KBr 135 µm-thick liquid cell. Spectra recorded from chloroform solutions at known concentrations (about 20 mg/mL) were used to check the formation of anhydrides and further on, the grafting reactions onto the anhydrides in the presence of amines. For this prupose, the concentration of carboxylic acid, anhydride and amide groups were determined

from the amplitude of their corresponding $\nu_{C=O}$ stretching bands, following a proper calibration procedure.

Bulk spectra were also recorded with a 2 cm^{-1} resolution, as a function of temperature (from ambiant to 250°C, under a nitrogen atmosphere), in order to investigate the effect of hydrogen bonds on vibrational bands. Solvent cast films were used for this purpose, deposited on 1 mm thick KBr slides hold in the gap of a Mettler FP80 hot stage operating at +/-5°C heating and cooling rates.

1.3.4. Size Exclusion Chromatography

Molecular weight distributions have been obtained by Size Exclusion Chromatography (SEC) in THF at 40°C, using universal calibration. The apparatus used was a GPCV2000 from Waters, equipped with 4 Styragel columns (10^4, 10^5, 10^6 and 10^8 Å), a refractive index detector Waters R410, a differential viscosimeter and a pump Waters 590.

1.3.5. Nuclear Magnetic Resonance

^{1}H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra of polymers in solution of deuterated chloroform were recorded with a Bruker Avance 400 spectrometer (400 MHz). They were performed to measure the effective content of methacrylic acid in the copolymers, then the anhydride content after cyclization, and finally the content of grafted UDETA on copolymers. The characteristic displacements which are studied are : 0.8-2.1 (pattern, C$\underline{H}_2$-C-C$\underline{H}_3$), 3.6 (broad, C$\underline{H}_3$-O, or C$\underline{H}_3$-O + C$\underline{H}_2$-C$\underline{H}_2$ if UDETA added) , 5.3-7.2 (broad, N$\underline{H}$). In absence of UDETA, the two first series of peaks (δ = 0.8-2.1 and δ = 3.6) provide the MMA content. A comparison of these two series before and after the thermal treatment gives the content of MMA which have reacted to create an anhydride. After addition of UDETA, the second series of peaks (δ = 3.6) and the peaks between 5.3 and 7.2 gives the content of grafted UDETA.

1.3.6. Rheological measurements

Rheological experiments were performed in an ARES (Rheometric Scientific) strain-controlled rheometer, with a parallel plate geometry of 25 mm diameter. Frequency sweep

tests were made from 100 rad/s to 0.006 rad/s, some tests were stopped at higher frequencies when the zero-shear viscosity was reached much earlier than the final frequency. All the experiments were carried out within the linear viscoelastic domain : the strain was set at 1%.

1.3.7. Poly (MMA-co-MAA) copolymer synthesis

Two low molecular weight poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) (PMMA3 and PMMA4) have been synthesized for the purpose of this study.

In our experiments, BlocBuilder™ alcoxyamine from Arkema (2-methyl-2-[N-tert-butyl-N-(diethoxyphosphoryl-2,2-dimethylpropyl)aminoxy]propionic acid) was used as initiator of nitroxyde mediated polymerization (NMP) methods. For the purpose of this study, it allows to obtain low molecular weight polymers, and relatively low molecular-weight-distribution polydispersity indexes, without using chain transfer agents. The suspension-polymerization is carried out in de-ionized water. Alcotex 72.5 from Arco (polyvinyl alcohol of 72.5 mol % of vinyl alcohol units, and 27.5 mol % of vinyl acetate units) was used to stabilize the suspension. The monomers methyl methacrylate and methacrylic acid (Arkema) were used without purification.

- PMMA 3 synthesis

The polymerization has been carried out in a 1 liter glass reactor equipped with a variable-speed stirrer, inlets for the introduction of reactants and nitrogen, a thermal probe for measuring the temperature inside the reactor, a reflux condenser, and a heat-exchange jacket.

370 ml of water were firstly introduced into the reactor vessel, and a vigorous nitrogen bubbling was started, in order to drive off oxygen. The temperature in the reactor was set at 50°C, the stirring speed at 300 revolutions per minute (RPM), and 0.51 g of Alcotex 72.5 were added to the reactor. In order to achieve a complete dissolution of the polyvinyl alcohol, and to significantly reduce the oxygen concentration of the aqueous solution, the bubbling of nitrogen under stirring at 50°C was maintained for 20-30 minutes. In the meantime, the following monomers, and initiator mixtures were prepared:

a) Monomer blend: 86.5 g of methyl methacrylate were mixed with 9.6 g of methacrylic acid.

b) Initiator solution: 3.4 g of BlocBuilder™ alcoxyamine were mixed under stirring with 30 ml of de-ionized water, and a 36% weight potassium hydroxide solution was added drop-wise, until the pH reached the value of 12. At this pH, the solution was transparent.

After complete dissolution of the polyvinyl alcohol, the stirring speed in the reactor was raised to 500 RPM, and a semi-continuous type of addition of the monomer blend on one hand, and initiator solution on the other hand, were started using two metering pumps adjusted to achieve monomers and initiator additions in a period of 60 minutes. Throughout the addition, the temperature in the reactor was kept at 50°C, and the stirring speed at 500 RPM with a constant nitrogen bubbling. After addition, these conditions were kept for 120 minutes. After this period, the temperature was raised to about 73°C, and this temperature was kept for 90 minutes. Then the content of the reactor was cooled down to 40° C.

The polymer was then collected in the form of an aqueous suspension of particles, filtered in order to eliminate the majority of water, and dried in a well-ventilated oven at about 40-50°C.

- PMMA 4 synthesis

The above described synthesis procedure was carried out in the same way, the blends a), and b) were prepared as follows:

a) Monomer blend: 92.5 g of methyl methacrylate and 5.1 g of methacrylic acid.

b) Initiator solution: 1.86 g of BlocBuilder™ alcoxyamine and 30 ml of water. pH was adjusted with KOH 36 wt %. At pH = 12 the solution was transparent.

A commercial polymer has also been used: Altuglas® HT121 from Arkema (called PMMA2), which is a poly(methyl methacrylate) material containing methacrylic acid comonomers. The characteristics of the three polymers used are summarized in Table 3.

1.3.8. Formation of anhydride functions

A thermal treatment has been used to promote anhydride formation in P(MMA-*co*-MAA) copolymers. The polymers were heated in an oven at 235°C during 30 h at reduced pressure (10^{-2} Torr). After this treatment the respective amounts of acid and anhydride function were titrated by measuring the characteristic absorbance of their $\nu_{C=O}$ signals

arising at 1705 cm^{-1} (acid), 1760 cm^{-1} and 1805 cm^{-1} (anhydride). The results are presented in Table 3. NMR spectra were used to confirm these data. Almost all the acid functions have disappeared (the $\nu_{C=O}$ band of the carboxylic acid is hardly detectable after subtraction of the ester band of pure PMMA (Table 3)) and the anhydride fraction is almost the same as the initial acid one.

	Mn (g/mol)	*Mw / Mn*	mol % anhydride	mol% acid
PMMA2a	36,300	2.05	3.5	0.5
PMMA3a	10,740	2.15	8.25	0.25
PMMA4a	17,000	1.95	3.95	0.25

Table 3 Characteristics of the P(MMA-*co*-MAA) used (after cyclization), Mn and PDI (*Mw/Mn*) have been determined by SEC, mol% of acid and anhydride have been determined by FTIR after the thermal treatment.

1.3.9. Reactive extrusions

Grafting was performed in a DACA micro-extruder, operating in the twin screw co-rotating mode at the level 3 g of polymer. A recirculation channel allows to fix the mixing time in this extruder. The experiments were carried out under a nitrogen atmosphere, the mixing speed was set at 50 RPM. The mixing temperature was set at 200°C for the PMMA3 and PMMA4, and at 230°C for PMMA2. Once the functionalized PMMA has been molten, UDETA is introduced (in molar equivalent of the number of anhydride groups we want to react), the graft polymer is removed from the extruder 5 minutes later. SEC performed before and after this treatment does not show any significant difference in the molar mass of the polymer. Because UDETA strongly affects the d*n*/d*c* of PMMA, the molar mass can not be precisely determined, but the viscosimetric curves exhibit a very similar shape, the mass is very slightly increased, which is very probably due to the grafting of several UDETA per chain.

The grafted PMMA are called PMMA*X*g*x* (X = 2, 3 or 4), with *x* standing for the fraction of UDETA over the initial content of anhydride (if *x* is not mentioned, *x* = 1).

1.4. Results

1.4.1. Influence of the stickers on FTIR spectra

1.4.1.a. Spectra recorded in solution.

A first insight of grafting is provided by infrared spectroscopy. In neat P(MMA-co-MAA) copolymer, whenever the concentration of methacrylic acid groups is not larger than a few percent, the $\nu_{C=O}$ stretching absorption of the carboxylic acid groups is not clearly distinguished from the one of the methyl ester (1727 cm^{-1}). However, after the thermal treatment, the characteristic pattern of the anhydride is recognized, with two maxima at 1759 cm^{-1} and 1804 cm^{-1}, wherefrom the concentration of anhydride groups may be titrated (Table 3). After extrusion in the presence of UDETA, the intensity of the anhydride bands again decreases to almost zero, showing that most of the anhydrides have reacted. Simultaneously, a complex absorption pattern appears with evidently two maxima at about 1700 and 1670 cm^{-1}. From investigation of parent copolymers in which both groups are not simultaneously present, we concluded that these maxima do correspond to imidazolidone and amide, respectively. Thus, the appearance of the carbonyl band around 1670 cm^{-1} is due to the amide formed by reaction between the anhydride and amine groups. By recording the spectra at different extrusion times, we observed that the amide band quickly grows in the early extrusion times, reaching a stable value within about 4 minutes, whereas the imidazolidone band displays a constant amplitude, from the beginning. After lengthy extrusion times, it may be noticed that the anhydride pattern grows again, up to an amplitude close to the initial one. This means that the acid functions, which are regenerated by opening of the anhydride rings in the first extrusion period, again react at high temperature with neighboring ester groups, giving rise to novel anhydride groups.

1.4.1.b. Spectra recorded in bulk.

Amide functions, produced by grafting of UDETA, may form several types of H-bonds bridges, with other amide groups, or more likely, with imidazolidone. Imidazolidone themselves have been purposely introduced into the system as stickers. Their structure is favorable to double H-bond bridges between autocomplementary pairs. Actually such autocomplementary pairs have been found in the crystal structure of low molecular weight imidazolidone derivatives. As hydrogen bonds shift the characteristic signals of carbonyl stretching vibrators to lower wavenumbers, these bonds can be observed by infrared spectroscopy of bulk samples. The polymer studied here was a graft PMMA3 with *l*, the degree of polymerization between stickers, equal to 13, it will further be called PMMA3g1. The temperature displacement of carbonyl groups was then monitored. In Figure 44a, the absorption pattern in the carbonyl region is presented for several different temperatures. The main signals, already recorded in solution may be recognized, scarcely shifted at 1761 and 1802 cm^{-1} (anhydride); 1730 cm^{-1} (methyl ester). Within the whole investigated temperature range, these three absorptions are remarkably stable. In Figure 44b, difference spectra are presented, in which the strong methyl ester carbonyl band has been subtracted. In contrast to the latter signals, the absorption maxima at 1672 cm^{-1} and 1701 cm^{-1}, previously identified as imidazolidone and amide bands are evidently shifted toward higher wavenumbers at elevated temperatures. Simultaneously, the overall absorbance in the region of associated N-H vibrators (3200-3500 cm^{-1}) decreases. This phenomenon is reversible, these bands return to their original location when the sample is cooled down. In order to determine the number of free and associated species, the whole absorption pattern (1730-1600 cm^{-1}) has been decomposed as an overlap of several Gaussian bands (Figure 44c). As other carbonyl bands, attributed to the anhydride and ester functions are stable with temperature, it was assumed as a basis of this decomposition that the wavenumber of the maxima is not varying with temperature but only the absorbance. The results of the best fits are presented in Figure 44c, following this assumption, secondary maxima were found at 1715 and 1684 cm^{-1}. At elevated temperature, the intensity of these satellites is growing whereas the main absorptions at 1702 and 1672 cm^{-1} diminish in the same proportions. According to the literature data, which report a shift of about 15 cm^{-1} by hydrogen bonding, the bands recorded at 1715 and 1684 cm^{-1} were attributed to the stretching vibrations of free imidazolidone and amide carbonyls. The area determined from the fits have been used to determine the number of free and associated stickers as a function of temperature and hence,

the binding energy εRT (or E). In this calculation, the same molar extinction coefficients was taken for the free and bound vibrators, which seems to be a valid approximation, considering that the growing of one band is balanced by the diminution of the latter. Thus, at each temperature, using $A(\bar{\upsilon})$ the area under the band at wavenumber $\bar{\upsilon}$ (cm^{-1}), the fraction of closed stickers, p was estimated for both bands as:

$$p(amide) = \frac{A(1672)}{A(1672) + A(1684)} \quad (1)$$

$$p(imidazolidone) = \frac{A(1702)}{A(1702) + A(1715)} \quad (2)$$

Actually, the value of hydrogen-bonded amide (*p(amide)*) was found to be very close to the value of hydrogen-bonded imidazolidone (*p(imidazolidone)*) in the whole investigated temperature range and thus, their average value was utilized as a measure of p. These analyses clearly demonstrate that imidazolidone as well as amide groups are involved in H-bond complexes. Moreover, these data suggest that hetero-association between imidazolidone and amide may also contribute to intermolecular bridges, giving rise to complex structures involving several H-bonds in parallel as shown in Figure 43. The fraction of associated stickers, p was found to be close to 0.96 at 25°C and drops down to about 0.65 at 250°C. Accordingly, the constant of association K, which is the constant of equilibrium between free and linked stickers, is equal to $K=p/(1-p)^2C_0$ and ranges from 6 $L.mol^{-1}$ at 250°C to 650 $L.mol^{-1}$ at room temperature. In CCl_4 solution, Gentric *et al*. ([30]) have found an association constant of 130 $L.mol^{-1}$ at 25°C for the formation of the homo-association of imidazolidones. The larger value found here suggests that more than two H-bonds are involved in intermolecular links.

From these experimental figures, it is now easy to determine the binding energy, E, following the equation:

$$K \propto \frac{1}{l} e^{E/RT} \quad (3)$$

where R is the gas constant and T the temperature (Kelvin). In Figure 45, ln(K) is plotted in a logarithmic scale as a function of temperature; the binding energy, E determined from the slope of this curve is of 27 kJ/mol.

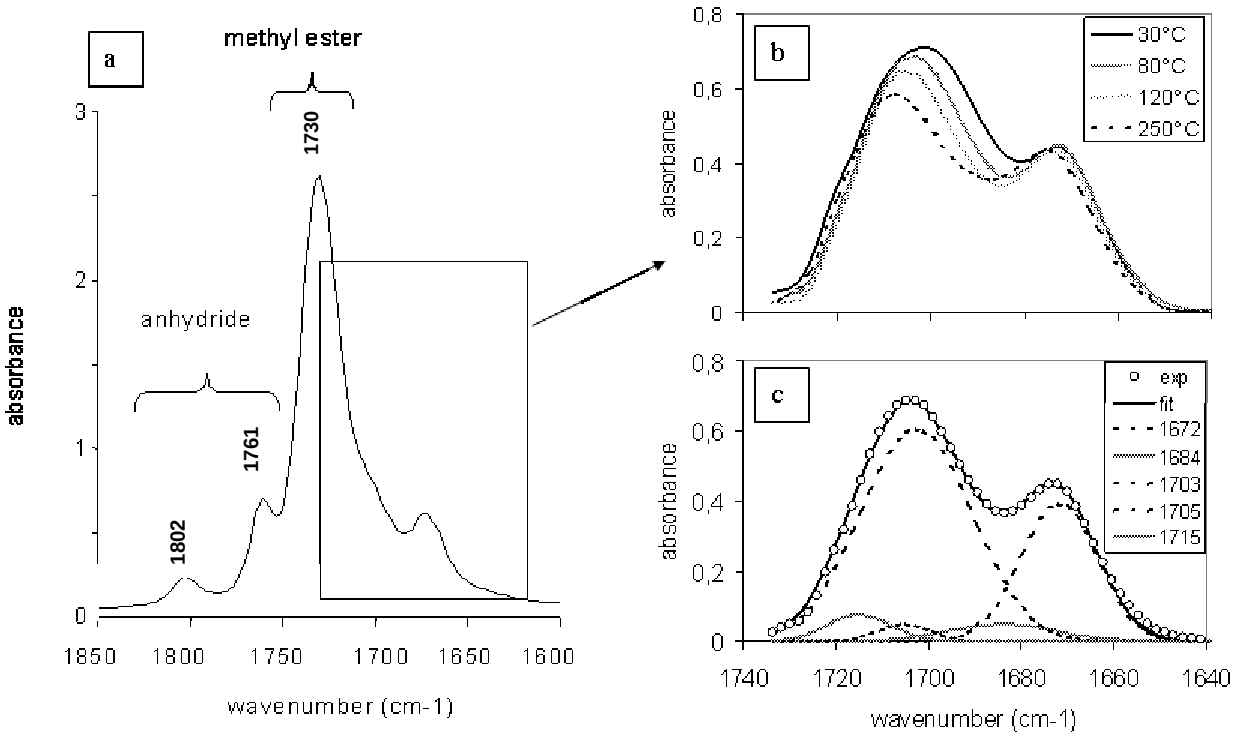


Figure 44 (a) Infrared spectrum (in bulk) in the region of carbonyl absorptions. (b) A closer view to the imidazolidone and amide region, after substraction of the methyl ester band, for four different temperatures. (c) Decomposition of the absorption pattern as an overlap of single bands (broken lines); comparison of the fit (solid dark line) with experimental data (circles).

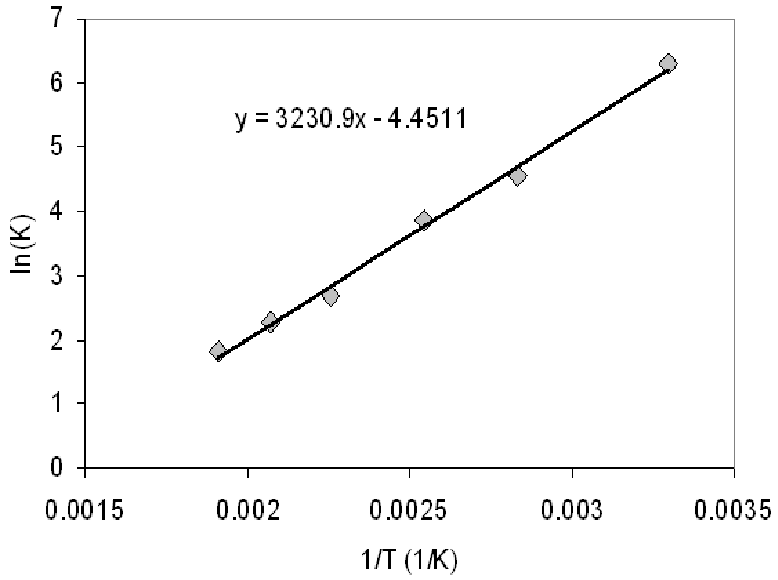


Figure 45 Temperature dependence of the association constant, x deduced from the relative intensities of single absorptions (symbols); expected variation of x as a function of inverse temperature for a binding energy of 27 kJ/mol (solid line).

1.4.2. Grafting influence on the rheology

A second insight of grafting is provided by rheological experiments. In the copolymer investigated, several types of intermolecular aggregation may be considered. Carboxylic acid functions, which are present in the whole series, may associate with each other and likely with all H-bond donor and acceptor groups, present in the copolymer. However, for comparative experiments we found that P(MMA-*co*-MAA) and its anhydride derivative, which is not likely to form H-bonds, do not exhibit significantly different rheological behaviors at 180°C.

In the plot of Figure 46, the frequency dependence of the storage, G', and loss, G'', moduli is presented for PMMA2 before and after reaction with UDETA (graft PMMA2, PMMA2g, has l = 36 monomers between stickers). At high frequencies (10-100 rad/s), both materials display the elastic response which is characteristic of entangled systems: with G' larger than G'' and both have a frequency dependence close to $\omega^{0.5}$. In this regime, the moduli of PMMA2g are slightly higher than those of the neat copolymer. This may be accounted for by the fact that at the plateau region of moduli, entangled polymers of the same kind have similar moduli, independently of their molecular weight. The influence of the stickers becomes more evident when exploring the lower frequency range. Thus, the

point at which *G*' and *G*" plots cross each other is shifted by approximately a factor 2-3 downwards in PMMA2g, meaning that the ability of the system to relax under mechanical deformation is delayed by the presence of the stickers. Furthermore, from about 10 rad/s to 10^{-2} rad/s, the moduli of PMMA2g are notably larger than those of PMMA2. In the latter, the terminal regime is well seen at 180°C, with *G*' and *G*" proportional to ω^2 and ω respectively and the value of the complex viscosity $|\eta^*|$ reaching a constant value ($|\eta^*|$~1.4 10^5 Pa.s at 10^{-2} rad/s) in the low frequency limit. In the presence of stickers, the terminal regime at 180°C appears at lower frequencies and reaches a value of the viscosity close to 3.7 10^5 Pa.s. Such a shift of the terminal regime to lower frequencies and a higher limit viscosity (at zero-frequency) are very consistent with previous results obtained for other polymers bearing supramolecular groups ([1], [31], [32], [33]). At higher temperatures (200°C) the rheological response of the neat and graft copolymers become much less contrasted. Thus at low frequencies, both systems behave like Newtonian fluids and the corresponding viscosities do not differ as much, meaning that the effect of stickers is somehow decreasing with temperature.

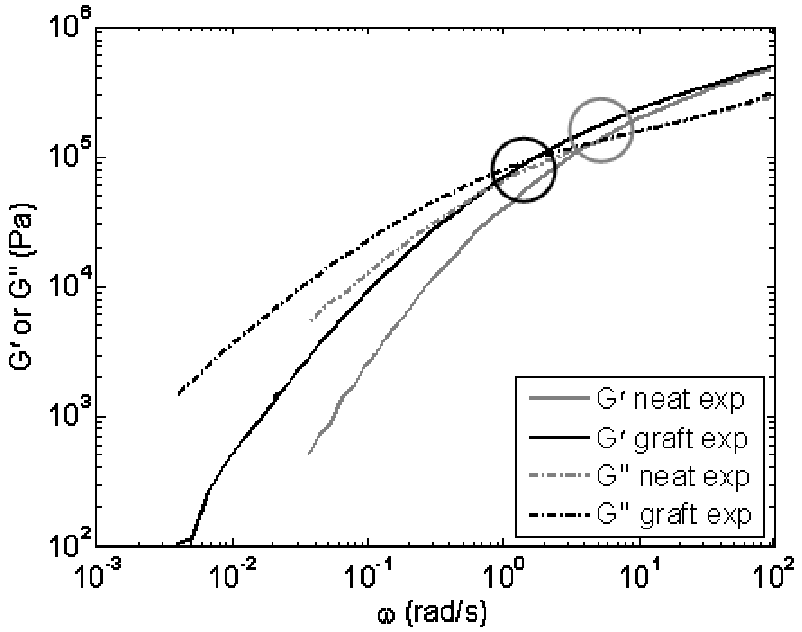


Figure 46 Comparison of elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli between PMMA2 (neat) and PMMA2g (graft, *l* = 35.7), at 180°C

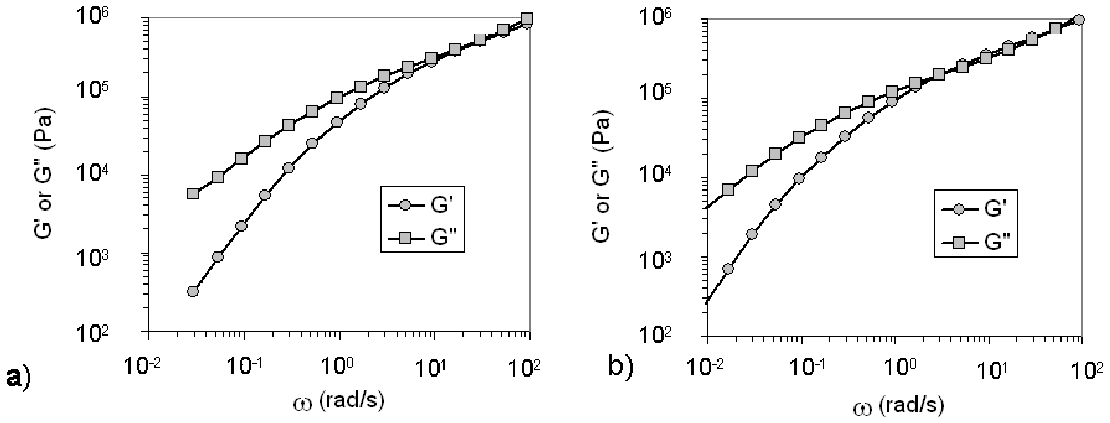


Figure 47 Elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli of a) PMMA3 and b) PMMA4, at 160°C

In comparison with PMMA2, PMMA3 and PMMA4 are lower molecular weight copolymers and evidently do not show the elastic response of entangled systems, even in the presence of stickers (Figure 47). Thus *G*" is larger than *G*' in the whole frequency interval. However the effect of grafting is clearly seen in the plot of the viscosities as a function of frequency (Figure 48, PMMA3g07 has l = 26 monomers between two stickers, and PMMA4g has l = 26 monomers). In PMMA3, the Newtonian regime extends to about 5 rad/s with a viscosity of 15,000 Pa.s at 180°C in the low frequency limit. In the presence of stickers, the Newtonian plateau of PMMA3g07 does not extend beyond 1 rad/s and the viscosity has a value of 50,000 Pa.s. In PMMA4, which has a molecular weight 1.6 times larger than the one of PMMA3, the viscosity at low frequency is about 2.3 times higher and this whatever the temperature. The end of the Newtonian plateau is shifted to about 2 rad/s.

Thus, at first sight, the effect of the stickers in PMMA3 might be compared to an enhancement of the apparent molecular weight ([33]). However, between PMMA4 and PMMA3, the ratio of limit viscosities (at zero-frequency) is independent of temperature whereas in the PMMA3g07(or 2)/PMMA3 couple, the contrast between neat and graft copolymers tends to vanish with increasing temperatures. These two curves are displayed in Figure 49, PMMA3g1 has been chosen because the higher concentration of stickers enhances the thermal dependence. Similarly, in PMMA4g, the behavior in the high frequency range (1-10^2 rad/s), reminds the one of PMMA2 which has a high molecular weight (it should be noticed that for these moduli, the compliance limits of the apparatus are reached, the experimental resolution is then not good enough to draw relevant conclusion).

But again, at high temperatures, the values of the moduli become closer to those of the ungraft copolymer.

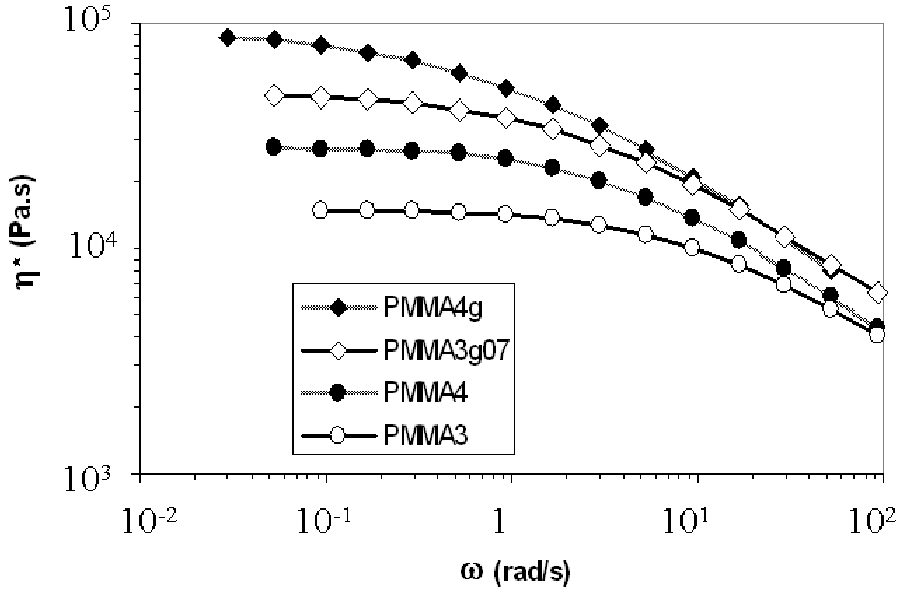


Figure 48 Complex viscosity vs angular frequency for PMMA3, PMMA3g07, PMMA4 and PMMA4g at 180°C

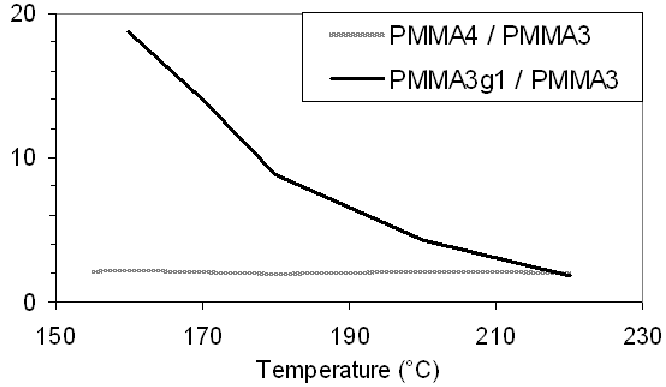


Figure 49 Thermal dependence of the ratio of the limit viscosity at zero-frequency of PMMA4 / PMMA3 and PMMA3g1 / PMMA3

1.5. Discussion

1.5.1. Neat polymers

1.5.1.a. Rheological behavior model for unentangled polymers - Rouse Model.

As shown above, PMMA3 and PMMA4 do not show the characteristic *G'* and *G''*, of entangled polymers, but merely the rheological response of molten low molecular weight polymers with *G*" higher than *G*' in the whole investigated frequency range. As a consequence, the Rouse model was selected for PMMA3 and PMMA4.

Rheology provides many data on the material studied. In this part of the discussion, we will first look after the friction coefficient estimation for the unentangled neat polymers PMMA3 and PMMA4. PMMA4 has a molecular weight 1.6 times higher than PMMA3. For unentangled polymer, the zero-shear viscosity is proportional to the molecular weight, the limit viscosity of PMMA4 is thus expected to be 1.6 times higher than the one of PMMA3, but a factor 2.3 is observed. (Cox-Merz rule being valid for PMMA, the zero-shear viscosity is equal to the limit viscosity at zero-frequency). This can be explained by two factors : PMMA4 may be slightly entangled ; and PMMA4 and PMMA3 may have a different friction coefficient, which could be due to the slightly different composition of these two copolymers. The Rouse model ([34], [35], [36]) has been used to estimate the friction coefficient of these polymers, in which polymer chains are considered as a series of beads connected by springs. The beads are characterized by a friction coefficient ζ. The diffusion time of the chain along a distance equal to its size is called the Rouse time τ_R, its expression is:

$$\tau_{R,n} = \tau_0 * N^2 \qquad (4)$$

with *N* the degree of polymerization and τ_0 a microscopic time expressed as :

$$\tau_0 = \frac{\zeta . b^2}{3\pi^2 kT} \qquad (5)$$

with *k* the Boltzmann constant, *T* the temperature and *b* the Kuhn length, equal to 1.7 nm for PMMA ([36]) (this value has been used for our polymers, which have a high fraction of methyl methacrylate, at least 90%). With this model, the relaxation modulus of the polymer is given by:

$$G(t) = \frac{ckT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-2tp^2}{\tau_R} \right) \tag{6}$$

where *t* is the time and *c/N* the number of polymer chains per volume unit. The zero-shear viscosity can be expressed from this equation as:

$$\eta_0 = \int_0^{\infty} G(t) = \frac{\pi^2}{12} \frac{ckT}{N} \tau_R \tag{7}$$

Whenever the molecular weight is known, each term in the expression of the zero-shear viscosity, except the friction coefficient ζ, is also known. ζ has thus been estimated using the zero-shear viscosity of PMMA3 and PMMA4 in a wide range of temperature. In order to obtain ζ at a temperature where no test was performed, a temperature-time superposition, using the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation ([37]), has been applied. The reference temperature for both polymers was 155°C and the coefficients c_1^0 and c_2^0 used were respectively equal to 11.3 and 160 K for PMMA3, 12 and 170 K for PMMA4. These values are in agreement with those found for pure unentangled PMMA by O'Connor and Scholsky ([38]) : they found a value of $\frac{c_2^0 + Tg - T^\circ}{2.303 c_1^0 c_2^0}$ comprised between 0.035 and 0.037, for our copolymers this value is found equal to 0.030 for PMMA3 and 0.029 for PMMA4. The friction coefficients found are very similar, at 155°C, ζ of PMMA3 has a value of 3.4×10^{-6} kg/s, and of 4.7×10^{-6} kg/s for PMMA4. This small difference may be due to two points: first, the composition in methacrylic acid of these two polymers is not exactly the same. Secondly, PMMA4 is slightly entangled. For pure PMMA, the molecular weight between entanglements M_e is equal to 15,000 g/mol ([38], [39]). Due to the polydispersity, some chains of PMMA4 are slightly above the critical entanglement molecular weight ($M_c \geq 2M_e$ = 30,000 g/mol ([36], [38], [39])). As the entanglement is not taken into account in this

model, it should results in an artificial increase of the friction coefficient. These coefficients for PMMA3 and PMMA4 are so close that only the friction of PMMA3 as a function of the temperature is presented in Figure 50.

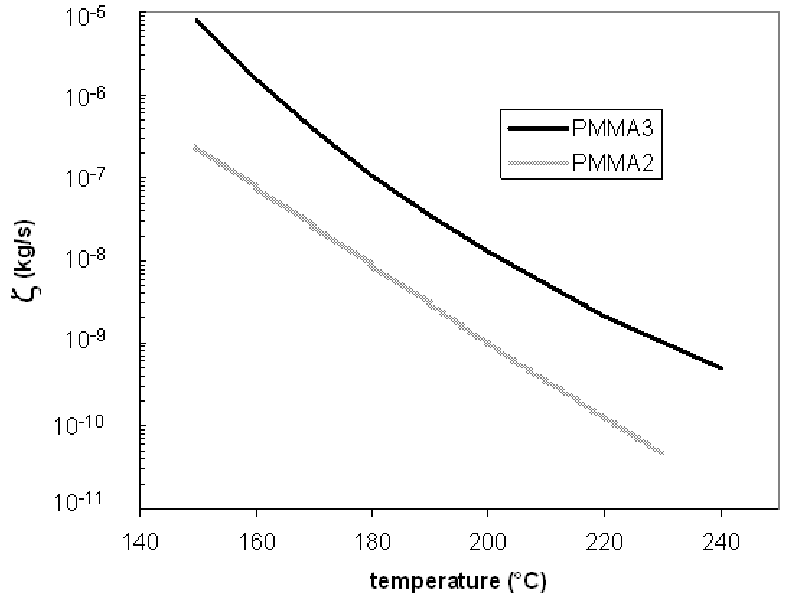


Figure 50 Friction coefficient ζ of PMMA3 and PMMA2 as a function of temperature

Now that all the terms of the relaxation modulus *G(t)* (Equation 6) are known for PMMA3 and PMMA4, their elastic (*G*') and viscous (*G*'') moduli can be modeled using this same model. The expressions of these moduli for the Rouse model are then equal to:

$$G'(\omega) = \frac{ckT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{\omega\tau_R}{2p^2}\right)^2}{1+\left(\frac{\omega\tau_R}{2p^2}\right)^2} \tag{8}$$

$$G''(\omega) = \frac{ckT}{N} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\frac{\omega\tau_R}{2p^2}}{1+\left(\frac{\omega\tau_R}{2p^2}\right)^2} \tag{9}$$

These moduli were compared with the experimental data to check if the model correctly describes what is observed in the rheometer. The friction coefficients of PMMA3 and PMMA4 at many temperatures, using the WLF time-temperature superposition, were used in these moduli expressions. A correction was applied to take into account the polydispersity of the polymers. According to Doi and Edwards ([35], [36]), if we assume a linear contribution from the components of a polydisperse system to the relaxation modulus, $G(t)$ is equal to:

$$G(t) = \sum_N w_N G_N(t) \qquad (10)$$

with w_N the weight fraction of N-mers in the system, and $G_N(t)$ their relaxation modulus. To make these calculations, SEC spectra were divided into 10 weight fraction slices of same molecular weight width, the average molecular weight of each of them has been calculated. Inside each slice N, the polymer is considered as monodisperse (the polydispersity is in fact very close to 1), then $G_N(t)$ can be estimated for each N.

When polydispersity is taken into account but with no other correction introduced, only a fair agreement is obtained, with an overestimation of G' by a factor of 2 approximately. As pointed out by Graessley ([40]), such a deviation, which is also observed in monodisperse polymers, may come from molecular interactions not taken into account in the model. On the other hand, the number of segments per volume unit relevant to this model does not necessarily correspond to the monomer concentration c. We found that dividing c by a 2.5 factor (and multiplying τ_R by the same factor to keep the $c\tau_R$ product constant) provides excellent agreement between the experimental and estimated values. Each simulation for unentangled polymer (neat and graft) has been done with this same correction. Figure 51 presents *G'* and *G"* for PMMA3 at 180°C and 200°C. The results for PMMA4 (not shown) display a similar picture. A very good agreement is found at both temperatures between experimental and modeled data for both unmodified copolymers. Attempts to fit the rheology of graft unentangled copolymers will be presented in a next section.

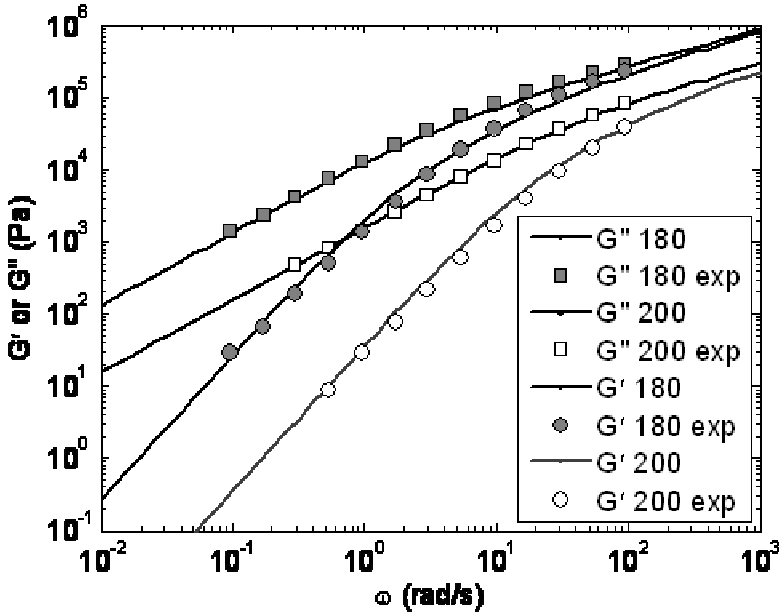


Figure 51 Comparison between experimental and modeled elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli, at 180°C and 200°C, for PMMA3

1.5.1.b. Rheological behavior model for entangled polymers - Double Reptation Model.

The limit viscosity at zero-frequency of PMMA2 presented in the results part is not very high compared to those of PMMA4 and PMMA3. Between PMMA2 and PMMA4, the molecular weight ratio is close to 2.3, and their limit viscosity ratio has a value of 4.3. This is a small difference considering that for entangled polymers, the viscosity is proportional to $Mw^{3.4}$ ([36], [37]). PMMA2, in contrast to pure PMMA, is an easy to process material, due to its special preparation procedure, providing it a low melt viscosity. In the following, the relationship between viscosity, friction coefficient and temperature will be examined for PMMA2.

As presented in the results part, PMMA2 is an entangled polymer, with rheological features of such polymers. In particular in the higher frequency range we can reach, the storage modulus G' is larger than the dissipation one G'' (Figure 46). This behavior can not be predicted by the Rouse model, the Reptation model ([35], [41], [42]) has thus been used. In this model, a chain of an entangled polymer diffuses along its confined tube. Two characteristic times are defined : τ_e and τ_{rep}. For a time shorter than the time τ_e, the chain behaves as a Rouse chain ; and for times greater than τ_e, the chain motions are influenced by

the tube constraints. This means that for times shorter than the characteristic time τ_e, the relaxation modulus expression of the polymer is the same as for unentangled polymer. τ_e is expressed as :

$$\tau_e \cong \frac{\zeta . a^4}{kT . b^2} \tag{11}$$

with a the step length of the primitive chain, a^2 is equal to $\frac{4}{5}\frac{M_e}{M}Nb^2$, M_e is the molar mass of an entanglement strand, M the molar mass of the chain.

The other characteristic time is the Reptation time τ_{rep}, needed for the chain to diffuse inside along its own length. This time corresponds to the beginning of the terminal regime of the moduli. τ_{rep} is equal to :

$$\tau_{rep} = \frac{\zeta . N^3 b^4}{\pi^2 kT . a^2} = 3\frac{Nb^2}{a^2}\tau_R \tag{12}$$

we can see that the Reptation time τ_{rep} can also be expressed as a function of the Rouse time τ_R.

For times longer than τ_e, the relaxation modulus is equal to ([35], [36], [41], [42]):

$$G(t) = G_N^0 \sum_{p;odd} \frac{1}{p^2}\frac{8}{\pi^2}\exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_{rep}}\right) \tag{13}$$

with G_N^0 the plateau modulus, equal to $\frac{4}{5}ckT\left(\frac{b}{a}\right)^2$. The zero-shear viscosity can be expressed using :

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t)dt \tag{14}$$

The previous expression of the relaxation modulus is only valid for monodisperse polymers, for polydisperse polymers a correction has to be done. Equation 10 used for unentangled polymer is not valid in this case ([43], [44]). The Double Reptation model has been used there to take into account the polydispersity of PMMA2. This model has shown very good agreement with experimental data in plateau and terminal regime ([45]). The simplest approximation of the Double Reptation model ([44], [46]) has been used there, the expression of the relaxation modulus is:

$$G(t) = G_N^0 \left(\sum_i w_i \sum_{p;odd} \frac{1}{p^2} \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-tp^2}{\tau_{rep,i}} \right) \right)^2 \qquad (15)$$

with $\tau_{rep,\,I}$ the Reptation time of the polymer of mass *Mi*. As for PMMA3 and PMMA4, the weight distribution determined by SEC has been used to define 10 slices of weight fractions w_i with a molecular weight M_i. The zero-shear viscosity of the polydisperse polymer is then estimated using Equation 14. The friction coefficient is thus estimated using the zero-shear viscosity experimentally determined, and is represented in Figure 50 to compare it with those of PMMA3 (and PMMA4). There is a huge difference between these two sets of data, ζ for PMMA3 is about 15-20 times higher than for PMMA2. This difference explains why the viscosity difference between these two polymers was found to be not too different compared to the big structural differences between them (molecular weight and entanglements).

According to the previous expression of the relaxation modulus, for frequencies lower than $1/\tau_e$, the elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli have been calculated using :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty \sin(\omega t) G(t) dt \qquad (16)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty \cos(\omega t) G(t) dt \qquad (17)$$

To avoid to have a sharp change of regime at τ_e, each modulus modeled on the overall frequency range has been set as the sum of the corresponding ones for unentangled, and entangled polymers ([47]). Then, at low frequencies the moduli are equal to those of the Reptation model, and at high frequencies, to those of the Rouse model. In our endeavor to fit experimental data, we found that better agreements are obtained when G_N^0 (or the prefactor ckT/N) is divided by a factor 2 in equations 8, 9 and 13, and $\tau_{rep,I}$ multiplied by the same factor. This double correction leaves the value of η_0 unchanged. Each simulation for neat and graft entangled polymer has been done with the same correction factor. Figure 52 presents the results of this modeling and the experimental data at 180°C, we can see a very good agreement between these two sets of data. There is however a disagreement when *G"* reaches the plateau regime. The mismatch between simulation and experimental data may come from the fact that a non-negligible fraction of the polymer is unentangled : about 17 wt%. Unentangled chains should act as a solvent for the entangled ones ([48]). The molecular weight between entanglements would thus increase, resulting in a slightly higher friction coefficient, the Rouse part would have more influence compared to the Reptation one, which would give a better fit at high frequencies. This mismatch may also be due to the fact that PMMA2 is not entangled enough ([48]).

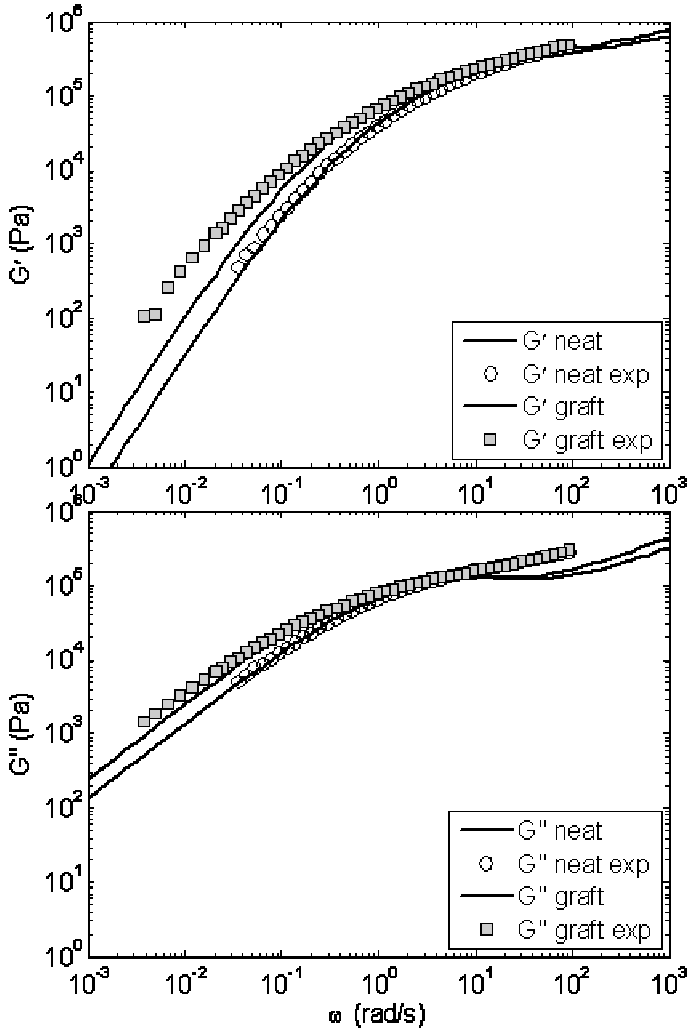


Figure 52 Comparison between experimental and modeled elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli, for PMMA2 (neat) and PMMA2g (graft), at 180°C

1.5.2. Associating polymers

1.5.2.a. Determination of the binding energy of the stickers - Sticky Rouse Model.

As seen in the results part, the grafting of supramolecular stickers on the polymer chain strongly affects the rheology of the polymer. Modified copolymers, compared to unmodified ones, present increased values of the terminal relaxation time, as would be observed in compounds having a much higher molecular weight ([33]). However, a change of the molecular weight due to parasitic crosslink reaction may be ruled out as SEC

measurements clearly show that there is no significant difference of the mass distribution before and after grafting. In a purpose to better understand the influence of supramolecular stickers on the rheology of polymers, rheological models for associating polymers have been developed for predicting the rheological behavior of the graft polymers. In the following, the rheological modifications will be accounted for by a change of the friction coefficient, due to the stickers.

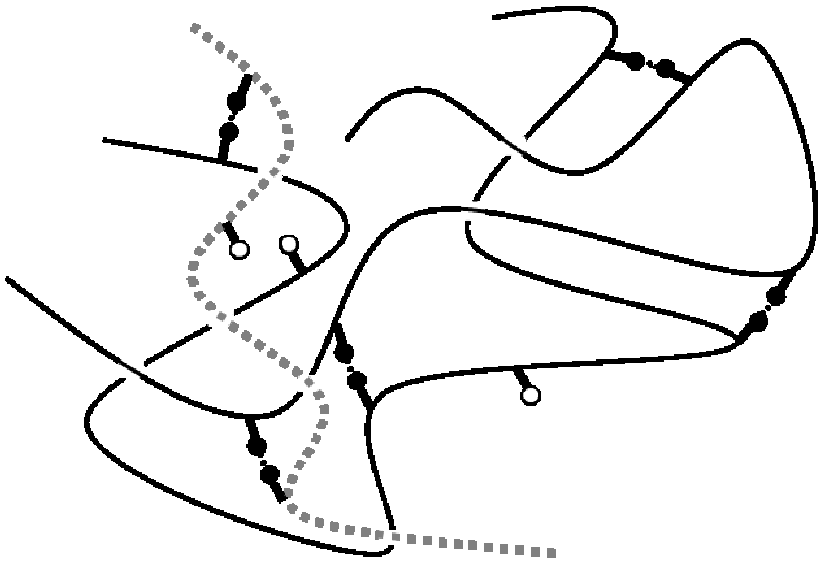


Figure 53 Diffusion of a chain with stickers between similar chains. Closed stickers stop the local diffusion for a time corresponding to their lifetime, when they are open the chains can diffuse in their neighborhood.

The diffusion of graft polymer chains is illustrated in Figure 53. When a sticker is linked to one another, the local diffusion is stopped during the lifetime of this link. When it is open, the chain can locally diffuse, the free sticker can thus be linked with the one it was linked with before, or with another sticker. This problem has been examined by Leibler *et al.* ([18]) in the case of entangled polymers. The concept known as "Sticky Reptation Model" has been developed on the basis of earlier papers of Green and Tobolsky ([49]), and Baxandall ([50]). Later on, an extension of this model, known as Sticky Rouse Model, has been developed to treat the case of unentangled polymer solutions, covering a broad concentration range ([19], [20], [21]). This latter will be used here with a solute volume fraction equal to unity. The number of stickers per chain and their lifetime have an obvious

influence on the diffusion of the polymer ; these two major points have to be taken into account in the model used to simulate the rheology of graft polymers.

The Sticky Rouse model provides an expression of the relaxation time of unentangled chains with stickers along it, known as the Sticky Rouse time τ_R^s. The stickers linked with a sticker of another chain act as friction centers, the number of these stickers per chain is equal to fp_{inter} where f is the number of stickers per chain and p_{inter} the fraction of stickers intermolecularly linked. For molten polymers, the fraction of intramolecularly linked stickers is very low ([21]), we can thus make the assumption : $p_{inter} = p$. The Sticky Rouse time is proportional to this last term fp, it is also proportional to the lifetime of a sticker τ_b :

$$\tau_b = \tau_0 * \exp(\varepsilon + \varepsilon_a) \tag{18}$$

with εkT the binding energy and $\varepsilon_a kT$ the activation energy. The Sticky Rouse time is a combination of these two terms, its expression is then equal to:

$$\tau_R^s = \tau_b * (fp)^2 \tag{19}$$

If the degree of polymerization N is expressed as a function of the number of stickers f and the degree of polymerization between stickers l, τ_R^s can also be written as a function of the Rouse time for a neat polymer τ_R:

$$\tau_R^s = \tau_R \frac{e^{\varepsilon+\varepsilon_a}}{l^2} p^2 \tag{20}$$

The stickers have a strong influence on the diffusion of the chain, their effect can be considered as an increase of the friction coefficient of the polymer. This corrected Rouse time can thus also be considered as a modification of the friction coefficient. An effective friction coefficient ζ_{eff} of the graft polymer has thus been expressed as:

$$\zeta_{eff} = \zeta \frac{e^{\varepsilon+\varepsilon_a}}{l^2} p^2 \qquad (21)$$

As a consequence, the zero-shear viscosity of an unentangled graft polymer $\eta_{0,g}$ is proportional to the zero-shear viscosity of the same polymer without sticker $\eta_{0,n}$:

$$\eta_{0,g} = \eta_{0,n} \frac{e^{\varepsilon+\varepsilon_a}}{l^2} p^2 \qquad (22)$$

This equation has been applied to PMMA3g07 (with l=25.6) to estimate ($\varepsilon+\varepsilon_a$), the zero-shear viscosity of the neat polymer can be determined at any temperature using the friction coefficient previously determined. The zero-shear viscosities of the graft polymer at various temperatures have been determined from frequency-sweep rheological experiments. The fraction of closed stickers p has been estimated using the binding energy εRT determined through FTIR experiments. Despite this last value is not very accurate, the estimation of ($\varepsilon+\varepsilon_a$) would be only slightly affected by this uncertainty . $\mathrm{Ln}[(\eta_{0,g}l^2)/(\eta_{0,n}p^2)]$ has been plotted as a function of $1/T$ in Figure 54, a straight line with a slope of about 3850 K is found, this slope is equal to $(\varepsilon+\varepsilon_a)T$. The sum of the binding energy and the activation energy $(\varepsilon+\varepsilon_a)RT$ is then equal to 32 kJ/mol. This value is very consistent with the one of εRT (= 27 kJ/mol) estimated through FTIR, these two last results provide an activation energy $\varepsilon_a RT$ of 5 kJ/mol. Despite a good agreement between the different energies determinations, $(\varepsilon+\varepsilon_a)RT$ is not as important as it might be expected : four hydrogen bonds should exhibit a higher binding energy, but it is consistent with previous work done for stickers with two hydrogen bonds. This value corresponds to an energy of 13.8 kT at 0°C ; Leibler *et al*. ([18]) found an energy of 15 kT at the same temperature for the N-phenyl urazole stickers grafted onto polybutadiene. This discrepancy may be accounted for by the influence of the matrix. In an apolar medium like polybutadiene the dielectric constant is not larger than 2.4 at 25°C ($\tan\delta = 5.10^{-4}$) ([51]) and almost frequency independent whereas PMMA, due to numerous C=O groups, has low frequency relaxation with a value of the dielectric constant equal to 3.6 ($\tan\delta = 620.10^{-4}$) ([52]) at 50 Hz and 25°C.

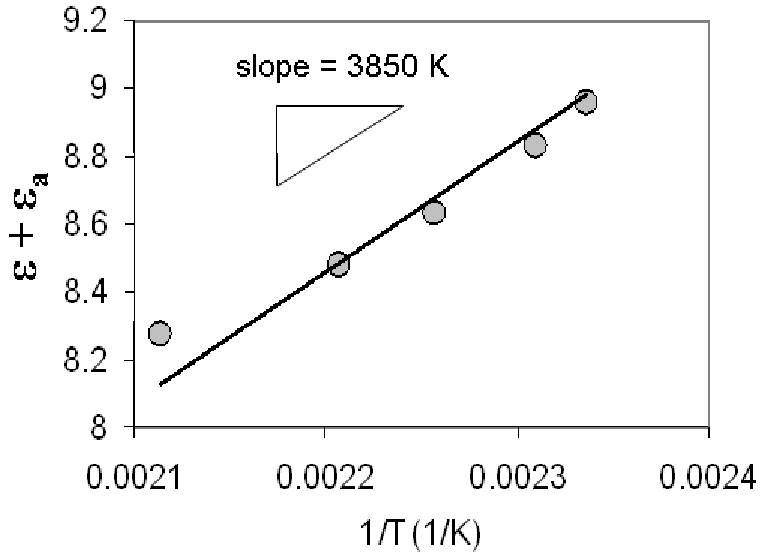


Figure 54 Determination of (ε+ε_a)RT, the sum of binding and activation energies for PMMA3g07 (with *l*=25.6) and using the zero-shear viscosity of PMMA3. $\varepsilon + \varepsilon_a = \ln\left(\frac{\eta_{0,g} l^2}{\eta_{0,n} p^2}\right)$ **is plotted vs 1/T.**

1.5.2.b. Rheological behavior model for associating unentangled polymers - Sticky Rouse Model.

The rheological behaviors of PMMA3g07, PMMA3g1 and PMMA4g have been modeled using Equations 8 and 9, with the same corrections as those applied for the neat polymers. The effect of the stickers has been taken into account by replacing the Rouse time in the expression of these moduli by the Sticky Rouse time, using the activation and binding energies previously determined. It results in an increase of the Rouse time, giving rise to higher overall moduli, and a shift of the terminal regime to lower frequencies, these modifications are consistent with the experimental observations. For PMMA3, the modelling has been done for two polymers of different grafting rates : PMMA3g07 (number of monomers between stickers *l* of 25.6), and the PMMA3g1 (higher grafting rate, *l* = 17.5). PMMA4g has a fraction of stickers similar to PMMA3g07 (*l* = 25.7), but its molecular weight is higher. Figure 55 presents these modellings for PMMA3, PMMA3g07 and PMMA3g1, at 180°C. The simulation made for neat and graft compounds only differ by the value of the Rouse time. As seen in Figure 55, there is a very good agreement between

experimental and modeled data, without introduction of any arbitrary parameter. For PMMA4g, the agreement between experimental and calculated values is as good as for the graft PMMA3 as shown in Figure 56. Previous works show that the Sticky Rouse model is appropriate to model rheological behavior of polymers with stickers in solution, these last simulations show that it also predicts very well the rheological behavior of molten polymers bearing supramolecular groups.

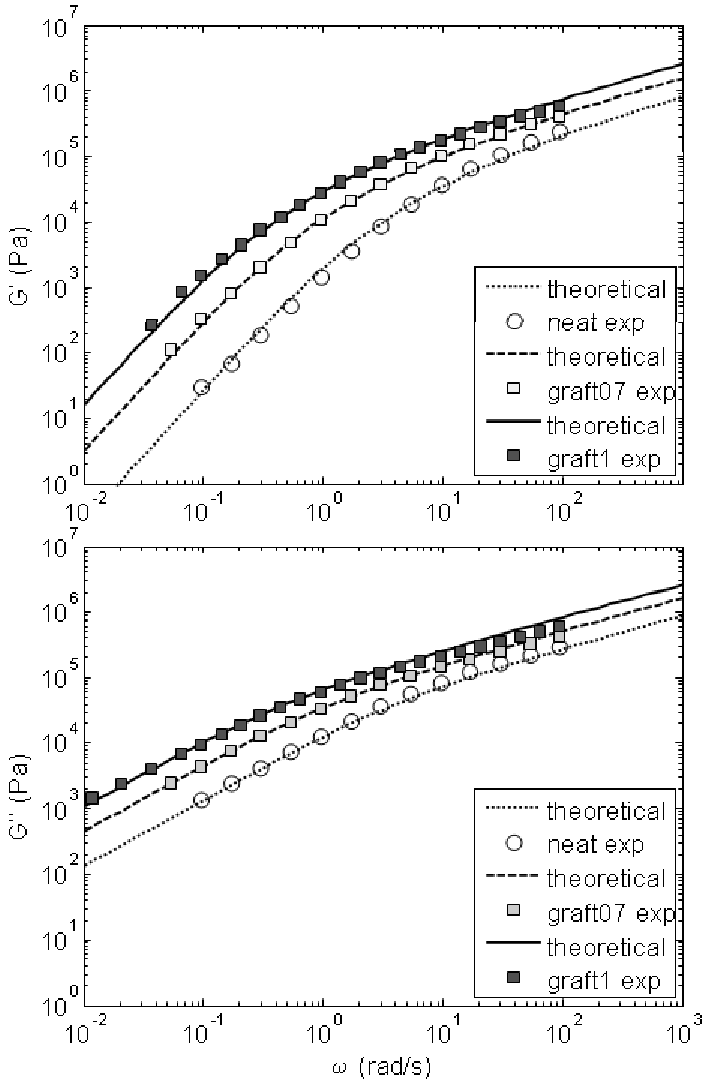


Figure 55 Comparison between experimental and modeled elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli, for PMMA3 (neat), PMMA3g07 (graft07, *l*=25.6) and PMMA3g1 (graft1 *l*=17.5), at 180°C

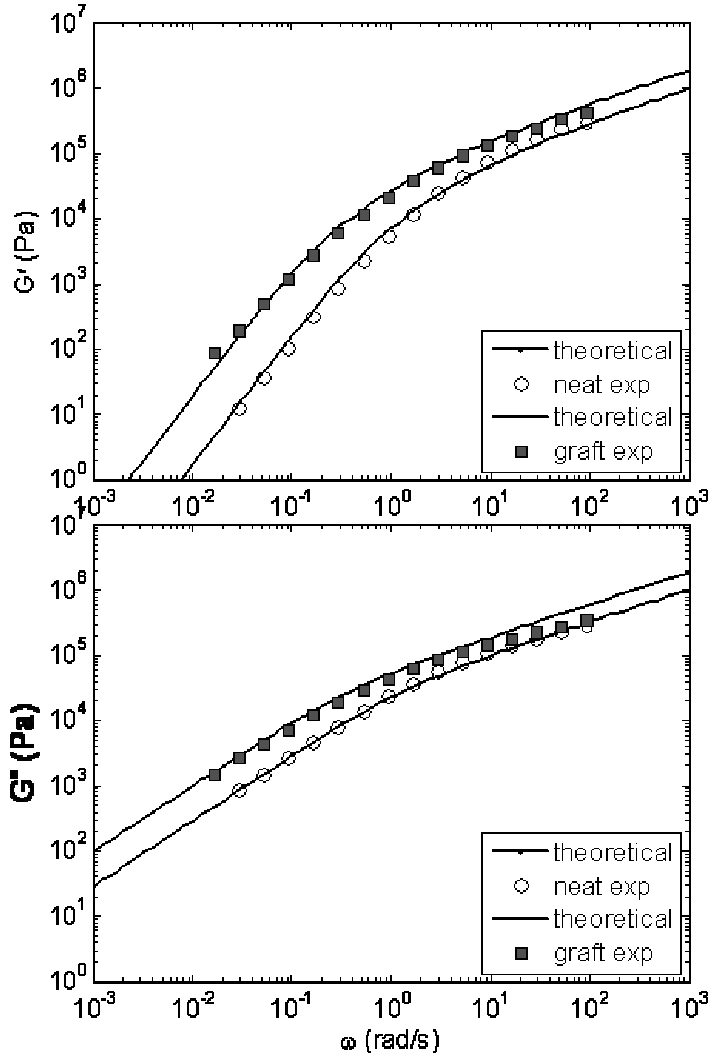


Figure 56 Comparison of elastic (*G'*) and viscous (*G"*) moduli between PMMA4 (neat) and PMMA4g (graft, *l* = 25.7), at 180°C

1.5.2.c. Rheological behavior model for associating entangled polymers - Sticky Reptation Model.

The grafting also strongly affects entangled polymers. But at a first glance, the increase of the elastic *G*' and viscous *G*" moduli and the terminal relaxation time is of the same order of magnitude as for unentangled chains. Indeed, the contribution of the Sticky Reptation model is the same one as the one of the Sticky Rouse model. The only parameter changing in the Sticky Reptation model, compared to the Reptation model, is the Reptation time, which becomes the Sticky Reptation time. Its expression is:

$$\tau_{rep}^{s} = \tau_{rep} \frac{e^{\varepsilon+\varepsilon_a}}{l^2} p^2 \qquad (23)$$

The influence of grafting on the Reptation time τ_{rep} is exactly the same as its influence on the Rouse time τ_R. Since τ_{rep} is a function of τ_R, the Sticky Rouse time allows to express the modification of both entangled and unentangled polymers. Introducing this term in Equation 15, the rheological behavior of PMMA2 can be predicted. A modelling of the rheological behavior of PMMA2g is presented in Figure 52, a good agreement between experimental and modeled data is observed. All the modellings of the rheology of this polymer between 160°C and 200°C exhibit the same quality of fit. Nevertheless, and independently of the problems found for neat entangled polymer, the model underestimates experimental data, especially at low frequency. This could be explained by the fact that intramolecular interactions between stickers have been neglected. These interactions should be slightly higher in unentangled polymers, and the binding energy has been estimated with this polymer. As a consequence, the factor $\exp(\varepsilon+\varepsilon_a)*p^2$ for these last polymers would have been unchanged by taking into account intramolecular bindings, whereas, this factor would have been increased for entangled polymers. The overall moduli would thus have had higher values, closer to experimental data.

As another improvement of this treatment, we have envisaged the modified Rubinstein and Semenov ([21]) model which takes into account the higher probability after breaking a link to reform the same link. However, this modification is not valid in our case (for both entangled and unentangled polymers) because of the weak density of stickers in our samples, or of their too low binding energy.

1.6. Conclusion

Thus for unentangled as well as entangled PMMA polymer chains, the influence of imidazolidone stickers on the dynamics can be rationalized by the change of only one parameter : the friction coefficient ζ. The temperature variation of ζ for PMMA2 and PMMA2g are presented in Figure 57. Introducing the stickers always results in an increase of ζ but this effect is important only at low temperatures and becomes almost negligible at high temperatures. This may have important consequences for practical applications where a

high strength at room temperature and a low melt viscosity during processing are required, which may be achieved by adjusting the molecular weight.

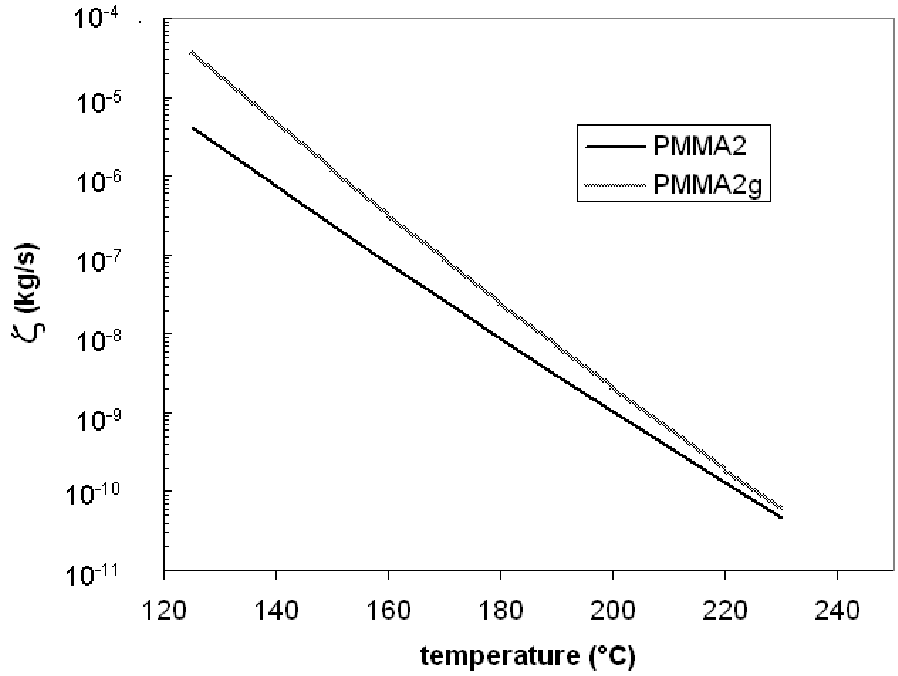


Figure 57 Comparison of the evolution of the friction coefficient ζ with temperature for PMMA2 and PMMA2g

2. Rhéologie de polymères, autres que PMMA, greffés UDETA

Après avoir présenté le comportement rhéologique de PMMA modifié par UDETA, et l'avoir prédit en appliquant un modèle original, nous allons présenter la rhéologie de différents autres polymères porteurs de groupes associatifs. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la dynamique d'un copolymère de PMMA, dont l'un des co-monomères porteur de motifs imidazolidones est introduit par copolymérisation). Nous présenterons ensuite le comportement viscoélastique d'un autre polymère amorphe, et d'un semi-cristallin, tous deux greffés par UDETA, les synthèses utilisées sont similaires à celles réalisées sur le PMMA. Les données obtenues sont très proches de ce qui est observé pour le PMMA, elles sont néanmoins cruciales pour la compréhension des propriétés mécaniques observées. Nous terminerons par une brève caractérisation rhéologique de polymères portant des groupes associatifs à leurs deux extrémités.

2.1. Copolymères dont un des monomères comporte le sticker amidoéthyl-imidazolidone

Un PMMA porteur de groupes associatifs peut être obtenu soit par greffage d'un sticker sur la chaîne de polymère, soit en utilisant lors de la polymérisation un co-monomère qui contient ce groupement. Nous avons voulu étudier si les modifications de la viscoélasticité engendrées par le greffage d'UDETA pouvaient être retrouvées en utilisant lors de la polymérisation un monomère méthacrylique comportant le motif amidoéthyl-imidazolidone, ce monomère est le 2-méthyl-N-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)éthyl] acrylamide (Figure 58). De manière à reproduire de manière rigoureuse la structure des échantillons de PMMA greffés précédemment examinés, la proportion *ad-hoc* d'acide méthacrylique a été ajoutée lors de la synthèse (réalisée au CRRA). Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour PMMA3. Tous les co-monomères utilisés étant de structure méthacrylique, ils présentent des réactivités voisines.

Deux copolymères ont été obtenus avec des teneurs en groupes associatifs de 5 et de 3,8 %, ils seront respectivement nommés PMMA7 et PMMA8. La Figure 59 représente les

modules élastiques et visqueux de ces deux copolymères, ainsi que ceux de PMMA3 et de PMMA3g07 (greffage à 0,5 équivalent des fonctions anhydrides).

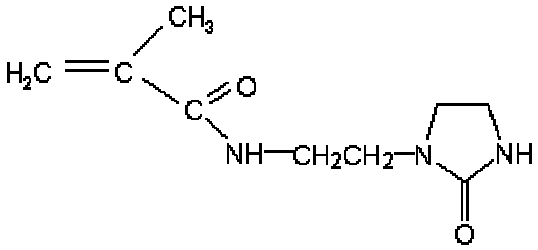


Figure 58 Monomère 2-méthyl-N-[2-(2-oxoimidazolidin-1-yl)éthyl]acrylamide utilisé dans la synthèse de PMMA porteurs de groupes associatifs

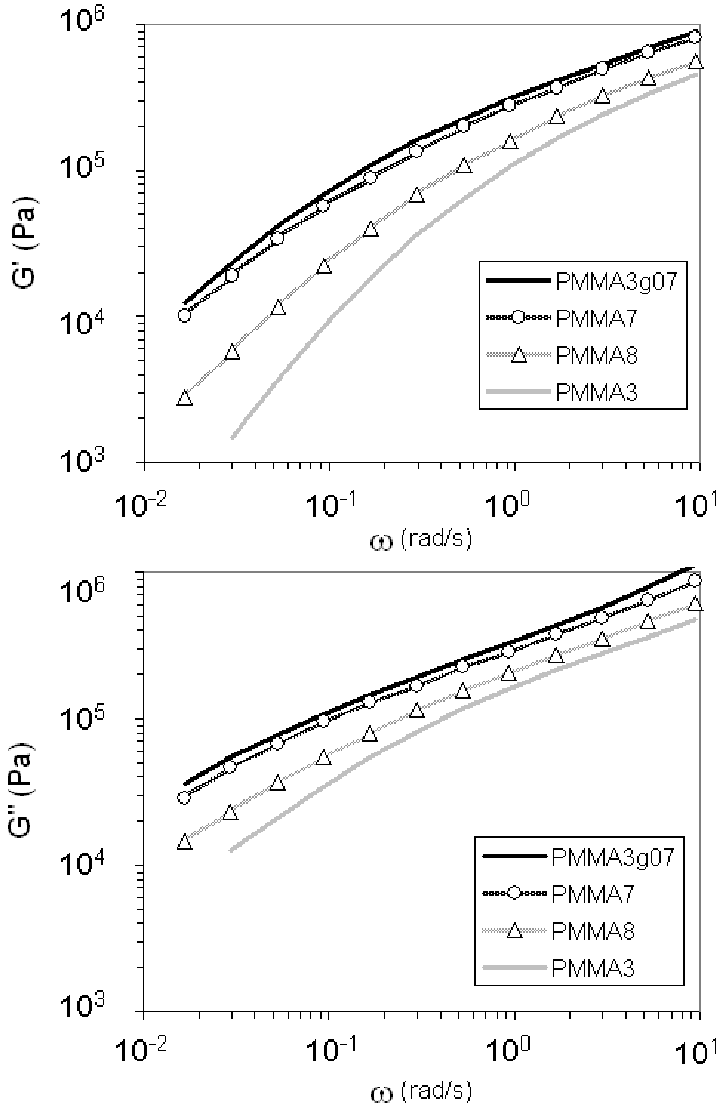


Figure 59 Modules élastiques et visqueux (à 155°C) de PMMA7 et PMMA8, comparés aux modules de PMMA3 et PMMA3g07.

PMMA3g07 possède environ 4,5 % de monomères greffés par des groupes supramoléculaires. Il possède donc à peu près autant de stickers que PMMA7, nous constatons d'ailleurs que les comportements rhéologiques de ces deux polymères sont quasiment identiques (l'écart est inférieur à celui dû à l'incertitude des mesures des taux de co-monomères). Les valeurs des modules de PMMA8 se situent logiquement entre celles de PMMA7 et PMMA3. Les PMMA greffés UDETA se comportent donc de manière identique aux copolymères dont l'un des co-monomères porte le motif amidoéthyl-imidazolidone. Le greffage d'UDETA n'induit pas de différence rhéologique selon qu'il est effectué avant ou après la polymérisation. Des analyses chimiques et mécaniques n'ont pas permis de déceler de différence entre ces produits. Pour ce qui est des propriétés physiques, ces deux méthodes d'obtention de polymères porteurs de groupes associatifs peuvent donc être utilisées indifféremment.

2.2. SMA et Lotader greffés par réaction avec UDETA

Nous allons à présent commenter le comportement rhéologique de deux autres polymères, SMA et PE, greffés UDETA, la réaction est réalisée en micro-extrudeuse, suivant le même principe que pour le PMMA. A l'instar du PMMA, le SMA (copolymère de styrène et d'anhydride maléique) est un polymère vitreux à température ambiante (*Tg* = 155-160 °C). Les PE fonctionnalisés anhydride (Lotader®) sont des copolymères éthyléniques, ils sont quant à eux semi-cristallins et possèdent une température de transition vitreuse *Tg* très inférieure à la température ambiante (autour de -30 °C). La dynamique des chaînes dans les zones amorphes joue un rôle important dans les propriétés mécaniques à température ambiante. L'effet des stickers sur cette dynamique peut être estimé en extrapolant les données obtenues par la rhéologie à l'état fondu ; son étude est donc particulièrement intéressante.

2.2.1. Comportement viscoélastique de SMA greffé UDETA

Le SMA (SMA1) utilisé a une *Mn* de 45000 g/mol et contient 28 % d'anhydride. La Figure 60 représente les modules élastiques et visqueux à deux températures différentes des SMA non greffé et greffé (10 % des anhydrides sont greffés, SMA1g01). De manière

similaire au PMMA, le greffage se traduit par un élargissement du plateau et par un décalage des régimes terminaux vers les basses fréquences.

Cette figure illustre également la dissociation des stickers suite à une augmentation de température. Les cercles qui y figurent permettent de comparer les deux jeux de courbes, ils correspondent à l'intersection de *G*' et *G*''. Nous constatons que l'écart entre les produits non greffés et greffés diminue lorsque la température augmente.

Ces expériences réalisées sur un polymère vitreux différent du PMMA montrent que les modifications observées pour ce dernier polymère suite à l'ajout de groupes associatifs, sont retrouvées pour d'autres polymères amorphes modifiés de manière similaire.

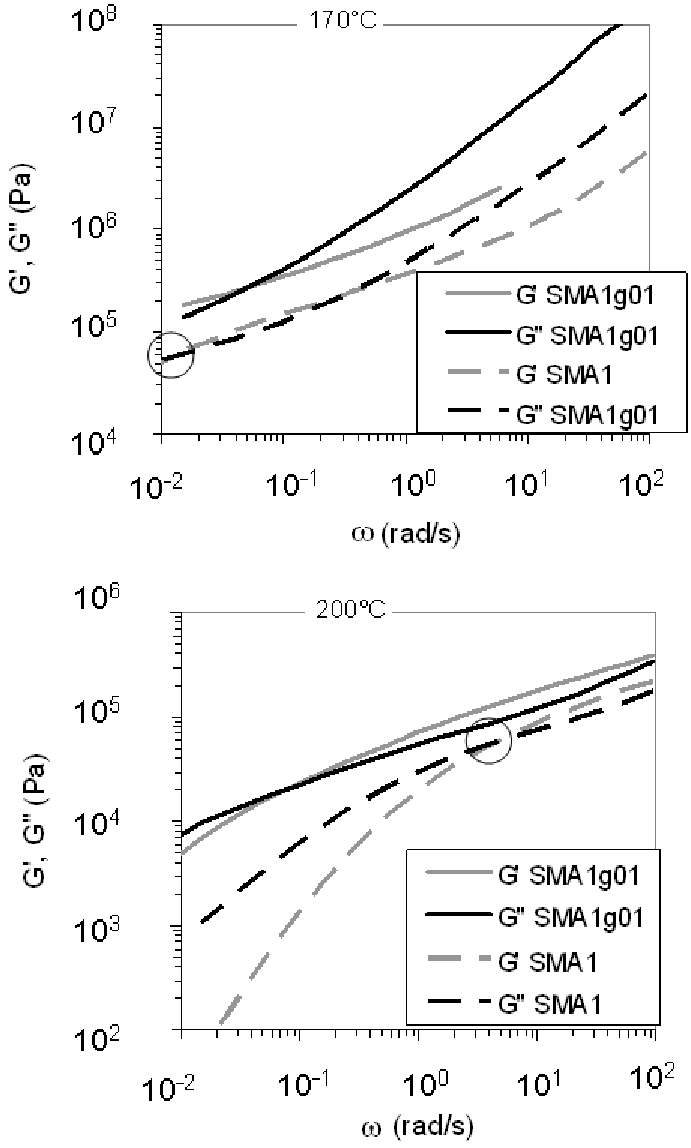


Figure 60 Modules élastiques et visqueux de SMA1 et SMA1g01, à 170 °C et 200 °C

Le nombre de températures où nous avons pu mesurer les viscosités à taux de cisaillement nul étant faible (en raison de la *Tg* élevée, et d'une dégradation importante à partir de 230-240 °C), il n'a pas été possible d'effectuer les mêmes calculs que précédemment pour estimer l'énergie de liaison des stickers (à partir des viscosités à cisaillement nul sur un minimum de 5 températures). Nous avons utilisé les facteurs de glissements a_T des superpositions temps-température. De telles superpositions sont rarement parfaitement réalisables pour les polymères porteurs de groupes associatifs, elles sont la plupart du temps valables uniquement pour l'un des deux modules (élastique ou visqueux) ([12], [33], [28]). Ces comportements thermo-rhéologiques complexes sont attribués à la présence des agrégats ([12], [49]) qui perturbent la dynamique des chaînes d'une manière très différente de la reptation collante. Les superpositions temps-température sont par contre réalisées avec succès dans les systèmes comportant des groupes dimérisants ([1], [31]).

De telles superpositions ont été réalisées pour les SMA non greffés et greffés, les courbes obtenues sont respectivement présentées sur les Figure 61 et Figure 62 (aux basses fréquences, SMA1g01 présente un module élastique anormalement élevé, ceci est dû à un début de dégradation de l'échantillon dans le rhéomètre aux températures auxquelles ces modes sont accessibles). Les coefficients de glissement à différentes températures sont reliés entre eux par les facteurs de glissement selon l'expression :

$$\zeta_T = \zeta_{Tref} a_T \frac{T}{Tref} \tag{24}$$

Pour le polymère greffé, en appliquant l'équation 21, puis y introduisant l'équation 24, nous obtenons (les indices *g* et *n* indiquent respectivement le produit greffé et pur, ζ_{eff} est renommé ζ_g) :

$$\zeta_{T,g} = \zeta_{T,n} \frac{e^{\frac{E+Ea}{RT}} p^2}{l^2} = \zeta_{Tref,n} a_{T,n} \frac{e^{\frac{E+Ea}{RT}} p_T^2}{l^2} \frac{T}{T_{ref}} \tag{25}$$

En combinant ces deux mêmes équations, mais en opérant de manière différente, c'est-à-dire en introduisant l'Equation 21 dans l'Equation 24, nous obtenons :

$$\zeta_{T,g} = \zeta_{Tref,g} a_{T,g} \frac{T}{T_{ref}} = \zeta_{Tref,n} \frac{e^{\frac{E+Ea}{RTref}} p_{Tref}^2}{l^2} a_{T,g} \frac{T}{T_{ref}} \quad (26)$$

Nous en déduisons donc :

$$\frac{a_{T,g}}{a_{T,n}} = e^{\frac{E+Ea}{RT} - \frac{E+Ea}{RTref}} \frac{p_T^2}{p_{Tref}^2} \quad (27)$$

La fraction de stickers fermés est estimée en fonction de la température en utilisant les calculs présentés précédemment. En traçant $\ln(a_{T,g}/a_{T,n})$-2.ln(p) en fonction de 1/(RT), nous obtenons une droite dont la pente nous donne la valeur de la somme (E+E_a). Nous trouvons 39 kJ/mol. Cette valeur est assez proche de celle déterminée précédemment (32 kJ/mol), cette valeur étant estimée avec peu de points, l'incertitude sur cette détermination est grande.

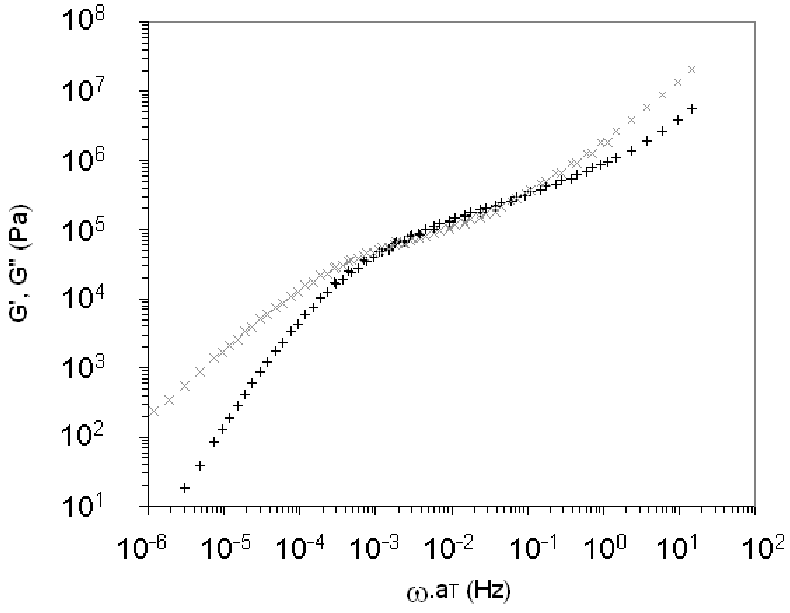


Figure 61 Superposition temps-température pour SMA1

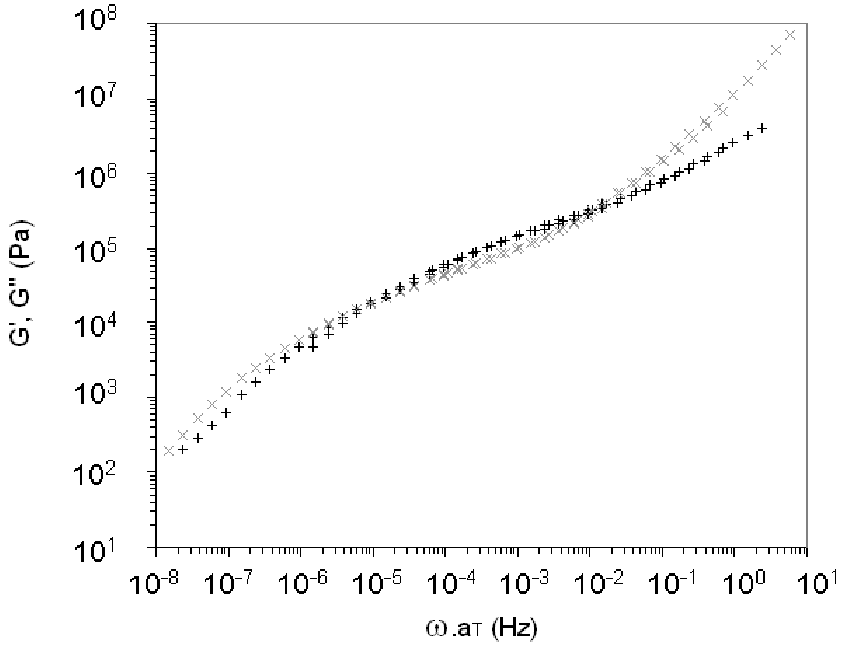


Figure 62 Superposition temps-température pour SMA1g01

2.2.2. Comportement viscoélastique de Lotader greffé UDETA

Le PE fonctionnalisé comportant des fonctions anhydride utilisé est ici un Lotader 3210 d'Arkema. Le greffage d'UDETA sur PE se traduit comme sur le PMMA par un élargissement du plateau élastique, un déplacement des zones terminales vers les basses fréquences et des valeurs de modules élastiques et visqueux plus élevées sur toute la gamme de fréquences étudiées. La Figure 63 représente l'évolution du module visqueux en fonction de la fréquence angulaire à trois températures différentes pour le PE non greffé et greffé. Le décalage vers les basses fréquences dû au greffage est visible sur cette figure. Plus la température augmente, plus l'écart entre le polymère non greffé et le polymère greffé diminue, preuve de la dissociation des stickers consécutive à une augmentation de la température.

La modification du comportement viscoélastique induite par UDETA est similaire à ce qui a été analysé de manière plus approfondie pour le PMMA, l'étude réalisée précédemment permet donc de comprendre et de prédire en partie la rhéologie des PE greffés.

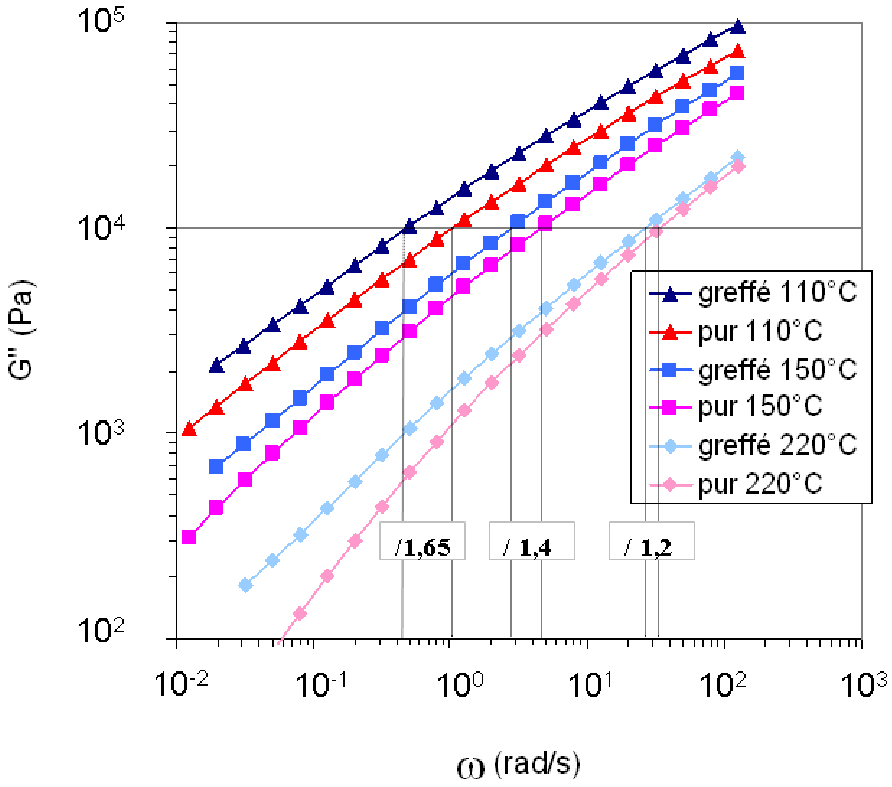


Figure 63 Module visqueux en fonction de la fréquence pour un PE (Lotader 3210) pur et greffé à 110 °C, 150 °C et 220 °C. Les décalages de fréquence à 4.10^4 Pa consécutifs au greffage sont indiqués sur la figure.

Nous n'avons pas pu calculer l'énergie d'association et d'activation des stickers dans ce système car leur nombre est trop faible pour qu'on puisse appliquer la méthode décrite plus haut. De plus, le polymère n'étant pas thermo-rhéologiquement simple, nous ne pouvons pas effectuer de superposition temps-température.

2.3. Polymères porteurs de groupes associatifs en bouts de chaînes

Dans le cas des polyamides modifiés UDETA, les stickers amidoéthyl-imidazolidone se trouvent aux extrémités des chaines. Un copolyamide 11/6/12 (copolymère d'acide aminoundécanoïque, d'acide aminohexanoïque et d'acide aminododécanoïque) a été choisi en raison de sa faible température de fusion (Tableau 4). La rhéologie du polymère non

greffé et celle du polymère greffé peuvent donc être enregistrées sur une large gamme de température.

	Tf (°C)	*Mn* avant greffage (g/mol)	*Mn* après greffage (g/mol)
Copolyamide 11/6/12	102	5000	4000

Tableau 4 caractéristiques du copolyamide étudié avant et après greffage

De façon surprenante, le copolyamide étudié a une masse moléculaire plus élevée avant greffage, cette baisse de masse est due à un excès d'UDETA lors de la synthèse qui a induit une aminolyse. Il est donc attendu que pour de faibles taux d'association le polymère après greffage soit plus fluide qu'avant greffage. Plutôt que de comparer les viscosités de ces produits de manière absolue, nous avons étudié la variation du rapport des viscosités en fonction de la température. Ces polymères ne sont pas enchevêtrés et sont très fluides, les fréquences qui peuvent être atteintes avec le rhéomètre ne nous permettent d'observer que la zone terminale, là où le comportement devient newtonien. Sur tout le domaine étudié, le module visqueux varie donc proportionnellement à la fréquence. La Figure 64 représente le rapport du module visqueux du polymère greffé sur celui du polymère non greffé. Il est inférieur à 1 en raison de la masse moléculaire plus élevée du produit non greffé.

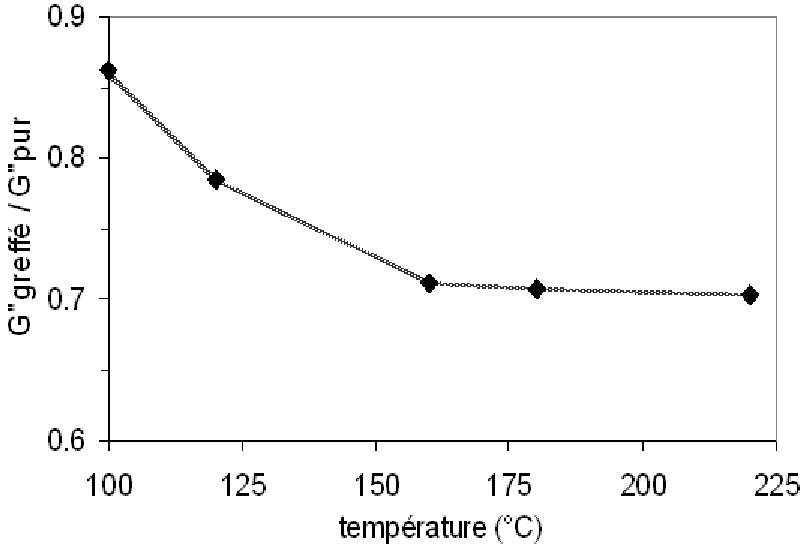


Figure 64 Evolution du rapport du module visqueux du copolyamide greffé sur celui du copolyamide d'origine en fonction de la température.

Une décroissance rapide du rapport des viscosités est observée en fonction de la température, le nombre de stickers ouverts augmente donc fortement lors d'une élévation de la température. Nous observons également qu'au-delà de 160 °C, le rapport des modules diminue peu. L'effet des stickers est donc atténué aux températures supérieures à 160°C. Le modèle dit de « Reptation Collante » (ou de « Rouse Collant » pour les systèmes non enchevêtrés) s'applique pour des polymères portant des groupes associatifs le long des chaînes de polymères, il ne peut donc pas s'appliquer pour le système étudié ici.

Nous avons montré que les groupes associatifs situés en bouts de chaînes augmentent la viscosité du polymère en liant les chaînes entre elles, et que cet effet est fortement limité au-delà de 160 °C. Le comportement rhéologique correspond à celui d'un polymère de masse moléculaire plus élevée.

3. Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la rhéologie des polymères porteurs de groupes associatifs. Nous avons dans un premier temps utilisé du PMMA ou plus exactement des copolymères P(MMA-*co*-MAA) sur lesquels un traitement thermique permet de faire apparaître un certain nombre de fonctions anhydrides, capables de réagir efficacement avec UDETA. Ces polymères qui ont pu être greffés à différents taux, et dont de nombreuses variantes (essentiellement au niveau des masses moléculaires et du nombre de groupes réactifs par chaîne) étaient disponibles commercialement ou facilement accessibles, nous ont permis de mener une étude rhéologique assez large. Dans le cas des P(MMA-*co*-MAA) de masse moléculaire inférieure à la masse critique d'enchevêtrement, on constate que le domaine de fréquences où la viscosité se comporte de manière newtonienne se termine pour des fréquences plus basses pour le polymère greffé que pour le polymère non greffé, la viscosité à taux de cisaillement nul est également augmentée. Lorsque le polymère est enchevêtré, ce qui est le cas du HT121 (PMMA2), on constate que le même phénomène que pour les polymères non enchevêtrés se produit, mais également que la fréquence où le module élastique a la même valeur que le module visqueux est abaissée. Au delà de la simple description des modifications observées sur le PMMA, nous avons pu les prédire en utilisant pour les polymères non enchevêtrés, le modèle dit « Sticky Rouse Model » et pour les polymères enchevêtrés, le modèle dit de « Reptation Collante ». Dans les deux cas, nous avons obtenu un accord excellent entre les données expérimentales et le calcul. De cette analyse théorique, il ressort que le rôle des stickers, dans les propriétés d'écoulement, se traduit par une modification des coefficients de friction : à haute température, le coefficient de friction du polymère greffé coïncide avec celui du polymère non greffé mais il est sensiblement plus élevé à basse température. Nous avons également déterminé les énergies d'activation et de liaison des stickers amidoéthyl-imidazolidone, respectivement de l'ordre de 5 et 27 kJ/mol par une méthode spectroscopique infrarouge couplée à la rhéologie. Enfin, nous avons vérifié que les propriétés originales de ce "PMMA stické" peuvent être obtenues indifféremment quel que soit le mode d'introduction du sticker, que ce soit par réaction d'UDETA avec un copolymère P(MMA-*co*-MAA) ou par

copolymérisation de méthacrylate de méthyle avec un monomère méthacrylique comportant le motif imidazolidone.

Nous avons par la suite cherché à étendre ces résultats à d'autres polymères d'intérêt industriel, un SMA (copolymère styrène-anhydride maléique) et un PE (copolymère de base polyéthylène, également porteur de fonctions anhydrides). Dans les deux cas, on constate une altération des propriétés d'écoulement similaire à celle qui est observée pour le PMMA. Malheureusement l'analyse complète des propriétés par le modèle de reptation collante se heurte ici à deux difficultés pratiques: Le SMA, en raison de sa température de transition élevée (155-160°C) ne peut pas être étudié sur une large gamme de température, la dégradation thermique devenant importante à partir de 230 °C. Les grades de PE actuellement disponibles présentent peu de fonctions anhydride. Les polymères modifiés ne comportent pas un nombre de stickers suffisant pour que puisse être appliqué le modèle de Reptation Collante.

Nous avons terminé en présentant de manière plus descriptive la rhéologie de polymères dans lesquels les groupes associatifs sont localisés en extrémités de chaînes. Nous avons pour cela utilisé un copolyamide comportant des fonctions acide carboxylique aux deux extrémités et réalisé le greffage par réaction avec UDETA. Le modèle précédemment utilisé ne s'applique pas pour ce type de polymères associatifs. Cependant, on constate comme précédemment que la viscosité du polymère greffé varie plus rapidement avec la température que celle du polymère non greffé. Cet effet qui semble général peut avoir un intérêt pratique dans la mise en œuvre des polymères thermoplastiques.

4. Références

[1] de Lucca Freitas L. L. ; Stadler R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2478-2485

[2] Stadler R. ; de Lucca Freitas L. L. *Colloid and Polymer Science.* **1986**, *264*, 773-778

[3] Fouquey C.; Lehn J.-M., Levelut A.-M. *Advanced Materials* **1990**, *5*, 254-257

[4] Kotera M.; Lehn J.-M.; Vigneron J.-P. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, *2*, 197-199

[5] Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, VCH : Weinheim, 1995

[6] Lehn J.-M. *Polymer International* **2002**, 51, 825-839

[7] Sijbesma R. P.; Beijer F. H.; Brunsveld L.; Folmer B. J. B.; Ky Hirschberg J. H. K.; Lange R. F. M.; Lowe J. K. L.; Meijer E. W. *Science* **1997**, *278*, 1601-1604

[8] Beijer F. H.; Sijbesma R. P.; Kooijman H.; Spek A. L.; Meijer E. W. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6761-6769

[9] Boileau S.; Bouteiller L.; Lauprêtre F. ; Lortie F. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 845-848

[10] Simic V. ; Bouteiller L. ; Jalabert M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 13148-13154

[11] Lange R. F. M.; Van Gurp M.; Meijer E. W. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3657-3670

[12] Folmer B. J. B.; Sijbesma R. P.; Versteegen R. M.; van der Rijt J. A. J.; Meijer E. W. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 874-878

[13] Rieth L. R.; Eaton R. F.; Coates G. W. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2153-2156

[14] Yamauchi K.; Lizotte J. R. ; Hercules D. M. ; Vergne M. J. ; Long T. E. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8599-8604

[15] Yamauchi K.; Kanomata A.; Inoue T.; Long T. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519-3522

[16] Tournilhac F. G. ; Soulié-Ziakovic C. ; Leibler L. ; Lachaize L. US Patent 2005/148760 **2005**

[17] Müller M.; Seidel U.; Stadler R. *Polymer* **1995**, *36*, 3143-3150

[18] Leibler L.; Rubinstein M.; Colby R. H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701-4707

[19] Semenov A. N.; Rubinstein M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1373-1385

[20] Rubinstein M.; Semenov A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386-1397

[21] Rubinstein M.; Semenov A. N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058-1068

[22] Candau F. ; Jiménez Regalado E. ; Selb J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5555-5552

[23] Jiménez Reagalado E.; Selb J.; Candau F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8580-8588

[24] Batra A.; Cohen C.; Duncan T. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2398-2404

[25] Freluche M. ; Iliopoulos I. ; Milléquant M. ; Flat J.-J. ; Leibler L. *article in preparation*

[26] Jamieson A.; McNeill I. C. *European Polymer Journal* **1974**, *10*, 217-225

[27] Mansur C. R. E. ; Monteiro E. E. C. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *68*, 345-354

[28] Harvey N. G.; Bortnick N. M.; Hallden-Abberton M. P.; Queenan R. B.; Goldman T. D. *European Patent* 0500361, USA, **1992**

[29] Orr C. A. ; Cernohous J. J.; Guegan P.; Hirao A.; Jeon H. K.; Macosko C. W. *Polymer* **2001**, *42*, 8171-8178

[30] Gentric E.; Lauransan J.; Roussel C.; Devillanova F.A.; Verani G. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1979**, *16*, 1083-1084

[31] Elkins C. L. ; Park T.; McKee M. G.; Long T. E. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4618-4631

[32] McKee M. G. ; Elkins C. L.; Park T.; Long T. E. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6015-6023

[33] Elkins C. L.; Viswanathan K.; Long T. E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3132-3139

[34] Rouse P. E. *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1272-1280

[35] Doi M.; Edwards S. F. *The Theory of Polymer Dynamics* ; Clarendon Press : Oxford, U.K., 1986

[36] Rubinstein M.; Colby R. H. *Polymer Physics*, Oxford, 2003

[37] Ferry J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed. ; Wiley : West Sussex, 1970

[38] O'Connor K. M.; Scholsky K. M. *Polymer* **1989**, *30*, 461-466

[39] Van Krevelen D. W. Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2nd ed. ; Elsevier : Amsterdam, 1976

[40] Graessley W. W. *Advanced Polymer Science* **1974**, 16, 1-179

[41] de Gennes P.-G. *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 572-579

[42] de Gennes P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics* ; Cornell : London, 1979

[43] Rubinstein M.; Colby R. H. *Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 5291-5306

[44] des Cloizeaux J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3992-4006

[45] Wasserman S. H.; Graessley W. W. *Journal of Rheology* **1992**, *36*, 543-572

[46] Tsenoglou C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1762-1767

[47] Milner S. T. ; McLeish T. C. B. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 725-728

[48] Majeste J.-M.; Montfort J.-P.; Allal A.; Marin G. *Rheologica Acta* **1998**, *37*, 486-499

[49] Green M. S.; Tobolsky A. V. *Journal of Chemical Physics* **1946**, *14*, 80-92

[50] Baxandall L. G. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1982-1988

[51] Von Hippel A. R. *Dielectric Materials and Applications*; Wiley : New-York, 1954

[52] Brandrup J.; Immergut E. H. *Polymer Handbook*, 3rd ed ; Wiley : New-York, 1989

[53] de Lucca Freitas L. L. ; Burgert J. ; Stadler R. *Polymer Bulletin* **1987**, *17*, 431-438

[54] Öjelund K. ; Loontjens T. ; Steeman P. ; Palmans F. ; Maurer F. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 52-60

Chapitre IV

Propriétés à l'Ambiante de Polymères Amorphes Greffés UDETA

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet du greffage par réaction avec UDETA sur la rhéologie des polymères. Nous allons à présent nous intéresser aux modifications des propriétés mécaniques et chimiques à température ambiante qu'entraîne ce greffage.

Dans un premier temps, une étude des propriétés du PMMA modifié par UDETA sera présentée sous forme d'un manuscrit d'article. Nous étudierons les changements de température de transition vitreuse, de résistance à la rupture en flexion et de résistance au fluage. Nous verrons ensuite les modifications de sensibilité aux solvants à travers des tests de dissolution et des tests de stress cracking. Ces phénomènes seront commentés et analysés.

Nous terminerons en évaluant les possibilités de renforcement d'un autre polymère amorphe : le SMA (copolymère statistique de styrène et d'anhydride maléique). En dehors de l'aspect pratique qu'elles représentent pour l'utilisation de ce polymère, les améliorations constatées, similaires à ce qui est observé pour le PMMA, laissent à penser que ce mode de renforcement peut être généralisé à d'autres polymères amorphes.

1. Modification of the properties of poly(methyl methacrylate) induced by grafting associating groups

1.1. Abstract

2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA) has been grafted onto various P(MMA-*co*-MAA) copolymers. We investigate the modifications of mechanical and chemical properties at room temperature, due to grafting. For P(MMA-*co*-MAA) copolymers having a molecular weight much inferior than the critical entanglement weight *Mc*, it is found that the grafting with UDETA significantly increases the flexural modulus, the stress at break and the strain at break. For copolymers for which the molecular weight is larger than *Mc*, the effect of UDETA-grafting is reflected by an enhanced creep and solvent resistance. In all cases, the mechanical and chemical resistance of the grafted specimens may be compared to those of non-grafted ones having a higher molecular weight. The apparent increase of the molecular weight is interpreted by the existence of strong H-bonds links between UDETA-grafted chains.

1.2. Introduction

Supramolecular chemistry, defined as the "chemistry beyond the molecules" by Lehn ([1]), has known a dramatic development in the last decade. To the classical covalent bonds present in the molecules, some reversible bonds, such as ionic interactions, metal complexation or hydrogen bonding, can be added. Its use on polymers is of major interest. Contradictory expectations are desired from polymers : they are preferred with high molecular weight to obtain good mechanical and chemical resistance properties at room temperature. On the other hand, at processing temperatures, polymer chains have to be small enough to obtain a low viscosity, and thus a good processability. Supramolecular chemistry is a way to cope with these two needs. Associating groups (or stickers) grafted on polymer chains are linked together at low temperature, a pseudo-increase of the molecular weight is

then expected. Actually, the modified polymers exhibit much better mechanical properties than the original one. Stickers with multiple hydrogen bonding capability are particularly interesting because of their high binding strength. For instance, ureidopyrimidone, which is able to form four hydrogen bonds in parallel has been used as a polymer modifier ([2], [3], [4], [5], [6], [7]). A bis-urea sticker able to form strongly H-bonded aggregates has also been developed in a similar purpose ([8], [9]). However, too high a binding strength is not necessary desirable. More interestingly the compromise between enhanced mechanical properties at room temperature and easy processing without thermal degradation should be considered. Following this guideline, the new sticker : amidoethyl-imidazolidone has been designed by the group of Leibler ([10]). As another advantage, this associating group may be generated very simply by reaction of 2-aminoethyl-imidazolidinone (UDETA) with polymers or copolymers containing carboxylic acid or anhydride functions.

In a previous article ([11]), we have studied the effect of UDETA on the viscoelastic behavior of polymers. We will now focus on the properties at room temperatures of such modified polymers. PMMA have been grafted at various ratios of UDETA to study the effect of the concentration of stickers on the final properties of the polymer. For entangled glassy polymers, the effect of the chain length is not always evident from macroscopic properties at room temperature. That is why some short chain PMMA have been grafted to outline the effect of the stickers.

A brief presentation of the grafting process and analytical methods will first be presented. In the results part, the variations of glass transition temperature, *Tg*, and elastic modulus, *E*,' as a function of grafting will be presented. To outline the effect of UDETA on small chains, the ultimate bending properties of low molecular weight PMMA will be studied. Then, prior to presenting stress cracking experiments, which are a combined effect of mechanical stress and solvent attack, the chemical and creep resistance will be studied. In the discussion section, we will look more in depth at these results to understand how the stickers affect the chemical and mechanical properties of polymers

1.3. Experimental section

1.3.1. Materials

1.3.1.a. PMMA

Two kinds of poly(methyl methacrylate) (PMMA) based copolymers have been investigated. Their characteristics are presented in Table 5. All of them are copolymers of methyl methacrylate and methacrylic acid and a thermal treatment has been achieved to promote the appearance of anhydride functions. As the percentage of methyl methacrylate monomers is always larger than 90 %, all of them will be called PMMA, for short. The low molecular weight PMMA3, PMMA4 and PMMA5 have been synthesized following described laboratory procedures ([11]). PMMA2 is a commercial grade sold under the tradename Altuglas® HT121. It was provided by Arkema. PMMA6 is a polymer made on a pilot scale following the same procedure than PMMA2 but with a higher content of methacrylic acid. PMMA6a, b and c are PMMA6 with various contents of anhydride.

	Mn (g/mol)	*Mw*/*Mn*	mol % anhydride	mol % acid
PMMA3	10 400	2.15	8.25	0.25
PMMA4	17 000	1.95	3.95	0.25
PMMA5	21 900	1.74	2.35	0.2
PMMA2	36 300	2.05	3.5	0.5
PMMA6a	30 000	2.1	2.55	6.35
PMMA6b	-	-	3.3	5.15
PMMA6c	-	-	4.1	4.35

Table 5 Characteristics of the PMMA used : number average molecular weight *Mn*, polydispersity index (PDI or *Mw*/*Mn*) and molar contents in anhydride and acid. *Mn* and *Mw* were determined by SEC, acid and anhydride contents were determined by FTIR after the thermal treatment used to promote anhydride formation.

1.3.1.b. 2-aminoethyl-imidazolidone (UDETA) synthesis

UDETA has been synthesized following previously described procedures ([11]).

1.3.1.c. UDETA grafting on P(MMA-co-MAA)

Since UDETA bears an amine function which easily reacts with anhydride functions, all the PMMA were first thermally treated in order to promote anhydride formation prior the stickers' grafting on polymer chains. At high temperature the acid functions react with a neighboring acid or ester to form an anhydride. All the PMMA, except PMMA6, were treated in a vacuum oven at 235 °C during 30 hours. It is known from spectroscopic analysis that all acid functions are converted to anhydride ones within this period of time. PMMA6 was modified in an industrial twin screw extruder, the residence time of the polymer in the extruder induced different levels of anhydride formation, the three resulting polymers were called PMMA6a, PMMA6b and PMMA6c, corresponding to increasing contents of anhydride.

The grafting of UDETA was done at high temperature. For the low molecular weight PMMA grades, this reaction was carried out in a DSM twin-screw micro-compounder at 200°C and 50 RPM under nitrogen atmosphere. The high molecular weight PMMA grades were reacted at higher temperature (230°C) because of their higher *Tg* and viscosity. Each extrusion was carried out with 12 grams of polymer. The amine to anhydride ratio was comprised between 0.25 and 1. The modified polymer was removed from the micro-compounder after 5 minutes. A "g" index after the name of the polymer will be used for the grafted ones. PMMA6 was used to study the influence of the anhydride content (it has to be considered that there was always a non negligible fraction of acid remaining), PMMA2 was often preferred because all the acid functions are converted to anhydride ones. PMMA4, PMMA5 and PMMA6 have been grafted at stoechiometric ratio of UDETA to anhydride. PMMA3 has been grafted at various ratios between 0 mol % and 100 mol %. PMMA2 has been grafted at 50 mol % and 100 mol %. When the grafting rate is not mentioned, it is equal to 100 mol %.

1.3.1.d. Sample preparation

Rectangular bars of 25 mm length, 4 mm width and 1.5 mm thickness were taken from the central section of DIN 53504-S2 dog bone samples. A DACA micro-injector with

an applied pressure of 12 atmospheres was used to obtain these samples. The temperatures of the barrel and the mold were respectively set at 285 °C and 110 °C. These samples have been used for the stress cracking measurements, the three-point bending, the DMA and the creep tests.

1.3.2. Analytical methods

1.3.2.a. Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC measurements have been performed on 10-15 mg samples with a DSC Q1000 from TA instruments equipped with a liquid nitrogen cooling system. A nitrogen and argon flow was used, the T4 mode was selected. The glass transition temperatures were measured from + 10 °C/min temperature ramps.

1.3.2.b. Solvent resistance

The solvent resistance tests were carried out with various solvents in which the samples were immersed. Four possible results can be observed : i) the sample is unchanged after immersion for a long time, ii) the sample keeps the same rough shape, the dimensions are increased, iii) a hazy solution is obtained and the sample has disappeared, iv) a clear solution is obtained and no piece of the sample is remaining. We can thus conclude that : i) the sample is not soluble in this solvent, ii) the sample is swollen by the solvent, it is sensitive to the solvent but not soluble in it, iii) the polymer is not completely soluble in the solvent, iv) the sample is completely dissolved, it is soluble in the solvent.

1.3.2.c. Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA measurements were carried out using a 2980 DMA from TA instruments equipped with a liquid nitrogen cooling system. The elastic (*E'*) and viscous (*E"*) flexural moduli were recorded from + 2 °C/min temperature ramps, using a single cantilever geometry.

1.3.2.d. Creep tests

Creep experiments were carried out in a DMA 2980 in the single cantilever geometry. The temperature was set at 10 °C below *Tg* of the studied material. After the set

temperature has been reached, a preload force of 0.01 N was applied during 5 minutes. The stress was then rapidly increased to 10 MPa, the displacement of the extremity of the sample was recorded as a function of time. The stress was released after 2 hours and a 2 hours recovery was monitored. In the special case of PMMA3, which is very brittle, some tests were performed at a 1 MPa load.

1.3.2.e. Three-point bending tests

A DMA 2980 operating in the three-point bending geometry was used for three-point bending tests. The temperature was set at 30°C. After the temperature has been reached, a five minutes equilibrium time has been applied. The central part of the sample was then displaced with a load rate of + 4 N/min.

1.3.2.f. Stress cracking measurements

Stress cracking experiments were done to study the combined influence of solvent and mechanical stress on PMMA samples. The stress relaxation, and crazes and cracks formation were examined. A home-made three point bending apparatus based on a routine rheometer was used. The minimum length of the samples is 24.25 mm (distance between the two outer cylinders of this geometry). The applied force and deformation were monitored using an ARES (Rheometric Scientific) strain-controlled rheometer. Five pictures per minute were recorded through a video camera linked to a computer equipped with LynxRT software.

The solvent used was a 50/50 wt/wt mixture of water and ethanol. Once the displacement has been applied, droplets of this solution were brought to the centre of the surface of the sample using a syringe pump, a glass syringe and a plastic flexible pipe. One droplet was then automatically added every two minutes to compensate for the loss of solvent through evaporation. A scheme of the apparatus is displayed in Figure 65. The displacement of the central part of the sample was set at 500 µm, which is equivalent to a strain of 0.6 %.

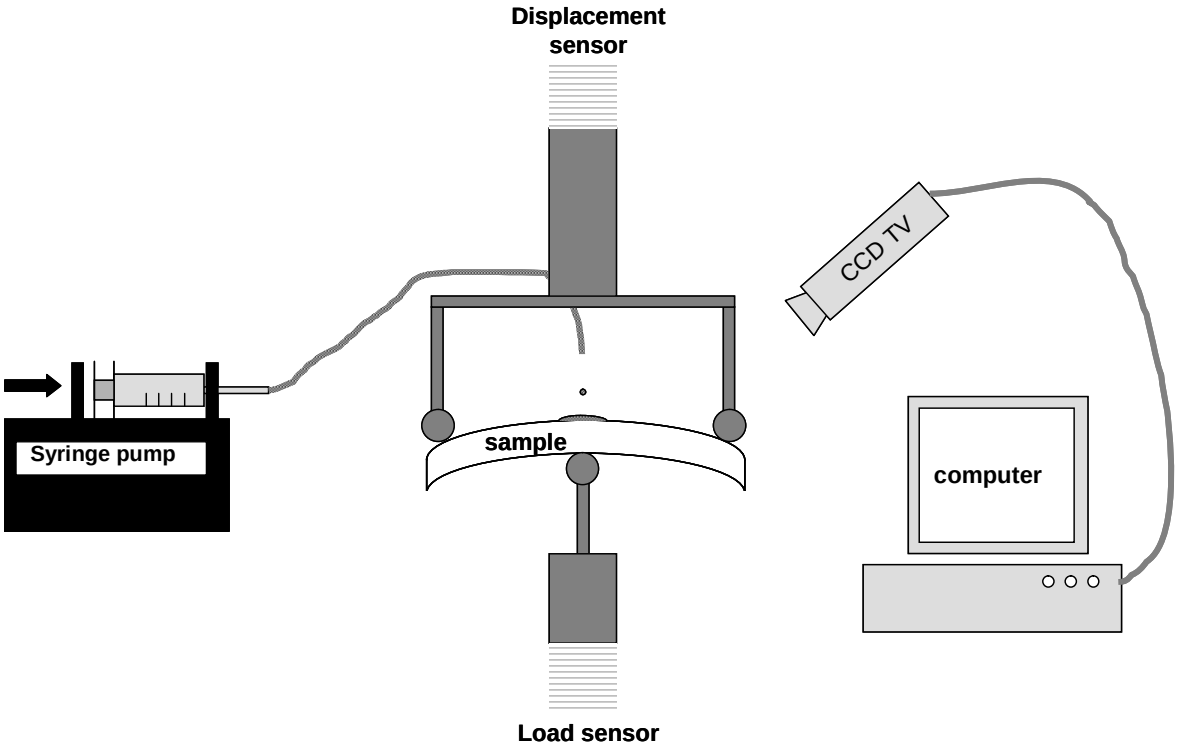


Figure 65 Apparatus used for the stress cracking tests measurements

1.4. Results

1.4.1. Glass transition temperatures' modification

UDETA grafting strongly influences the glass transition temperature *Tg* of the low molecular weight PMMA. Figure 66 represents the variation of *Tg* for PMMA3 as a function of the rate of UDETA grafting on anhydride (100 mol % means that UDETA and anhydride are in stoechiometric ratio). One can see that the values of *Tg* linearly increase with UDETA grafting. This result is consistent with other works on polymers with random modification along the chain by associating groups ([12], [13]). According to the classical Fox-Flory equation ([14]) the value of *Tg* as a function of the molecular weight may be written :

$$Tg = Tg_{\infty} - \frac{C}{M_n} \qquad (1)$$

With Tg_{∞} the glass transition temperature at infinite molecular weight and *C* a constant. Even if this equation does not always perfectly predict the evolution of *Tg* with *Mn*, it

qualitatively well illustrates this dependence. One can see that for low molecular weights, *Tg* highly varies with *Mn*. We notice that the increase of *Tg* with the content of UDETA grafting can be attributed to a pseudo increase of the molecular weight. On the other hands, for high molecular weight polymers, *Tg* is constant when *Mn* varies. We thus expect that a grafting of high molecular weight PMMA would not lead to a significant change of the glass transition temperature.

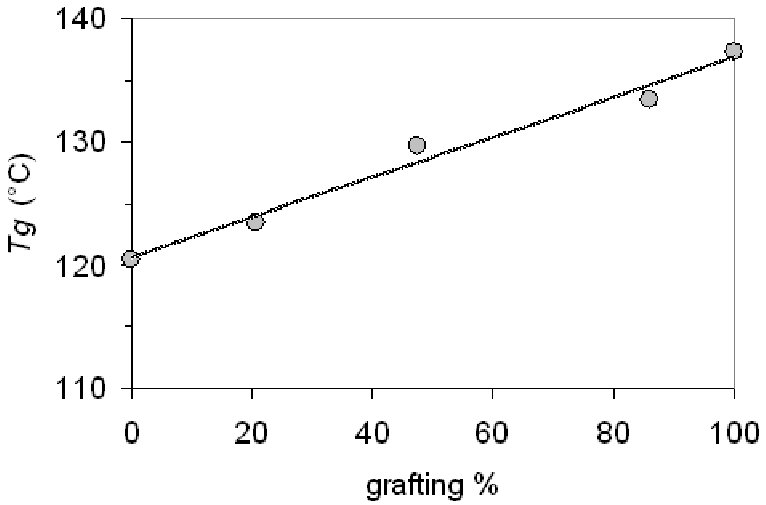


Figure 66 Variation of the glass transition temperature, *Tg* of PMMA3 as a function of the mol % of grafted UDETA *vs* anhydride

Table 6 presents the *Tg* of the neat and grafted PMMA4 and PMMA5. Despite its lower molecular weight, PMMA3 has the same *Tg* as PMMA4 and PMMA5, this is due to its higher content in methacrylic acid which dramatically raises the glass transition temperature. Similar increase of *Tg* has been observed following grafting, the one of PMMA4_g is higher than the one of PMMA5_g because the number of stickers is higher in the first polymer.

	PMMA4	PMMA4_g	PMMA5	PMMA5_g
Tg	120	129.9	121.6	126.6

Table 6 Glass transition temperature *Tg* for the neat and grafted PMMA4 and PMMA5

The *Tg* of PMMA6 shows a decrease as the anhydride content increases, which is very probably due to the decrease of the quantity of methacrylic acid. A small increase of the glass transition temperature is observed following grafting. For PMMA2, no significant change can be noticed, this is due to the high molecular weight, combined with the low grafting ratio.

1.4.2. Influence of PMMA grafting on the storage modulus

The variation of the storage flexural modulus *E*' as a function of temperature, for neat and grafted PMMA at two different contents is presented in Figure 67. The modification of the *E*' modulus up to the glass transition temperature is almost negligible. Nevertheless, once *Tg* has been reached, there is a major modification of this value, neat PMMA2 is flowing much faster than the grafted ones. Above *Tg*, the mobility of the chains increases very quickly, the effect of the associating groups is then stronger and stronger. As shown in a previous article ([11]), the motion of the chains is slowed down by the presence of amidoethyl-imidazolidone stickers, which acts as a parameter increasing the friction coefficient. Stickers are thus a way to limit flow of the material above *Tg*, while keeping it processable.

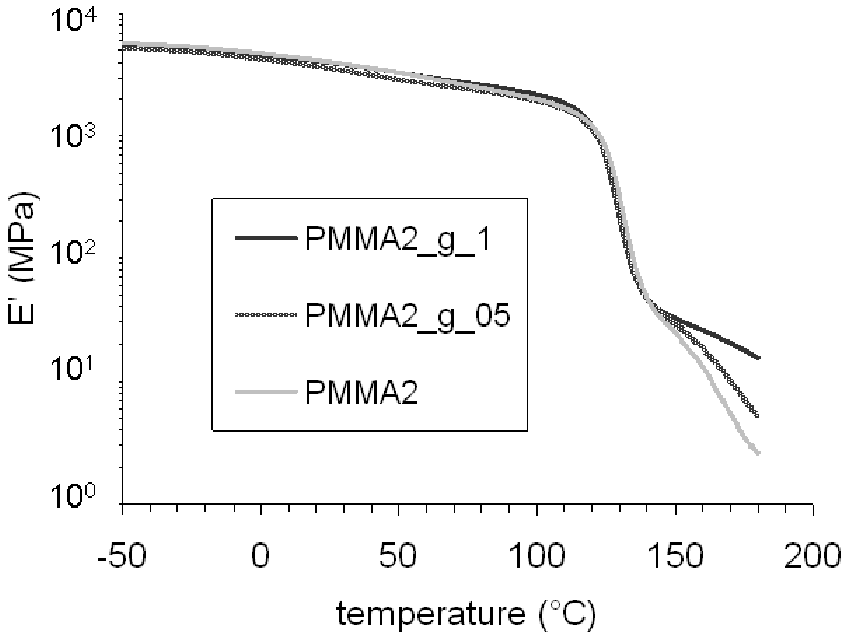


Figure 67 Storage flexural modulus of neat and grafted PMMA2 *vs* temperature

1.4.3. Increased solvent resistance

The solubility of PMMA2 in various solvents has been studied by immersing PMMA2 solid samples in these liquids at 10 wt % concentration. Table 7 presents the results obtained. UDETA grafting only slightly affects the solubility of PMMA in highly polar and/or protic solvents. As polar or protic molecules, like pyridine or 2-pyrrolidone, may act as hydrogen bond scavengers, the association of two stickers is lowered in the presence of such solvents. In contrast the grafting with UDETA increases the resistance to weakly polar aprotic solvents, like chloroform or THF. In some instances, complete or partial insolubility is observed. Moreover, the results of solubility test of PMMAg_1 and PMMAg_05 in chloroform indicate that the solvent resistance increases with the amount of grafting.

The solubility in a water / ethanol mixture has also been studied. Both PMMA2 and PMMA2_g are insoluble at room temperature at 2 wt % in this solvent. Heating the two samples within this solvent mixture induced different effects : PMMA2 was perfectly soluble, whereas PMMA2_g created a white solution, the polymer was clearly not soluble in this liquid.

solvent	concentration	Neat PMMA2	PMMA2g_1	PMMA2g_05
Chloroform	10 wt %	Soluble	Gel	Soluble
THF	10 wt %	Soluble	Hazy blue	-
Pyridine	10 wt %	Soluble	Soluble	-
2-pyrrolidone	10 wt %	Soluble	Soluble	-
N-methyl-2-pyrolidone	10 wt %	Soluble	Insoluble	-
Water / Ethanol 23 °C	2 wt %	Insoluble	Insoluble	-
Water / Ethanol 60 °C	2 wt %	Soluble	Insoluble	-

Table 7 Solubility of neat and grafted PMMA2 at 10 wt % in different solvents

1.4.4. Improvement of the ultimate bending properties

Three-point bending tests have been carried out on the low molecular weight polymers (PMMA3, PMMA4 and PMMA5). Figure 68 displays the average behavior of the

polymers before grafting. All of them have very similar flexural moduli, but the ultimate properties depend on the molecular weight. PMMA4 and PMMA5, with molecular weights of *Mw* = 33,100 g/mol and *Mw* = 38,100 g/mol, have approximately the same strain at break (around 1.1 %). PMMA3 with a molecular weight of *Mw* = 22,400 g/mol has a much lower resistance, the strain at break is about 0.35 %. Despite the fact that molecular weight ratio between PMMA3 and PMMA4 is only 1.5, the elongation at break differs by a factor 3. This is due to the fact that the *Mw* of PMMA3 is well below the critical entanglement molecular weight, which makes the polymer very brittle. Indeed, entanglements have a very important effect on these different behaviors. The average molecular weight between entanglements for PMMA is around 15,000 g/mol ([15], [16]), the chains above 30,000 g/mol are thus entangled. These latter chains have a major effect on the mechanical properties of polymers by creating some bonds between the molecules, and thus making the material much more resistant to stress. In PMMA4 and PMMA5, a non negligible fraction of the chains is above this value, whereas in PMMA3 almost no chains are entangled. These entangled chains had a very high influence on the ultimate properties.

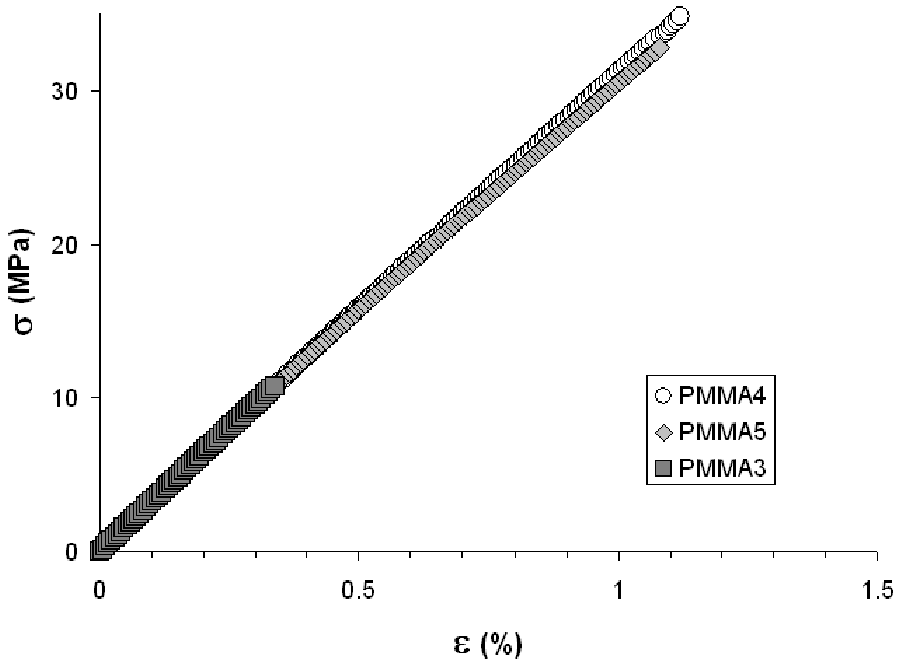


Figure 68 Stress-strain curves of three-point bending tests carried out on PMMA3, PMMA4 and PMMA5

The grafting of UDETA onto PMMA chains strongly modifies the mechanical properties, Figure 69 displays the flexural modulus and stress at break for neat PMMA3 and

PMMA3 grafted at different rates : 25 mol %, 50 mol %, 70 mol % and 100 mol % of the total quantity of anhydride in the polymer. The modulus increases with the content of UDETA in the polymer. This might be due, for the polymer modified by associating groups, to some different mobility, and to some modification of the density of the chains. An unexpected behavior was observed for the evolution of the stress at break versus the grafting ratio. As previously mentioned for the strain at break, the stress at break σ_b of PMMA3 is close to 11 MPa, about 3 times less than the one of PMMA4 and PMMA5. At low grafting rates (0 - 50 %), the value of σ_b increases with the content of UDETA, to reach the value of $\sigma_b \approx 35$ %, close to the one recorded in PMMA4 and PMMA5 which are slightly entangled. Above this value, we find that increasing the grafting rate is detrimental. Thus for PMMA3, the value of the stress at break increased up to a certain value, around 50 mol % of UDETA, then decreased to an almost steady value.

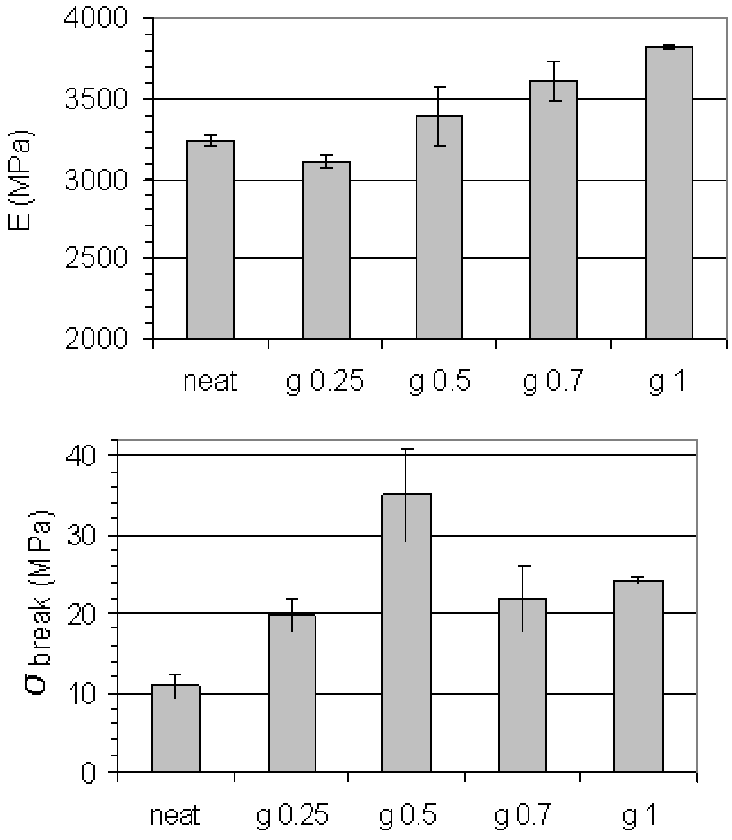


Figure 69 Flexural modulus and stress at break for PMMA3 neat and grafted at four different rates : 25 mol %, 50 mol %, 70 mol % and 100 mol %

Different results were obtained for PMMA4 and PMMA5, the modulus increased after grafting but no significant improvement of the ultimate properties could be observed.

1.4.5. Enhanced creep resistance

Since the gap between the test temperature and the glass transition temperature *Tg* has a major effect on the creep resistance, the creep tests have been carried out at 10 °C below the *Tg* of all the samples. Neat and grafted PMMA2, PMMA6a, b and c have been compared on the basis of their creep resistance. In Figure 70 the creep tests results for the PMMA6 family polymers are presented. The grafting has been found to significantly lower the strain induced by the applied stress. The results are difficult to be rigorously compared : all the products have different values of viscosity at injection temperature, then the initial pre-stress existing in the specimens was not the same for all materials. Nevertheless, one can see that all grafted PMMA samples exhibit higher resistance to stress than all the neat ones. The recovery strain, which is not displayed for a purpose of clarity, exhibited a trend consistent with these results : the polymers with associating groups have a higher recovery strain, the elastic contribution is more important for grafted materials. The grafting of UDETA clearly improves the creep resistance of PMMA.

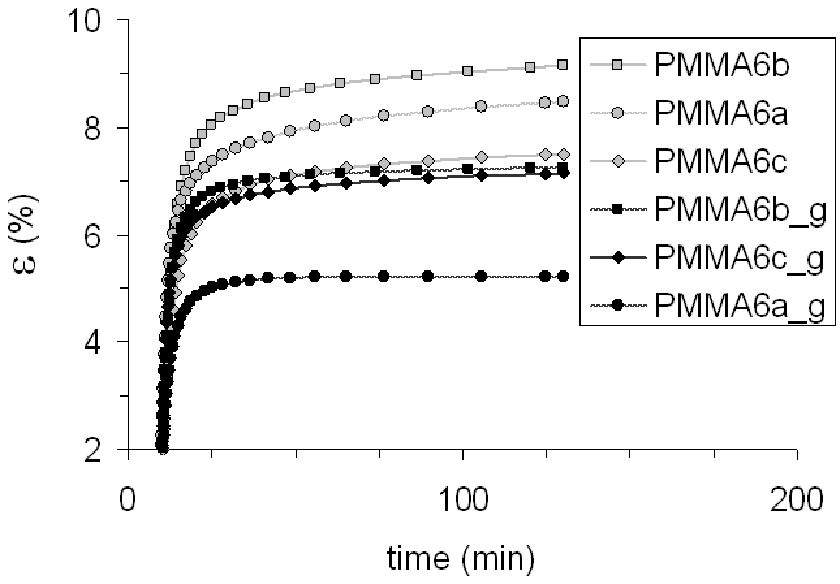


Figure 70 Creep experiments for neat and grafted PMMA6a, b and c at 10 MPa and 10 °C below Tg

1.4.6. Modification of the stress cracking resistance

The PMMA grades which exhibit the best resistance to stress cracking are usually PMMA based polymers with a very high molecular weight, or containing impact modifier. We have investigated the use of stickers as a way to increase the stress-cracking resistance. As stress cracking is a combined effect of stress and solvent on the material, the previous results concerning the resistance to solvent and to creep tests let us believe that UDETA could be a suitable additive. Table 8 displays the results of stress cracking obtained for PMMA2 and PMMA2_g. The first value reported ("craze initiation") is the average time after which the first craze could be observed on the surface, the resolution on a single sample is equal to 0.2 second, which is the interval between two recorded pictures. The second value ("crack propagation") represents the time after which the crack growth has crossed the sample. Then, the samples were either broken or very weakly hold on. UDETA grafting resulted in an increase of both characteristic times : the craze were longer to be initiated and their propagation was slower.

	Craze initiation	Crack propagation
PMMA2	3.9 s	6.7 s
PMMA2_g	7.2 s	12.1 s

Table 8 Resistance of PMMA2 and PMMA2_g to stress cracking with an applied strain of 0.6 %

The shape of the crack is also very different : for grafted PMMA specimens, the crack is a neat, sharp one. Once the growth is initiated, it propagates linearly. In contrast, for neat PMMA, the crazes grow in a dendritic way : many crazes are initiated from each craze, and many others grow from these newly formed ones. Eventually, the cracks have a tree shape. UDETA grafting slows down the propagation of crazes and makes them less expanding. These two kinds of cracks can be observed in Figure 71.

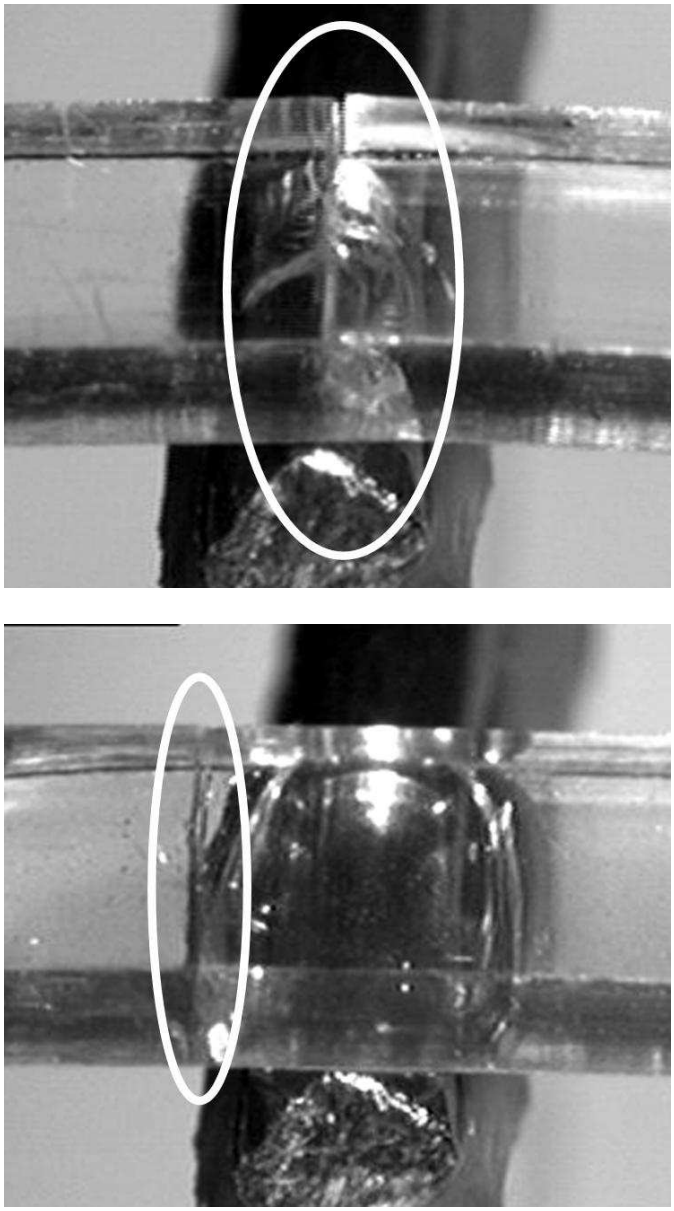


Figure 71 Crack's shape during stress cracking experiments on PMMA2 (top) and PMMA2_g (bottom). PMMA2 exhibits multiple cracks, with a tree shape. PMMA2_g exhibits a single sharp crack.

1.5. Discussion

1.5.1. Molecular weight effect on ultimate properties improvement

It has been seen that associating groups increase the flexural modulus, whereas an increase of the molecular weight does not affect it. This observation is very likely due to a

lower mobility of the side groups of the PMMA chains, the β relaxation occurs at higher temperatures for grafted chains, the minimum of tan δ between the α and the β relaxations is also lower for the grafted chains, this secondary relaxation is stronger for this last polymer. The density of the grafted chains may also be increased by the stickers, which enhance the cohesion between the chains. It is found that the stress at break varies in a non-monotonic way as a function of the UDETA modification. In order to explain this observation, the value of energy per surface unit which was necessary to fracture each sample ([17]) has been plotted in Figure 72. For PMMA3, the energy required to break the sample is the highest for a grafting at an UDETA to anhydride ratio of 0.5. For PMMA4, grafting at an UDETA to anhydride ratio of 1 lowers the breaking energy. In the case of PMMA5, the grafting at an UDETA to anhydride ratio of 1 does not affect the breaking energy. In order to discuss these data, the fracture mechanics in glassy polymers will be first briefly presented ([18]).

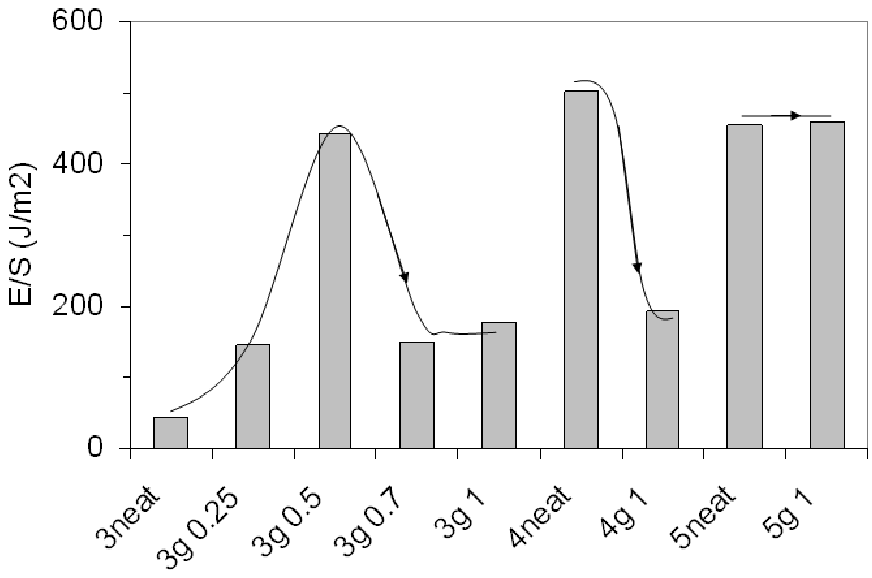


Figure 72 Energy per surface (*E*/*S*) required to break a sample for the 3 low molecular weight polymers and their grafted counterparts

It has been proven for a long time that the breaking energy is much higher than the sum of the energies required to break all the chains crossing the surface ([19], [20], [21]). This is due to a local ductile response of the polymer induced by the high stress met at the crack tip. Before breaking, the chains are extended up to their ultimate elongation ([18]).

The craze formation (which happens without weakening of the sample) is due to the drawing of polymer chains into the craze surface, which is followed by the crack propagation ([22]). This chain mobility has several potential origins : according to Gent and Thomas ([23], [24]), this process is due to a local plasticization which allows the chains to relax. Argon and Hannoossh ([25]) have suggested that the stress becomes locally high enough to allow rotation about the main chain bonds. The breaking energy is highly dependent on the molecular weight, if this value is lower than the critical molecular weight *Mc* above which entanglements affect the chain relaxation, more precisely if the shorter chain length of a polymer on one side of the craze fracture is lower than the molecular weight between entanglements *Me*. In this case, the chains can be drawn into this surface without breaking. The breaking energy is then proportional to the molecular weight of the polymer. If the molecular weight is higher than *Mc*, the breaking is not anymore due to the pulling-out of the chains but to chain scission, the energy required is then almost constant and independent of the molecular weight ([18]). *Mw* has to be used here instead of *Mn* because of the high influence of high molecular weight chains.

Mw of PMMA4 and PMMA5 are both very close to *Mc* (= 30,000 g/mol for PMMA), the fact that no higher breaking energy can be obtained by further grafting is very consistent with the previous explanation that above *Mc*, the breaking energy is constant and due to chain scission. PMMA3 had a much lower resistance, due do its lower molecular weight. Grafting of UDETA on PMMA3 up to an UDETA to anhydride ratio of 0.5 (PMMA3_g025 and PMMA3_g05) induces a higher required energy for breaking the sample. The stickers increase the friction coefficient of the chain, the stress needed to pull out the chain from the tube is then much higher. The obtained values are close to those reached for PMMA4 and PMMA5, the system is then equivalent to a polymer above *Mc*, the energy required to pull out the chain from the crack surface is higher that the one for chain scission. PMMA5_g has a number of stickers per chain close to those of PMMA3_g05 (the ratio of sticker to anhydride is equal to 0.5), the average numbers are respectively of 5.1 and 4.3. In this case, the chain has enough mobility to allow the local ductile response preceding the breaking. Higher UDETA contents induces different behaviors : a further grafting (PMMA3_g07 and PMMA3_g1) provokes a drop in the breaking energy. When the number of stickers per chain is too high, the local plasticization has less effect on the ultimate strain of the chains, the stress required for this deformation is too high because the chains become

too sticky, the stress is then not anymore relaxed through this process and the stress applied to the chains increases quicker up to the scission. The fracture energy becomes closer to the sum of the breaking energy of all the covalent bonds at the surface (but is still much higher) because the local ductile response is no longer invloved. The material becomes more brittle. A similar trend has been observed for cross-linked glassy polymers : Broutman and McGarry ([26]) have found that cross-linking a PMMA decreased the surface work by inhibiting the viscous flow at the tip of the crack. Every PMMA4g chains bear around 6.7 stickers, which is slightly higher than for PMMA3_g07 (6 stickers). The increased brittleness of PMMA4_g is similar to those observed for PMMA3_g07 and PMMA3_g1, a very similar breaking energy is measured because of a similar phenomenon.

1.5.2. Stickers' influence on creep resistance

The creep behavior of polymers close to their *Tg* is closely related to their rheological behavior. Once the stress has been applied, the beginning of the strain is mainly due to the contribution of the elastic component of the material, the strain is almost proportional to the stress, as a matter of fact, the strain increases very rapidly and this contribution decreases shortly after that. Afterwards, the viscous component becomes the predominant effect, the viscous component links the strain rate and the stress. The strain is then constantly increasing. The final slope of the strain-time curves is equal to the inverse of the viscosity. The grafted polymers exhibit a lower strain after few minutes, which means that the elastic modulus of these polymers is higher than for the neat ones. At times close to the end of the test, the slopes of the curves are constant, they are almost flat for the three PMMA6_g samples, whereas they are non negligible for the neat ones. The zero shear rate viscosity at this temperature is then much higher for the modified polymers. This behavior is consistent with the results of an earlier work ([11]) where UDETA was found to increase the viscosity of the grafted polymers. When stickers are closed, they stop the relaxation of the chain for a given time, this time is related to the lifetime of the reversible bonds. For times longer than this characteristic time, the chain can relax in the neighborhood of the previous bond. This displacement makes the free sticker moving, when it is going close to another one, a new bond is created and the chain is stopped again for this time. This effect is more

and more important when the temperature is lowered because the lifetime of the links is increased. The fraction of closed stickers is then going closer and closer to 1.

Doing creep tests at high temperatures is a way to estimate the creep behavior at lower temperatures but on much longer time scale, applying the time-temperature superposition principle ([27]). This last result is then showing that adding UDETA to polymer chains is a very efficient way to lower the deflection of polymer pieces on long time scales.

1.5.3. Origin of the stress cracking resistance induced by UDETA

The results obtained from stress cracking resistance experiments have shown a very significant improvement of this property following UDETA grafting on polymer chains. It has been seen through previous results that amidoethyl-imidazolidone groups induce a lower solvent sensibility and an increased creep resistance. As stress cracking is a combined effect of stress and solvent. The resistance of the material subjected to this solicitation is expected to be improved by both stress resistance, and solvent resistance. We will look more in depth to the reasons of the measured improvement. Stress cracking is a failure of stressed polymers in contact with a solvent, a surface-active substance, which accelerates the macroscopic failure ([28]).

The first step is the formation of very small voids (< 1 µm), which is accelerated by the fact that the solvent plasticizes the polymer chains near the surface of the sample, their motion is then eased. The created voids coalesce into planar bands to form crazes. The process of craze formation is similar to the one happening in the absence of solvent, but faster. Kambour ([29], [30], [31], [32], [33]) has shown that the closer are the solubility parameters of the solvent and polymer, the lower is the critical stress for craze and crack initiation. This critical stress is independent of the molecular weight of the polymer *Mw*, whereas the stress to fracture a craze increases with *Mw* ([34]). This is consistent with what was observed : PMMA2_g has a much lower affinity with the solvent used than PMMA2, the craze initiation time measured is twice faster for the latter than for the former. The increased solvent resistance can thus be highlighted with the single stress cracking test.

The second step of breaking is the weakening at the tip of the craze. The solvent diffuses in this area and weakens the craze fibrils ([35]), when they are weak enough, the

craze jumps up to the next craze ([36]), leading to the craze propagation. The main origin of the crazes growth is chain disentanglement : by lowering the glass transition temperature, the solvent make the yield stress to be reached more easily. In the studied case the observed propagation time was much longer for the grafted PMMA, as would be expected from PMMA with a higher molecular weight. As mentioned, the UDETA grafting also induces a higher friction coefficient, and thus the chains become stickier. As a consequence, the disentanglement is more difficult and the craze propagation harder. This effect can be assimilated to a pseudo-increase of *Mw*. Similar results were obtained through creep tests. UDETA has a clear effect of an agent increasing the effetcive length of the polymer chain. Stress cracking is thus a way to study the affinity between the solvent and the polymer, as well as the structure of the polymer chain, especially the molecular weight.

1.6. Conclusion

After having shown in a previous article ([11]) how UDETA grafting modifies the viscoelastic behavior of PMMA, we have studied the effect of this sticker on the properties of this polymer at room temperature. In a similar way to the rheology, UDETA induces a pseudo-increase of the molecular weight. This increase resulted in improved stress resistance and ultimate bending properties. Once associated, UDETA lowered the diffusion of solvent into the matrix and then increased the resistance to solvent. Because of the four-fold hydrogen-bonds in parallel, even polar or protic solvents (such as water and ethanol) affinity with the original polymer was lowered. These two last combined effects improve the stress cracking resistance of PMMA, which is of first interest as it is the main origin of the failure of the polymer in use. Adding to these effects that UDETA is easily grafted on polymer chains, this molecule can be used as a very efficient low-cost improving agent of polymers.

2. Copolymères SMA greffés UDETA

Nous venons de voir les améliorations de propriétés induites par le greffage d'UDETA sur le PMMA. Nous allons à présent évaluer si des résultats similaires peuvent être obtenus à partir d'un autre polymère amorphe. Dans cette optique, des copolymères statistiques de styrène et d'anhydride maléique (SMA) ont été greffés, et leur résistance à la rupture et aux solvants a été étudiée. Les variations de températures de transition vitreuse ont également été examinées.

Deux SMA différents ont été greffés par réaction avec UDETA : l'un, appelé SMA1, a une masse moyenne en nombre *Mn* de 45 000 g/mol (*Ip* = 2) et contient 28 % massique d'anhydride maléique. Le second, appelé SMA2, a une *Mn* de 85 000 g/mol (*Ip* = 2,2) et 14 % en masse d'anhydride. Ils ont été greffés ou bien en micro-extrudeuse, ou bien par voie solvant. Les méthodes appliquées ont été présentées dans le Chapitre II. Le greffage a été réalisé à différents taux, qui sont récapitulés dans le Tableau 9. SMA2, ayant une masse plus élevée que SMA1, a été greffé à des taux massiques moins élevés afin d'obtenir un nombre de stickers par chaîne comparable. Seul SMA1g033 a été greffé par voie solvant, le haut degré de greffage escompté (33 %) étant incompatible avec la méthode par extrusion, SMA1g017 dont le taux de greffage est de 17 %, est lui-même très visqueux et difficile à extruder.

Nom	SMA d'origine	Taux de greffage (en % des fonctions anhydride)
SMA1g01	SMA1	10 %
SMA1g017	SMA1	17 %
SMA1g033	SMA1	33 %
SMA2g008	SMA2	8 %
SMA2g018	SMA2	18 %

Tableau 9 Taux de greffage en UDETA des différents SMA

2.1. Modification des températures de transition vitreuse

De manière similaire à ce qui a été observé sur le PMMA, l'ajout d'UDETA sur les chaînes augmente les températures de transition vitreuse *Tg* du SMA. Pour les PMMA de masse supérieure à 30 000 g/mol, nous avions vu que le greffage n'a plus d'effet car la *Tg* maximale est, à de telles masses, atteinte. Pour le SMA en revanche, la température de transition vitreuse limite est atteinte pour des masses très élevées : les deux échantillons de SMA étudiés, pourtant de haute masse, montrent des augmentations de *Tg* suite au greffage. Le Tableau 10 présente les variations de ces températures.

polymère	SMA1	SMA1g01	SMA1g017	SMA1g033	SMA2	SMA2g008	SMA2g018
Tg (°C)	156,5	160,5	161,1	165	130,1	132,7	135,5

Tableau 10 Températures de transition vitreuse des SMA non greffés et greffés

La première observation que l'on peut faire est que la teneur en anhydride maléique a, sur les polymères non greffés une influence majeure sur la *Tg* : bien que SMA2 ait une masse presque deux fois plus élevée que SMA1, sa *Tg* est plus basse en raison de sa plus faible teneur en anhydride.

Le greffage par UDETA augmente la *Tg* de manière importante, et comparable pour les deux grades. SMA1g01 et SMA2g018 sont greffés à un taux proche (environ 3 % en poids par rapport au polymère) et ont une *Tg* de 4-5 °C supérieure à celle du polymère non modifié. Des augmentations très importantes de *Tg* peuvent être observées, ici jusqu'à + 10 °C pour un taux de greffage par UDETA de 33 %.

2.2. Modification du comportement en flexion

Des tests de flexion trois points ont été réalisés par DMA sur différents SMA. Des rampes de force de 4 N/min ont été appliquées.

La Figure 73 présente les résultats obtenus pour le SMA de plus grande masse : SMA2 et SMA2 greffé à 18 %. Les propriétés à la rupture ne sont que légèrement

améliorées par le greffage, le module est par contre fortement augmenté. Il passe de 2,9 GPa à 3,9 GPa, pour SMA2g008 il est de 3,5 GPa. Nous sommes dans un cas similaire à celui observé pour le PMMA : le greffage augmente la densité entre les chaînes, la mobilité locale des chaînes est diminuée, le module du polymère est donc augmenté. Les chaînes de ces polymères étant par contre très enchevêtrées, l'ajout de sticker n'augmente pas la déformation à la rupture, les chaînes non modifiées relaxent extrêmement peu.

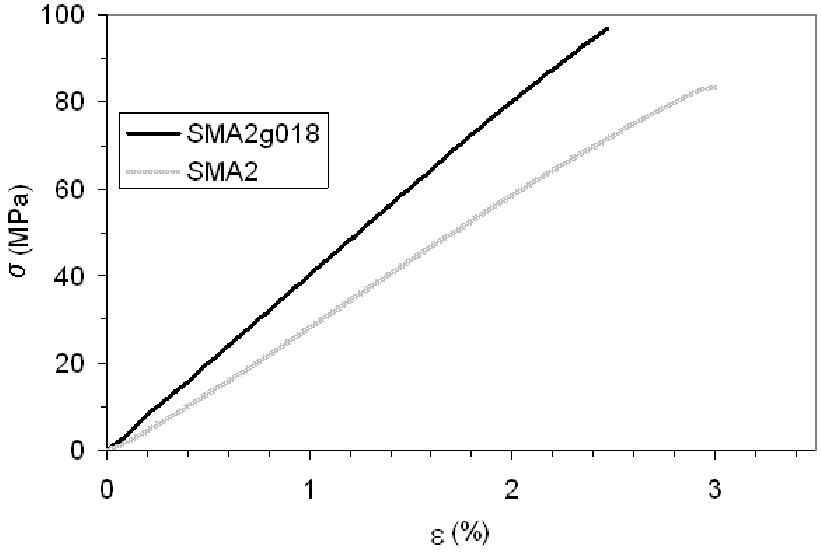


Figure 73 Courbes contraintes-déformation obtenues par flexion trois points pour SMA2 et SMA2g018

Le comportement du polymère de plus faible masse moléculaire, SMA1, vis-à-vis du greffage est différent de celui de SMA2. Le module n'est que très légèrement affecté par le greffage, par contre les propriétés à la rupture le sont fortement. La Figure 74 représente la relation contraintes-déformations pour SMA1 non greffé et pour SMA1g01 : le module augmente peu, passant de 3,7 GPa à 4,1 GPa. La contrainte à la rupture passe quant à elle de 25 à 38 MPa. Les contraintes à la rupture pour les quatre SMA1 sont répertoriées dans le Tableau 11. SMA1g033 qui est le polymère greffé au plus haut taux a, comme on s'y attend, la plus importante contrainte à la rupture. Le résultat obtenu pour SMA1g017 est de manière surprenante plus faible que SMA1g01. Ceci est dû au fait que SMA1g017, difficile à extruder, a pu être dégradé lors de cette étape. De manière identique, la faible différence entre SMA1g01 et SMA1g033 peut s'expliquer par la dégradation de SMA1g033 lors de

l'étape de mise en forme. Pour pouvoir être analysés en flexion trois points, les produits ont été injectés sous forme d'éprouvettes. Les SMA greffés à hauts taux étant très visqueux, leur injection a nécessité l'application d'une contrainte élevée, nous pouvons donc supposer que les chaînes ont été dégradées par cette contrainte élevée.

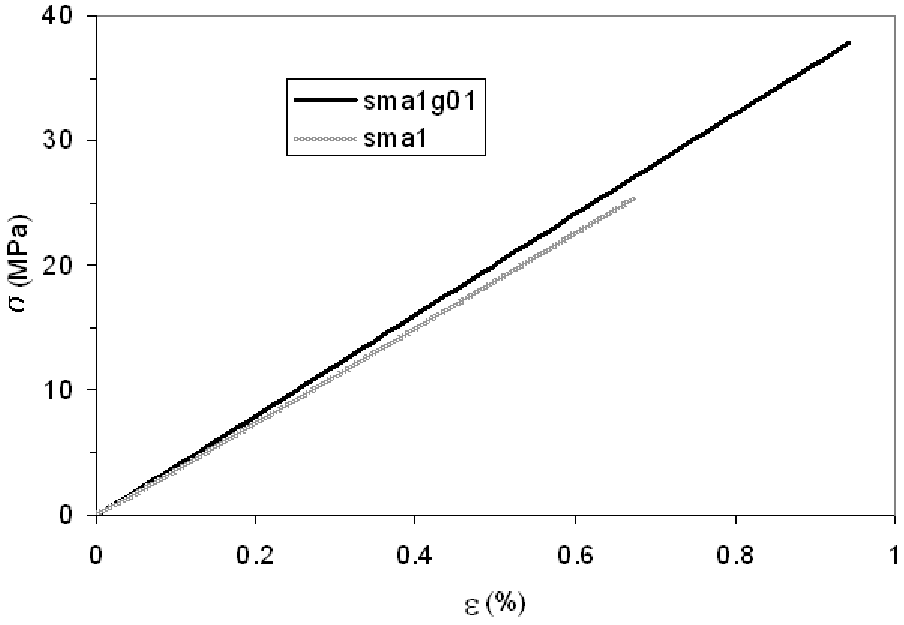


Figure 74 Courbes contraintes-déformation obtenues par flexion trois points pour SMA1 et SMA1g01

	SMA1	SMA1g01	SMA1g017	SMA1g033
Contrainte à la rupture (MPa)	25	38	32	43

Tableau 11 Contraintes à la rupture mesurées en flexion trois points pour le SMA1 non greffé et pour le même polymère greffé à différents taux d'UDETA/anhydride.

SMA1 ayant une masse moléculaire deux fois moins élevée que SMA2, les chaînes peuvent connaître un certain désenchevêtrement dans les zones de fortes contraintes suite à une plastification locale. De ce fait l'ajout de stickers ralentit la relaxation de contrainte, la rupture nécessite alors une contrainte plus élevée.

2.3. Modification des propriétés de résistance chimique

Des tests de solubilité ont été réalisés dans différents solvants. Les SMA non greffés et greffés sont solubles dans l'alcool benzylique. En revanche, les SMA greffés par UDETA sont insolubles dans le THF, le chloroforme et l'acétate de butyle alors que les SMA non greffés sont solubles dans ces solvants. Nous prouvons donc conclure ici aussi qu'UDETA améliore la résistance aux solvants des polymères sur lesquels il est greffé.

Des tests de stress cracking ont également été réalisés pour étudier la résistance à un solvant combiné à l'application d'une contrainte. SMA1 s'est avéré trop cassant pour pouvoir être ainsi analysé. Nous avons donc étudié SMA2, en présence de chloroforme. Le dispositif utilisé est le même que celui décrit dans l'article précédent sur le PMMA, la déformation appliquée est de 1,8 %.

Le polymère greffé s'est montré beaucoup plus résistant à ce test que le produit non greffé. Les premières craquelures apparaissent à des temps beaucoup plus longs, elles sont moins nombreuses et se propagent beaucoup plus lentement. L'évolution de la contrainte illustre ces différences. La Figure 75 représente la contrainte en fonction du temps lors de ce test. Le SMA2 greffé montre un abaissement de contrainte beaucoup plus lent que le SMA2 non greffé. Le solvant fragilise donc moins l'échantillon greffé, les contraintes étant plus difficilement relaxées.

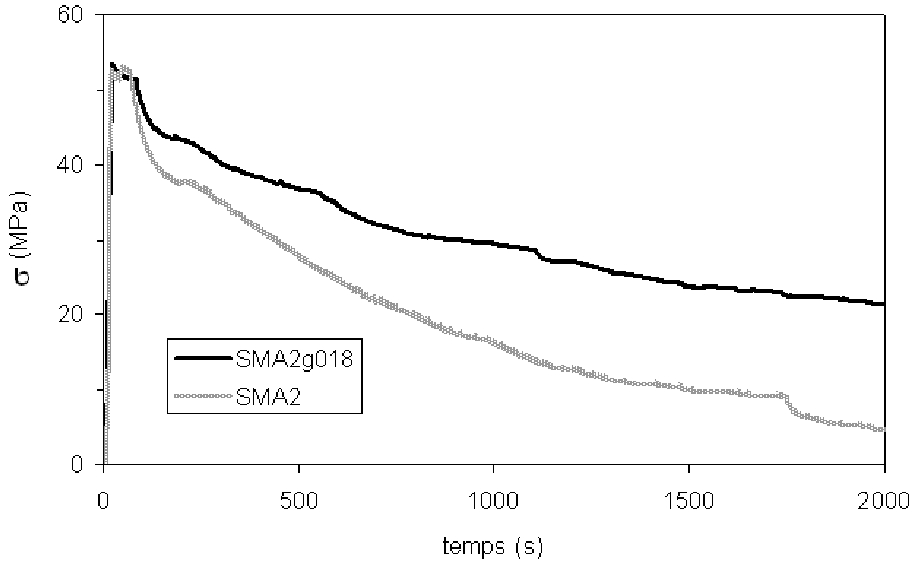


Figure 75 Evolution de la contrainte lors d'un test de stress cracking sur SMA2 non greffé et greffé, déformation appliquée = 1,8 %

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence sur diverses propriétés du greffage d'UDETA sur un polymère amorphe. La première partie de l'étude a porté sur la modification de PMMA. Le greffage provoque des améliorations de propriétés mécaniques et de résistance chimique semblables à celles qu'on obtiendrait en élevant la masse moléculaire. Ceci est surtout visible lorsque le polymère initial est de faible masse moléculaire. Pour les grades de masse moléculaire plus élevée, le matériau modifié montre une résistance à la contrainte et à différents solvants très améliorée. Nous avons en particulier montré une augmentation de la résistance au stress cracking, qui est une des causes majeures de rupture des polymères lors de leur utilisation. L'intérêt d'UDETA comme agent potentiel de renforcement des polymères a par la suite été confirmé dans le cas d'un autre polymère amorphe : le SMA. Les propriétés trouvées n'étant pas spécifiques du PMMA, nous pouvons prévoir que les améliorations apportées pourraient être obtenues sur d'autres polymères amorphes. La condition étant de pouvoir y greffer UDETA.

4. Références

[1] Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH : Weinheim, 1995

[2] Beijer F. H.; Sijbesma R. P.; Kooijman H.; Spek A. L.; Meijer E. W. *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 6761-6769

[3] Lange R. F. M.; Van Gurp M.; Meijer E. W. *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **1999**, *37*, 3657-3670

[4] Folmer B. J. B.; Sijbesma R. P.; Versteegen R. M.; van der Rijt J. A. J.; Meijer E. W. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 874-878

[5] Rieth L. R.; Eaton R. F.; Coates G. W. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2153-2156

[6] Yamauchi K.; Lizotte J. R. ; Hercules D. M. ; Vergne M. J. ; Long T. E. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 8599-8604

[7] Yamauchi K.; Kanomata A.; Inoue T.; Long T. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519-3522

[8] Boileau S.; Bouteiller L.; Lauprêtre F. ; Lortie F. *New J. Chem*. **2000**, *24*, 845-848

[9] Simic V. ; Bouteiller L. ; Jalabert M. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 13148-13154

[10] Tournilhac F. G. ; Soulié-Ziakovic C. ; Leibler L. ; Lachaize L. US Patent 2005/148760 **2005**

[11] Dufaure N. ; Tournilhac F. ; Hidalgo M. ; Leibler L. *article in preparation* « rheology of PMMA modified by supramolecular chemistry »

[12] Yamauchi K. ; Lizotte J. R. ; Long T. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1083-1088

[13] Casey E. L. ; Park T. ; McKee M. G. ; Long T. E. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4618-4631

[14] Fox T. G. ; Flory P. J. *Journal of Applied Physics* **1950**, *21*, 581-591

[15] O'Connor K. M.; Scholsky K. M. *Polymer* **1989**, *30*, 461-466

[16] Van Krevelen D. W. Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2nd ed. ; Elsevier : Amsterdam, 1976

[17] Corté L. ; Rebizant V. ; Hochstetter G. ; Tournilhac F. ; Leibler L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9365-9374

[18] Prentice D. *Journal of Materials Science* **1985**, *20*, 1445-1454

[19] Berry J. P. *Journal of Polymer Science* **1961**, *50*, 107-115

[20] Berry J. P. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers* **1964**, *2*, 4069-4076

[21] Lake G. J. ; Thomas A. G. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **1967**, *300*,108-119

[22] Brown H. R. ; Ward I. M. *Polymer* **1973**, *14*, 469-475

[23] Gent A. N. *Journal of Materials Science* **1970**, *5*, 925-932

[24] Gent A. N. ; Thomas A. G. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **1972**, *10*, 571-573

[25] Argon A. S. ; Hannoosh J. G. *The Philosophical Magazine* **1966**, *36*, 1195-1216

[26] Broutman L. J. ; McGarry F. J. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9*, 609-626

[27] Rudin A. *The Elements of Polymer Science and Engineering 2nd Edition*, Academic Press : San Diego, 1999

[28] Alstädt V. *Advances in Polymer Science* **2005**, *188*, 105-152

[29] Bernier G. A. ; Kambour R. P. *Journal of Chemical Physics* **1968**, *1*, 393-400

[30] Kambour R. P. ; Romagosa E.E. ; Gruner C. L. *Macromolecules* **1972**, *5*, 335-340

[31] Kambour R. P. ; Gruner C. L. ; Romagosa E.E. *Macromolecules* **1974**, *7*, 248-253

[32] Kambour R. P. ; Gruner C. L. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1978**, *16*, 703-716

[33] White S. A. ; Weissman S. R. ; Kambour R. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27*, 2675-2682

[34] Fellers J. F. ; Kee B. F. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18*, 2355-2365

[35] Lu X. ; Qian R. ; Brown N. J. *Journal of Materials Science* **1991**, *26*, 917-924

[36] Moskala E. J. *Polymer* **1998**, *39*, 675-680

Chapitre V

Utilisation d'un PMMA Greffé UDETA comme Additif

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le greffage d'UDETA sur des polymères amorphes améliore de nombreuses propriétés mécaniques et de résistance aux solvants. Le sticker unit les chaînes entre elles, nous pouvons donc supposer que l'ajout de polymère modifié dans une matrice sans groupe associatif améliore certaines propriétés du matériau. Il faut pour cela que le polymère modifié soit miscible au polymère auquel on se propose de l'ajouter comme additif. Nous avons pour cela travaillé sur des mélanges basés sur deux différents polymères : PMMA et PVDF, auquel nous avons ajouté un PMMA greffé UDETA en fraction minoritaire. Si les stickers établissent toujours des liaisons entre eux dans ces mélanges, ils devraient créer un réseau temporaire et réversible. On attend donc une grande influence sur la tenue mécanique du matériau, ainsi que sur les propriétés chimiques. La résistance au stress cracking devrait être également améliorée. Nous allons présenter dans ce chapitre les modifications induites par l'utilisation de PMMA greffé comme additif dans ces deux matrices. Les mélanges comportant comme constituants un PMMA non greffé et un PMMA greffé font l'objet d'un manuscrit d'article. D'autres mélanges, ayant comme constituant principal le PVDF et comme additif un PMMA greffé ou non greffé sont étudiés également, le but est ici d'utiliser la propriété connue de miscibilité du PMMA avec d'autres polymères pour modifier ceux-ci même lorsqu'il n'existe pas de possibilité de réaction avec UDETA

1. Polymers' properties improvement by using a polymer bearing associating groups as an additive

1.1. Abstract

Previous works have shown that grafting associating groups to a polymer can significantly enhance its properties. This work presents a new approach to benefit from the temporary and thermo-reversible linking of such groups. Sticky polymers have been used as additives in a polymer matrix in which they are miscible. The final blends have been shown to exhibit much better properties than the initial polymer, such as the creep and stress cracking resistances. It has been proved that these resistances are much better than the ones resulting from the single use of stickers homogeneously grafted at a low concentration. The sticky polymers act as a temporary network, swollen by the major polymer. This network has a big influence on the properties of the blend at room temperature. Since at high temperatures, its effect is negligible, due to the opening of the stickers, the blend has processing properties similar to those of the initial material.

1.2. Introduction

Supramolecular chemistry has led the way to a major modification of polymers for a decade. Polymers are composed of a large number of monomers linked together by covalent bonds, the new developed approach combines chemical links with reversible and temporary bonds. Reversible links can be from different nature, such as ionic interactions, metal complexation or hydrogen bonding. A major type of supramolecular interaction has been developed in the pioneer works of Stadler ([1], [2]) : groups bearing multiple hydrogen bonding (called stickers), such as those naturally found in DNA, are of particular interest because of their high binding energy. These links are dependent on the temperature and surrounding medium. A raise in temperature induces a dissociation of the stickers, a protic or polar solvent may have a similar effect. The spontaneous association of small molecules

bearing stickers can form supramolecular polymers ([3], [4]). Nevertheless theses systems hardly display the mechanical properties of classical polymers. An intermediate way can be obtained by grafting stickers on existing polymers. At room temperature, the macromolecular chains are linked together, the material exhibits the mechanical properties of a polymer of much higher molecular weight. At high temperature, typically those met during processing, many groups are free, the rheological behavior is thus close to the one of the initial polymer. The dilemma of looking for high molecular weight polymers that can be easily processed can thus be solved. The Sijbesma and Meijer's sticker, based on the ureidopyrimidone unit, has been widely used to obtain such polymers ([5], [6], [7], [8], [9], [10]). This sticker with a very strong association is able to form four-fold hydrogen-bonds in parallel ([11]). Bouteiller's group has developed another sticker, based on bis-urea units, for this purpose ([12], [13]). The original sticker of Leibler and co-workers ([14]), 2-amidoethyl-imidazolidinone, is based on an imidazolidone heterocycle, which is expected to form hydrogen bonds by association of N-H and C=O groups. This sticker is generated by reaction of 2-aminoethyl-imidazolidinone (UDETA) with carboxylic acid or carboxylic acid derivatives. UDETA itself is easily synthesized, without hazardous component ; it bears a primary amine function at one end, which can easily react with several chemical functions.

The grafting of UDETA on polymer chains strongly modifies the properties of the material ([15], [16]). As shown previously, the rheology of polymers modified by UDETA can be estimated using the concentration of stickers, their binding energy, and the viscoelastic behavior of the unmodified polymer ([15]). The grafting of stickers also improves the mechanical properties, such as the resistance to creep ([16]). The material also becomes less soluble in many solvents. This lowered dependence to stress and solvent induces a higher resistance to stress cracking, which is a combined effect of stress and solvent. About 15 % of all polymer failures under service are due to stress cracking ([17]). This test is then of first interest for industrial needs, especially for poly(methyl methacrylate) (PMMA), which is largely used where both solvent and stress are implied. For example, back lights of cars made of PMMA are subject to water / alcohol mixtures during washing. Bath tubes, made of PMMA, should not be altered by cleaning products. In both examples, the material has many residual stresses.

When the modified polymer is used in bulk, the stickers' association creates a reversible network, which confers improved performances in comparison with those of the unmodified polymer. One can thus wonder whether using some amount of "temporary network" chains, well distributed in an unmodified matrix can improve the properties of the overall blend. For this, both polymers have to be miscible. Stendhal *et al*. ([18]) have studied a system where some supramolecular materials have been incorporated in a polymer matrix in order to improve their resistance to stress and to limit the propagation of cracks, this system is different from the one we plan to investigate because the supramolecular molecules investigated there formed immiscible nano-ribbons in a polystyrene matrix. Blending two miscible polymers with the minor one bearing associating groups could be a way to obtain similar properties to that exhibited by a fully grafted polymer, but with much less supramolecular material, and with better properties than a polymer with all chains grafted at a lower ratio. We want to obtain a network created by the modified chains, swollen by the neat material matrix. In this aim, blends of PMMA (matrix) and a PMMA grafted with a sticker are compared to the pure PMMA matrix alone and to blends in the same proportion but with the second polymer before grafting. The same polymer will also be grafted at a lower ratio and studied alone, in order to study if the improvements are similar to those obtain by a polymer with fewer stickers along the chain.

The blending and sample preparation will be first detailed, a brief description of the techniques used will follow. In the results part, the data obtained for a single PMMA slightly grafted with UDETA will be briefly shown. Afterwards, the DSC and rheology curves obtained for the different samples will be compared. The creep tests and stress cracking results of the blends and pure PMMA will then be explained more in detail. In the last part, the results will be discussed. The improvement of properties of the blends will be compared to those obtained for the slightly grafted polymer. The rheology study will firstly be focused on a mixing rule to describe the viscoelastic behavior of the blends. This rule will be applied to the blends with sticky polymers to estimate the viscosity of this component. Its rheological behavior should be different from the one observed for this polymer alone, as the dilution of the chains induces a lower proportion of closed stickers. In the next part, the mechanical improvements observed for creep tests will be studied, and it

will be tried to link them with the rheological data. All these results will then be used to understand the changes happening in the stress cracking resistance properties.

1.3. Experimental section

1.3.1. Materials

1.3.1.a. PMMA

The two polymers used have been provided by Arkema. A commercial PMMA (*Mn* = 57,000 g/mol, *Mw* = 105,000 g/mol), sold under the name Altuglas® V825T, will be used as the reference material, and is noted PMMA1. A poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid) or P(MMA-*co*-MAA) (95 wt % methyl methacryclate, 5 wt % methacrylic acid, *Mn* = 36,000 g/mol, *Mw* = 66,000 g/mol), sold under the name Altuglas® HT121, will be grafted with the sticker. It is called PMMA2.

1.3.1.b. UDETA grafting on P(MMA-co-MAA)

A thermal treatment has been used to promote anhydride formation in P(MMA-*co*-MAA) through the reaction of neighbor acid and ester groups. The grafting of UDETA was done at high temperature, in these conditions the amine function of the sticker easily reacts with the anhydride function. The amine and anhydride functions were introduced in a stoechiometric ratio. This reaction takes place during a reactive extrusion step (except when mentioned) : the two components were mixed in a DSM twin-screw micro-compounder at 230 °C and 200 revolutions per minute (RPM) under a nitrogen atmosphere. The modified polymer was removed from the extruder after 5 minutes. The total amount of product in the micro-compounder was 12 grams. A more in-depth explanation of anhydride formation and grafting are provided in a previous paper ([15]). PMMA2 grafted with UDETA will be called “sticky PMMA” or PMMA2g.

PMMA2 grafted with 0.1 and 0.25 stoechiometric ratio of anhydride have also been synthesized in the same conditions. These samples were made to be compared with neat PMMA2. They will be called PMMA2g_10% and PMMA2g_25%.

1.3.1.c. PMMA1 / PMMA2g blends

Four different blend compositions were made in the same DSM micro-compounder, the reaction time was set at 5 minutes, 230 °C and 200 RPM, the blending was carried out under a nitrogen atmosphere. The compositions of these blends, and the names used are summarized in Table 12.

Name	wt % PMMA1	wt % PMMA2	wt % PMMA2g	*Tg* (°C)	Final sticker wt %
PMMA1	100			114.4	0
PMMA2		100		122	0
PMMA2g			100	121.9	4.6
PMMA2g_10%		100 (+ UDETA)			0.46
PMMA2g_25%		100 (+ UDETA)			1.15
Blend_10	90	10		117.1	0
Blend_10_g	90		10	117.8	0.46
Blend_25	75	25		118.7	0
Blend_25_g	75		25	117.4	1.15

Table 12 Characteristics of the studied polymers and blends

1.3.1.d. Samples preparation

Disk-shape samples for the rheological measurements were molded at 220 °C using a Carver heating hydraulic press. The applied pressure was set at 1 ton for 1 minute, the pressure was then released and set at 4 tons for 3 minutes. A home made copper mold was used to obtain 25 mm diameter and 1.5 mm thick samples.

The samples used for the stress cracking measurements and creep tests were taken from injected dog bone samples (DIN 53504-S2) whose central part is a rectangle of 25 mm long, 4 mm wide and 1.5 mm thick. A DACA micro-injector with an applied pressure of 12 atmospheres was used. The temperatures of the barrel and the mold were respectively set at 285 °C and 110 °C.

1.3.2. Analyses methods

1.3.2.a. Infrared spectroscopy

Infrared spectroscopic measurements have been performed on sticky PMMA in order to quantify the degree of grafting, to confirm that the desired ratios of UDETA / anhydride have been reached. The spectra were recorded in the 4000-400 cm^{-1} wavelength range with a Bruker Tensor 37 FT-IR spectrometer. The PMMA samples were dissolved in chloroform at concentrations of 15 mg/ml, these solutions were introduced in a KBr 135 µm-thick liquid cell and analyzed with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. After subtraction of a neat PMMA and a pure UDETA spectra, the carbonyl absorption band of the amide function was quantified using a proper calibration.

1.3.2.b. Differential scanning calorimetry (DSC)

A Q1000 DSC from TA instruments, operating in the T4 mode, was used to obtain the thermogram of all the polymers and blends studied. A nitrogen atmosphere and argon was used for all the experiments. The temperature ramp was set at 10 °C per minute. Universal Analysis software was used to estimate the glass transition temperature (*Tg*) of these materials.

1.3.2.c. Solvent resistance

Samples of PMMA1, PMMA2 and PMMA2g have been introduced in vials containing water and ethanol. The concentration was set at 20 mg of PMMA in 1 gram of solvent. The vials were heated at 60 °C under magnetic stirring for eight hours. They were then cooled down to 10 °C.

1.3.2.d. Rheological measurements

Rheological experiments were performed in an ARES (Rheometric Scientific) strain-controlled rheometer, with a parallel plate geometry of 25 mm diameter. In order to prevent the formation of bubbles during tests, the samples were dried at 105 °C in a vacuum oven during 16 hours prior to experiments. Frequency sweep tests were made from 100 rad/s to

0.01 rad/s ; some tests were stopped at higher frequencies when the zero-shear viscosity was reached much earlier than the final frequency. All these experiments were carried out in the linear viscoelastic domain : the strain was set at 1%.

1.3.2.e. Creep tests

Creep tests were performed using the rectangular central area of the DIN 53504-S2 dog bone shape samples. A DMA 2980 from TA instruments equipped with a single cantilever geometry was used. The temperature was set at 100°C for all the samples. After the temperature had been reached, an equilibrium time of five minutes was applied. A 10 MPa stress was then applied for three hours, and afterwards, the stress was released. The deformation as a function of the time was recorded.

1.3.2.f. Stress cracking

A home-made apparatus has been used to monitor stress cracking tests. An ARES rheometer from Rheometric Scientific was equipped with a three-point bending geometry, and the evolution of the sample surface was recorded with a video camera recoder linked to a computer with LynxRT software. The evolution of the normal force on the sample was recorded through the rheometer software. One picture every two seconds was recorded. A scheme of the apparatus is displayed in a previous article ([16]).

A glass syringe with a syringe pump and a plastic flexible pipe were used to deposit, once the strain has been applied, one droplet of a 50/50 wt/wt water and ethanol mixture every two minutes. The first droplet started the test, and the other ones compensated for the loss by evaporation.

1.4. Results

1.4.1. PMMA grafted at low rates

Stress cracking and creep tests have been performed on PMMA2g_10% and PMMA2g_25%. The data have been compared to the neat PMMA2 to study the single effect of a low concentration of stickers on a polymer. In order to have in these PMMA

samples the same amount of UDETA as the one in the blends of PMMA1 and PMMA2g, the anhydride present in these first two sticky polymers have been reacted with UDETA at ratios of 10% and 25%. These grafting rates were confirmed through quantification of the amide absorption bands through Infrared spectroscopy: the measured values were 9 % and 25 % of the total amount of anhydride functions. The stress cracking tests were performed with a displacement of the central part of the sample of 800 µm, which is equivalent to a strain of 1.25 %. For all the three samples, the aspect of the surface after the droplet of water / ethanol had been added was very similar, the crazes had the same shape. Some differences can be noticed in the time after which the sample breaks, these times are summarized in Table 13. For the 10% grafting, no difference can be noticed, the results are within the error margin. The resistance to stress cracking is improved for the PMMA2g_25%, the grafting of UDETA has a clear effect on stress cracking resistance, but the material is still very brittle under the combined effect of solvent and stress.

Sample	PMMA2	PMMA2g_10%	PMMA2g_25%
Breaking time (s)	33 ±2	30 ±9	67 ±8

Table 13 Average time between the adding of the solvent droplet and the breaking of the samples made of a PMMA2 matrix, neat or grafted at 10 or 25% of the anhydride content

The creep tests do not show any significant difference after grafting, the results are not presented because they are too close to one another, the error margin is higher than the difference of strain after three hours under 10 MPa. Nothing can be concluded from these results, except that there is no clear improvement of the creep resistance.

1.4.2. Evolution of the glass transition temperature

The glass transition temperature (*Tg*) of PMMA1, PMMA2, PMMA2g and the four blends are summarized in Figure 76. There is a high difference of *Tg* between PMMA1 and PMMA2 : the main advantage of PMMA2 is that it is a PMMA with a high deflection temperature. The grafting of this polymer does not affect the glass transition temperature. The blending of these materials logically induced a *Tg* comprised between those of both

original materials, the presence of a single glass transition for all the blends proves that PMMA1 is miscible with both PMMA2 and PMMA2g.

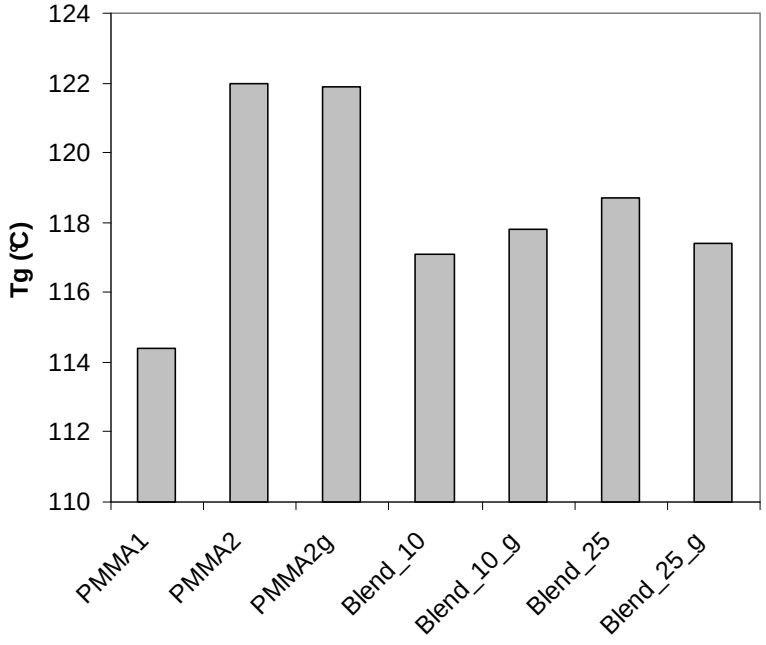


Figure 76 Glass transition temperatures (*Tg*) of the three PMMA matrix and the four blends

The Fox law ([19]) is commonly used to estimate the glass transition temperature of a blend Tg_b as a function of the *Tg* of the two components Tg_1 and Tg_2 and their weight fraction w_1 and w_2 :

$$\frac{1}{Tg_b} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \qquad (1)$$

Using this law, the expected *Tg* value is 115.2 °C for Blend_10 and Blend_10_g and 116.2 °C for Blend_25 and Blend_25_g. These estimates are in good agreement with the measured *Tg* of the blends. One can see that the four blends have very close *Tg* values : they are thus considered to be the same for all the four blends.

1.4.3. Viscoelastic behavior

The viscoelastic behavior of the different polymers and blends was recorded at various temperatures between 160 °C and 220 °C. The rheology at 200 °C of PMMA1 and

the four blends is displayed in Figure 77. The zero shear rate viscosity of PMMA2 is about four times lower than the one of PMMA1. In blends of PMMA1 with PMMA2 or PMMA2g, the viscosity is lower than the one of PMMA1. This difference of viscosity is very small between Blend_10 and PMMA1 because the fraction of PMMA2 in the blend is very low (10 wt %), the difference between Blend_25 and PMMA1 is bigger because of the higher amount of PMMA2.

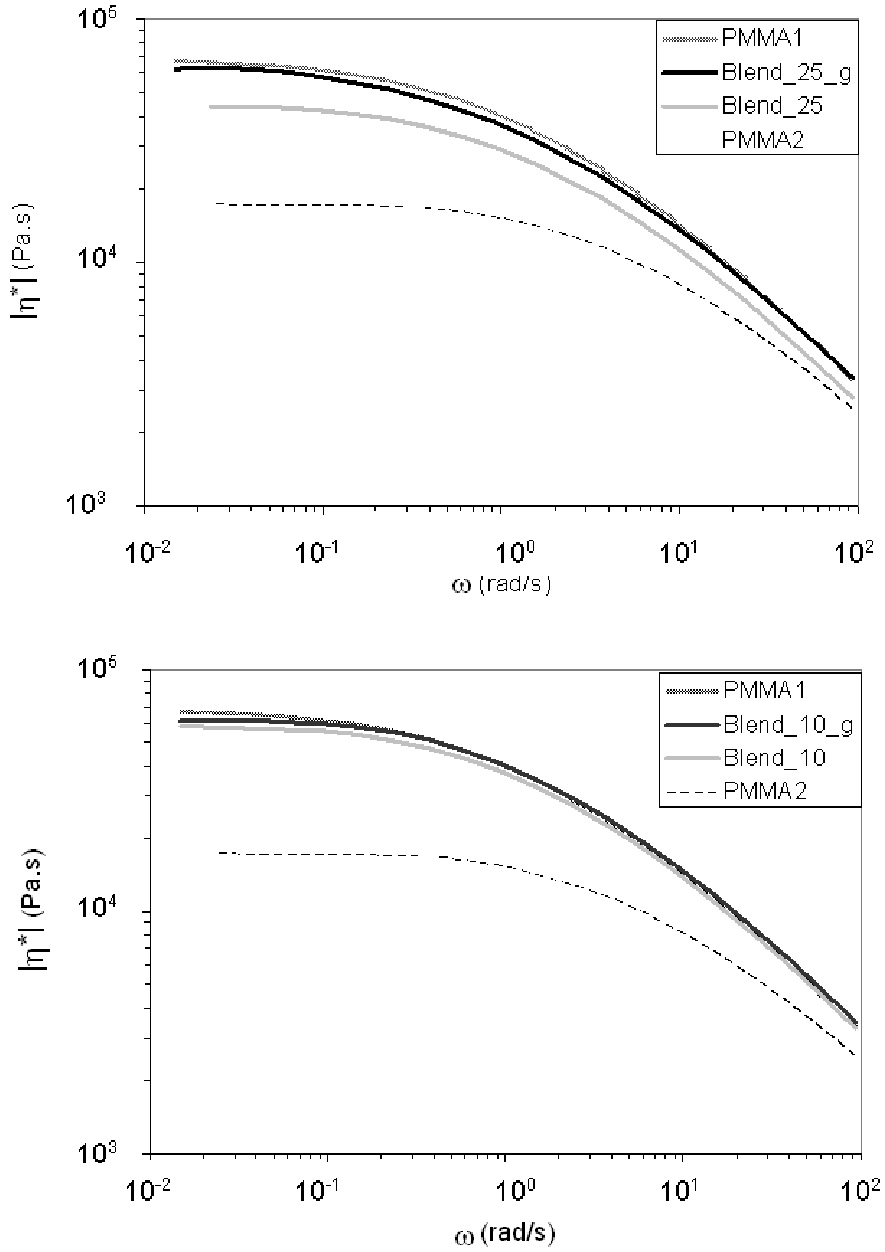


Figure 77 Comparison of the complex viscosity at 200 °C between : a) on the upper graph, PMMA1, PMMA2 and the two blends with 90 % of PMMA1 ; b) on the lower graph, PMMA1, PMMA2 and the two blends with 75 % of PMMA1

In a previous paper ([15]), the influence of associating groups on the rheology of polymers was discussed on the basis of the Sticky Reptation model, developed in an article of Leibler *et al*. ([20]). The overall viscoelastic behavior of polymers is increased by the presence of stickers, especially in the terminal regime (low shear rates). It is then expected that PMMA2g be more viscous than PMMA2, which makes Blend_10_g and Blend_25_g less fluid than their non-sticky counterparts. However, the viscoelastic response of the sticky blends remains lower than the one of the neat PMMA1. At high shear rates, which correspond to the conditions met in different processes such as extrusion or injection, the viscosity of these materials is almost identical. One could have been concerned that the adding of PMMA2g would alter the processing conditions, but this last result shows that the use of these materials at high temperatures (around 200 °C) will be very similar.

As previously shown ([15]), associating groups are less and less linked while raising the temperature, the viscoelastic behavior of the modified polymer is then closer and closer to the one of the non modified polymer. A similar trend is observed for these blends, but with a slighter effect because of the low overall concentration of stickers. Another effect of the stickers is that the temperature dependence is higher for sticky blends than for non-sticky blends. An increase of temperature lowers the limit viscosity at zero-frequency of Blend_10_g and Blend_25_g more than for Blend_10 and Blend_25 : non-sticky polymers are more fluid at high temperatures because of the higher mobility of the chains, whereas for polymers with chemical groups able to form multiple H-bonds, the dissociation of H-bonds contributes to a stronger effect of temperature on the zero shear rate viscosity.

1.4.4. Creep tests results

Creep tests have been carried out at 100 °C under a constant stress of 10 MPa during three hours. The results are presented in Figure 78. This temperature has been chosen because of its relative closeness to the glass transition temperature of PMMA. The chains have thus much more mobility than at room temperature, significant creep can thus be obtained in relatively short times. As a matter of fact the mechanical properties can be easily compared in terms of molecular weights and chain relaxation phenomena. At least, one

could expect that all four blends will exhibit higher resistance to creep than neat PMMA1 merely because their *Tg* is higher, the results clearly show that it is not the case. PMMA2 even induces a higher deformation : the higher is the proportion of this polymer, the worse is the resistance. This can be explained by the fact that PMMA2 has a lower molecular weight than PMMA1, the chains have thus more mobility and can more easily relax the applied stress, which results in higher deformation. Furthermore, PMMA2 is scarcely entangled, a non negligible fraction of the chains, corresponding to the unentangled ones, acts as a solvent. As previously shown, the non-sticky blends are expected to be easier to process than PMMA1, but there will be a loss of mechanical properties.

In contrast, adding PMMA2g to PMMA1 improves the resistance, this improvement increases almost linearly with the amount of sticky polymer. There is a huge difference between the addition of non-sticky or sticky PMMA2. With the non-sticky one, the effect is a lowering, whereas with sticky it is an increasing of the creep resistance. The improvement is then clearly related to the stickers' effect. This improvement is much more important than those observed for low grafting (which was negligible), it is then not just due to the adding of some stickers in the polymer, the use of a "highly" grafted PMMA as an additive is of great benefit, this phenomenon will be explained in the discussion part.

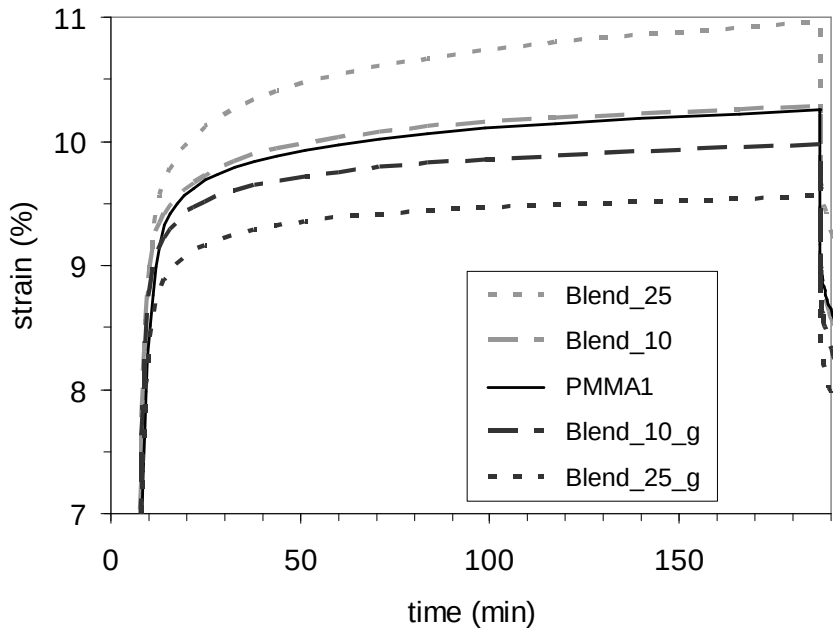


Figure 78 Comparison of creep tests at 100 °C and 10 MPa for PMMA1 and the four blends

1.4.5. Stress cracking tests results

The stress cracking tests were carried out with a deformation of the central part of the sample of 1 mm, which is equivalent to a strain of 1.6 %. The time of measurement was set at 1400 seconds after the deformation had begun. The load *P* applied to the sample was recorded during the experiments and used to estimate the maximum stress σ (in the middle of the sample) using the following equation :

$$\sigma = \frac{3}{2}\frac{PL}{We^2} \qquad (2)$$

with *L* the length between the two outer bending points, *W* the width and *e* the thickness of the sample. In the absence of chemical modification, PMMA1 exhibits more resistance to stress cracking tests than PMMA2, in all the tests presented in this section, the breaking of the sample does not occur. The comparison between the samples is done using the stress relaxation and the number and size of crazes and cracks which appear on the surface of the sample, a video camera linked to a computer is used to record the appearance and growth of crazes / cracks. Figure 79 presents the evolution of normalized stress σ / σ_0 (σ_0 is the highest stress reached) during these tests for PMMA1, Blend_25 and Blend_25_g.

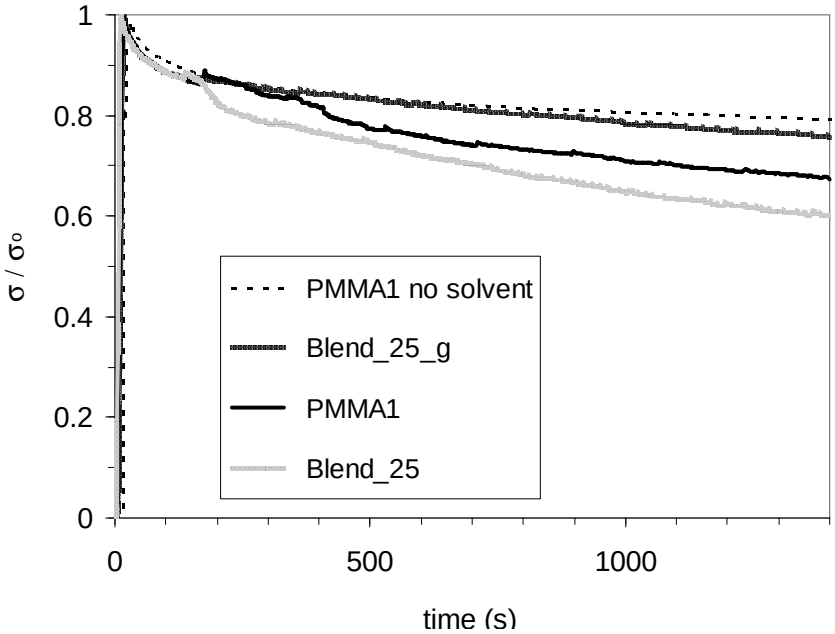


Figure 79 Comparison of the evolution of the normalized stress σ / σ_0 during stress cracking tests for PMMA1, Blend_25 and Blend_25_g, a PMMA1 without solvent is also presented

The "accidents" observed on the curves after 100-200 seconds are due to the fall of the first droplet of solvent on the samples. In order to compare the relaxation stress spectra, identical tests were carried out without using solvent (called "dry tests"), the stress relaxation due to the combined effect of stress and solvent was thus estimated by subtracting the two spectra. The effect of pure stress, previously studied through creep tests, is thus not taken into account in this analysis, a new effect is then studied. Figure 79 also presents a test carried out without solvent on a PMMA1 sample (similar trends are observed for the other materials without the water / ethanol mixture added) to see the difference between a test with only an applied stress, and one with solvent and stress. Figure 80 shows these results for PMMA1, Blend_25 and Blend_25_g. On this graph, $t = 0$ corresponds to the time where the first solvent droplet falls on the sample. The peaks that can be seen every two minutes are due to droplet falls. The relative behaviors of the stress relaxations are similar to those observed for creep test, the blend with 25 wt % of PMMA2 exhibits less resistance to stress cracking than pure PMMA1, whereas this resistance is improved by adding 25 wt % of PMMA2g. A higher resistance is due to less craze and crack formation which enable the stress of the sample to be relaxed, the adding of PMMA2g prevents the formation of this micro-fractures.

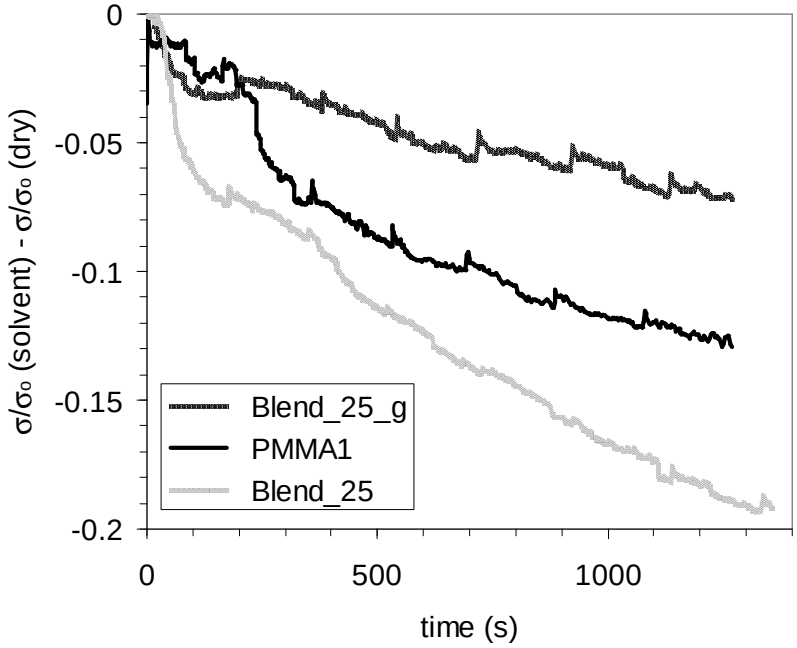


Figure 80 Comparison of the evolution of the normalized stress σ / σ_0, after subtraction of the "dry samples", during stress cracking tests for PMMA1, Blend_25 and Blend_25_g

Figure 81 presents similar results for Blend_10 and Blend_10_g. The stress is here again normalized using the stress when the first droplet was added, which is also the reference time (t = 0). A similar trend to the blends with 25 wt % of sticky or non-sticky PMMA2 is observed, but as for creep tests this effect is less visible because of the lower concentration. These two sets of results show that sticky PMMA2 has a clear effect on the improvement on the creep resistance of PMMA1.

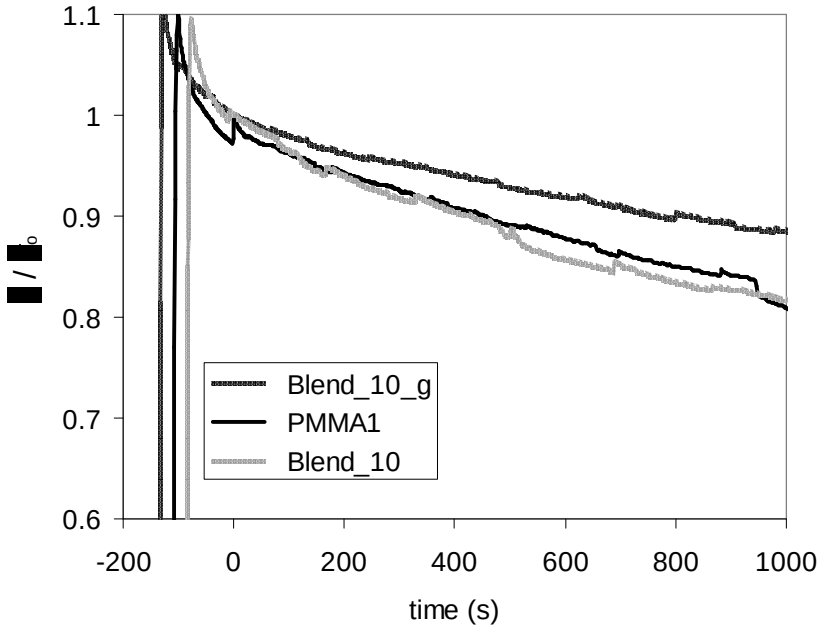


Figure 81 Comparison of the evolution of the normalized stress σ / $σ_0$ during stress cracking tests for PMMA1, Blend_10 and Blend_10_g

The Figure 82 and Figure 83 show the surface aspect of PMMA1 and the four blends after 1000 seconds of stress cracking tests. The two sets of pictures can not be rigorously compared because the video camera was not exactly at the same position, thus the pictures angle is not exactly the same one. For the four blends, one can see that the blends with two non-sticky polymers have crazes and cracks similar to those observed on the PMMA1 sample, the cracks are wide, going deep into the sample and numerous. For comparison, no craze could be observed for all the polymers without solvent. The water/ethanol solution makes the samples much more brittle. There is a dramatic drop of the number and size of

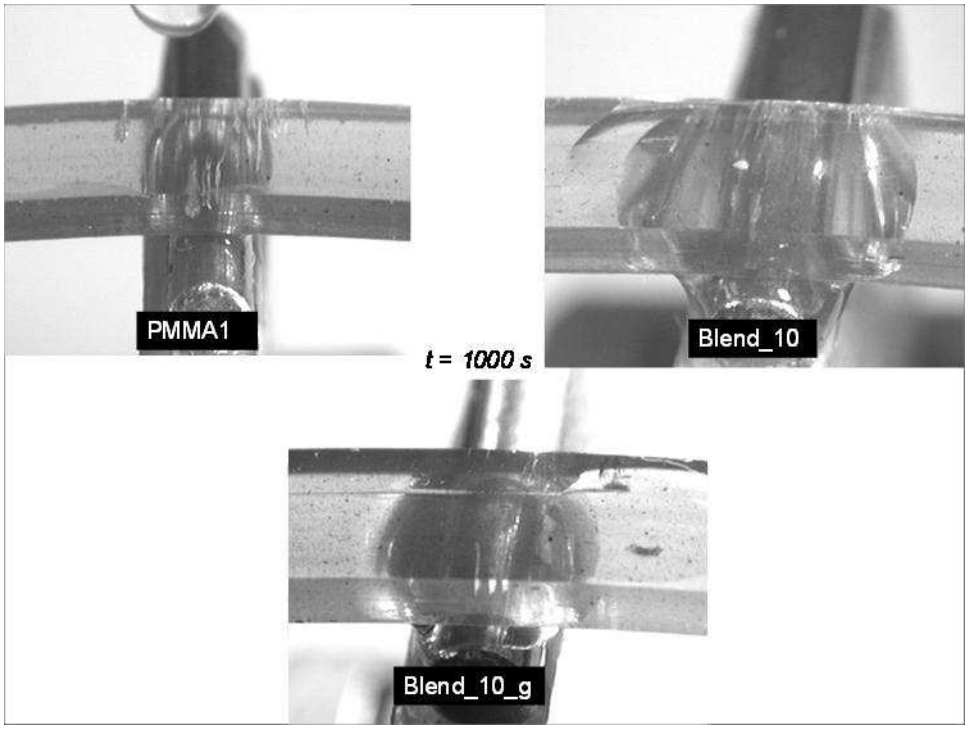


Figure 82 View of the surface of samples of PMMA1, Blend_10 and Blend_10_g after 1000 seconds in the stress cracking test

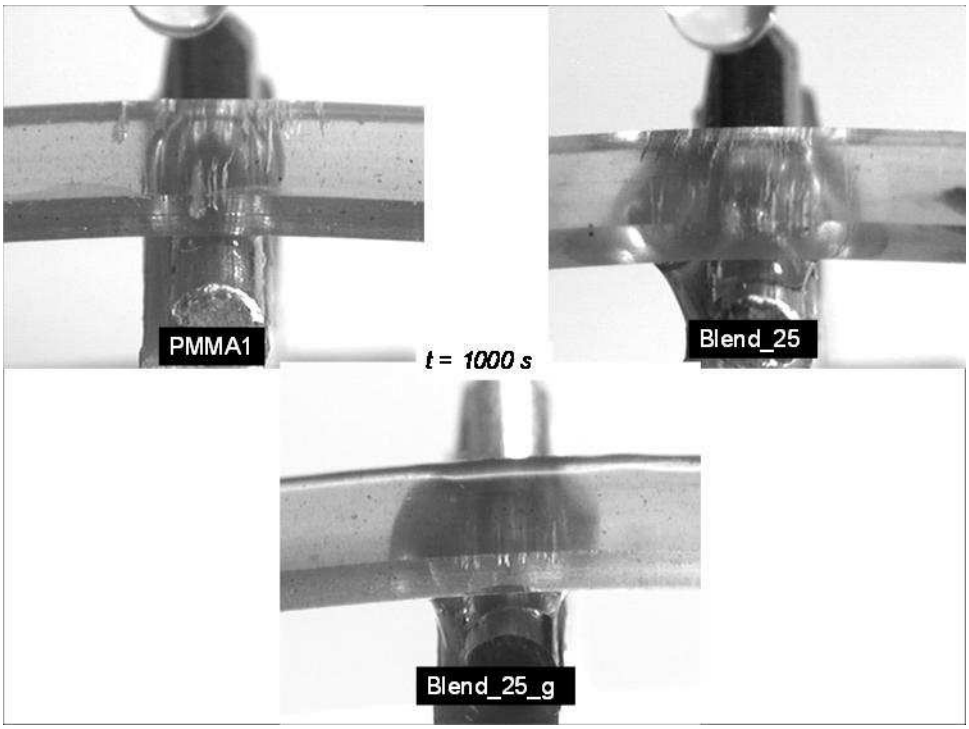


Figure 83 View of the surface of samples of PMMA1, Blend_25 and Blend_25_g after 1000 seconds in the stress cracking test

the crazes for the two blends with sticky PMMA : Blend_10_g and Blend_25g. The UDETA grafting makes the crazes much less numerous and much smaller. Furthermore, for the non-sticky blends, the cracks seem to be multiple, meaning that small crazes grow from these cracks in a dendritic way, this has been described in a previous article ([16]). In the sticky blends, the cracks are single ones, they begin to break at one point, and then grow in a single direction, no other crazes are initiated from the original one.

All these results show that the use of a small amount of chains grafted by associating groups dramatically increases the stress cracking resistance of the polymer. The stress relaxation is much smaller, which is a proof of less failure, and the crazes and cracks are less numerous and smaller.

1.5. Discussion

1.5.1. Estimation of the viscosity of PMMA2g in the blends

The viscosity of PMMA2g in the blend is different from the one of pure PMMA2g. The rheology of polymer with associating groups is highly dependent of the number of closed stickers, which varies with the concentration of stickers in the material. Rheological experiments on pure PMMA2g are thus not representative of the rheology of PMMA2g inside the blends. In order to know this viscoelastic behavior, a mixing rule which links the rheology of a blend to those of the components has to be used. In this way, the blends with non-sticky polymers were first investigated. The viscosity of pure PMMA1 and pure PMMA2 as well as those of their mixtures blend_10 and blend_25 are presented in Figure 84.

One of the simplest equations describing the viscosity of a mixture is based on a logarithmic dependence as a function of the composition ([21], [22]), the mixing rule can be written as :

$$\log \eta_0 = \varphi_1 \log \eta_{0,1} + \varphi_2 \log \eta_{0,2} \qquad (3)$$

with η_0, $\eta_{0,1}$ and $\eta_{0,2}$ respectively the zero shear rate viscosity of the blend, and of components 1, and 2 ; ϕ_1 and ϕ_2 are the volume fraction of polymer 1 and 2. This rule did not provide any satisfactory result, even for non-grafted PMMA mixtures. Since in our previous work on the rheology of non-sticky and sticky PMMA, excellent agreements were obtained when using models based on the reptation theory, an attempt was made to use a mixing rule based on the Double Reptation model developed by des Cloizeaux ([23]) and Tsenoglou ([24]). The relaxation modulus $G(t)$ is estimated using the volume fraction ϕ_i and the modulus $G_i(t)$ of the i component :

$$G(t) = \left(\sum_i \phi_i G_i^{0.5}(t) \right)^2 \tag{4}$$

If the elastic G'_i and viscous G''_i moduli of the components are well below the plateau modulus $G^0_{N,i}$, this model can be simplified and these moduli can be calculated using the two following equations ([25]) :

$$G'(\omega) \cong \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \phi_i \phi_j \left(\frac{1}{4} \left(G'_i(\omega)^{-0.5} + G'_j(\omega)^{-0.5} \right)^2 \right)^{-1} \tag{5}$$

$$G''(\omega) \cong 2 \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \phi_i \phi_j \left(\frac{1}{G''_i(\omega)} + \frac{1}{G''_j(\omega)} \right)^{-1} \tag{6}$$

with ω the angular frequency and G' and G'' the elastic and viscous moduli of the blend. Figure 84 shows the complex viscosity measured at 200 °C for Blend_10 and Blend_25, the estimated viscosity is displayed for both blends, we can see that this model provides a very good agreement between experimental and simulated data. Considering these results, the mixing rule based on the Double Reptation model has been selected to estimate the viscoelastic behaviors of the individual components from those of their blends.

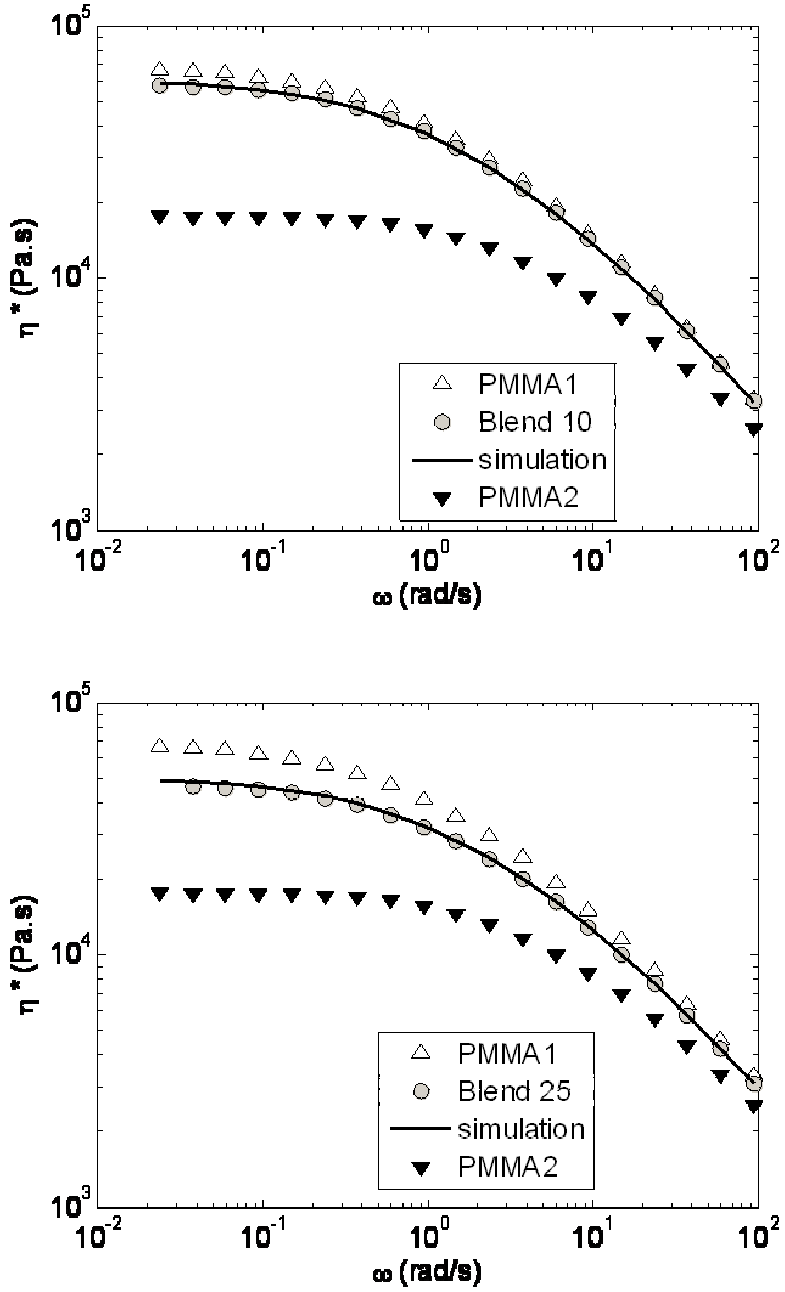


Figure 84 Comparison of the complex viscosity at 200 °C between experimental and simulated data for : on upper graph blend with 90 % of PMMA1 ; on lower graph blend with 75 % of PMMA1. Experimental curves of the viscosity of PMMA1 and PMMA2 are also displayed.

The blends with PMMA2g were then analyzed : the viscoelastic behavior of PMMA2g introduced at different concentrations has been estimated using the Double Reptation model and the rheological data of PMMA1, Blend_25_g and Blend_10_g. A

Matlab procedure has been used with *G'* and *G*" of diluted PMMA2g as adjustable parameters. The values of these two moduli allowing a good match between the modeled and experimental rheological data of the blends were selected. Figure 85 shows the measured elastic (*G*') and viscous (*G*") moduli for the pure (100 %) PMMA2g. The estimated *G*' and *G*" of PMMA2g in the blends are also displayed. Non-sticky PMMA2, which is not shown for a purpose of clarity, has much lower moduli than the one displayed. As expected, PMMA2g in PMMA1 exhibits lower moduli than the pure PMMA2g, which is due to a dilution effect. The concentration of stickers in the blend is lower than in bulk, as a matter of fact the number of closed stickers goes down ([15]) which induces a lower viscosity. The low fraction of sticky chains in the blend also increases the number of intra-molecular bonds, which are rare at high concentration of associating groups. The moduli could not be estimated using the Sticky Reptation model because the number of stickers is too low for this model, which is limited to highly grafted chains. We have thus verified that PMMA2g in the blends has higher moduli than PMMA2, which is due to the stickers' association, which makes the polymer chains more "sticky", and relaxing within longer times. Nevertheless this effect is not as important as for pure PMMA2g, the effect of the concentration of the stickers has thus been clearly shown. It has also been proven that the number of stickers per chain is not the only parameter to be taken into account.

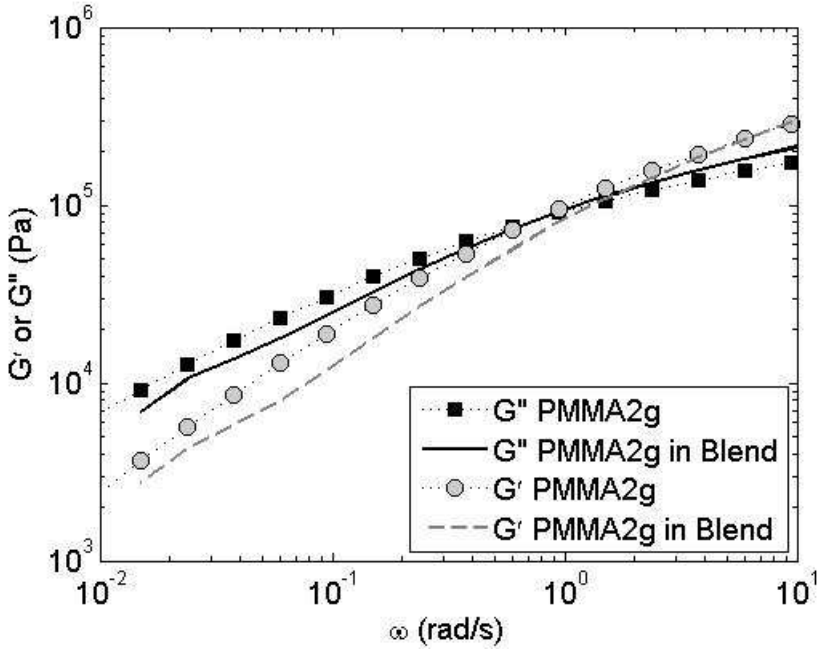


Figure 85 Elastic (*G*') and viscous (*G*") moduli at 180 °C for pure PMMA2g and PMMA2g in Blend_25_g

1.5.2. Effect of sticky chains on creep tests

The closeness of the glass transition temperature can have a major effect on creep tests when experiments are done close to this temperature. The four blends investigated have about the same *Tg*, which is 3-4 °C higher than the one of PMMA1. Nevertheless the blends with non-sticky PMMA2 have lower creep resistance despite their higher *Tg*.

In contrast, blends with 10 and 25 wt % of PMMA2g in PMMA1 exhibit improved creep resistance, whereas PMMA2 grafted with stickers at 10 and 25 % of the anhydride groups have low or even no improvement (the grafting of UDETA on PMMA2 at low rates can not prevent the polymer to quickly break under the applied conditions). The use of PMMA2g in blends can not be just compared to the addition of some associating groups in the matrix, such effect can be obtained with a low quantity of stickers only if the stickers are born by a small fraction of the chains. PMMA2g_10% and PMMA2g_25% have respectively around 1 sticker per chain and 2-3 stickers per chain. As only a small fraction of them are close to one another, the ratio of closed stickers is low. As a consequence there is not a temporary network, but rather a temporary increase of the molecular weight. In contrast, in PMMA2g based blends, the sticky chains have around 10 stickers per chain, even though not all of them are closed, their association is sufficient to create a temporary network, which is swollen by the major component (PMMA1), this network has a major effect on the final properties of the blend. This effect is illustrated in Figure 86. The reptation of the sticky chains is not completely suppressed because the association of the stickers has a given time depending of the temperature, still the chains are able to relax but this mechanism is less effective than for non-sticky chains. During creep experiments, the stress relaxation is thus much smaller and the macroscopic strain rate is lowered.



Figure 86 Temporary network of PMMA2g chains swollen by PMMA1 chains

1.5.3. Stress cracking resistance induced by sticky chains.

The results previously shown prove that the use of sticky PMMA as an additive to PMMA dramatically increases the stress cracking resistance of the material, and this effect is not due to the enhanced creep resistance. This analysis has been done by subtracting the stress relaxation of identical samples with the same applied strain but without solvent added on the surface. The solvent and stress cracking resistance for pure sticky PMMA has been previously shown ([16]), we will now discuss the case where sticky PMMA is an additive. We have seen that the stress-cracking resistance of PMMA containing low amounts of stickers, such as PMMA2g_25%, is enhanced compared to PMMA2, but the material is still much more brittle than PMMA1. It might be expected that adding PMMA2g to PMMA1 would be detrimental. Nevertheless the results presented in part 3 show a clear improvement of the properties. As discussed in a previous article ([16]), craze initiation is mainly due to affinity between the solvent and the polymer ([26], [27], [28]). As the stickers diminish the solubility of PMMA in the solvent, the micro-voids need more time to be created, the craze initiation, which is a coalescence of these voids, happens at longer times. As a consequence, the control of the craze initiation has the same origin for low rate grafted PMMA and for sticky PMMA in a non-sticky polymer matrix. The crazes and cracks propagation is due to a

plasticization of the polymer around the craze or crack, which leads to disentanglement and to some chain scission in this region. As PMMA2g_10% and PMMA2g_25% are polymers with a higher viscosity than non-sticky PMMA, the crack propagation is a little bit longer because the disentanglement takes a longer time, but this effect is weak at such low grafting rates. Whereas for the blends with PMMA2g, these polymer chains form a temporary network, during the lifetime of this network, the crack propagation is stopped, and the propagation cannot be much faster than the diffusion of the solvent, the progression happens by steps, and each of them is slowed down, due to the supramolecular network. The overall crack propagation is then dramatically lowered, as it was shown in the results part. This effect is very similar to the one observed for creep resistance, the improvement of the properties is due to the formation of a reversible and temporary cross-linking of the sticky polymer chains.

1.6. Conclusion

In this work, we have shown that the use of a sticky polymer diluted in another polymer matrix can significantly increase the properties of this matrix. This effect is very different from the one obtained with a polymer containing a low amount of stickers evenly distributed. The sticky polymer with a large number of stickers per chain creates a temporary network which improves creep and stress cracking resistance of the blend, but the viscoelastic properties are very similar to those of the pure matrix. We can thus obtain a material with enhanced mechanical properties at room temperature and identical processing properties at high temperatures. Polymer bearing associating groups can thus be used as additive in polymers, this technique could be applied to any miscible polymers.

2. Mélange d'un PVDF avec un PMMA greffé UDETA

Le PVDF est un polymère miscible au PMMA. Lorsque le PMMA est minoritaire, il se place dans la phase amorphe du PVDF, qui garde une partie cristalline. En nous basant sur l'étude précédente portant sur la dispersion d'un PMMA greffé dans un PMMA non modifié, nous avons voulu étudier l'influence d'un PMMA modifié par UDETA dans une matrice de PVDF. Ce système diffère du précédent par la présence d'importantes phases cristallines. Nous allons dans un premier temps présenter brièvement les mélanges PVDF / PMMA pour mieux comprendre où le polymère greffé se placera. Nous verrons ensuite les modifications apportées par l'utilisation d'un PMMA greffé, par rapport à un PMMA non modifié, comme additif dans une matrice de PVDF.

2.1. Préparation des mélanges

Le PMMA6 a été greffé par réaction avec UDETA en extrudeuse à 230 °C. UDETA a été introduit à 3 % en masse, l'efficacité du greffage a été vérifiée par spectroscopie infrarouge. Du PVDF (Kynar® 740) a ensuite été mélangé à l'aide d'une micro-extrudeuse soit à du PMMA6 non modifié, soit à du PMMA6 modifié. Les mélanges ont été réalisés à 240 °C sous courant d'azote pendant quatre minutes. Deux séries de mélanges ont été réalisées : l'une avec 80 % en masse de PVDF, l'autre avec 70 %.

2.2. Mélanges PVDF / PMMA

Le PVDF est un polymère doué d'exceptionnelles propriétés de résistance chimique. Il est néanmoins très cher et présente une très faible adhésion envers de nombreux matériaux. Il est donc parfois mélangé avec du PMMA, auquel il est miscible ([29], [30]), dans le but d'abaisser son coût, ou d'améliorer les propriétés d'adhésion. L'utilisation du mélange de ces deux polymères est largement répandue dans les peintures, où le PMMA sert de dispersant et de liant entre les charges ([31]).

Comme le PMMA et le PVDF ne co-cristallisent pas, le PMMA se positionne sélectivement dans la phase amorphe du PVDF. Pour les mélanges comportant plus de 50 % en masse de PVDF, la structure cristalline du PVDF se maintient. Toutefois, la fraction de phase cristalline dans le matériau final diminue lorsque la teneur en PMMA dans le mélange augmente.

Les mélanges PVDF / PMMA sont caractérisés par deux phases amorphes : la première se trouve dans le voisinage immédiat des domaines cristallins, composée exclusivement de PVDF, sa température de transition vitreuse *Tg* est donc celle du PVDF. La seconde se trouve entre les zones amorphes de PVDF pur précédemment citées, elle est un mélange des deux polymères. De par l'absence de PMMA dans les cristaux, la concentration de PMMA dans la phase amorphe est beaucoup plus élevée que la quantité introduite dans le mélange. La *Tg* de cette dernière phase peut être estimée en utilisant l'équation 1.

La variation du taux de cristallinité en fonction de la fraction volumique de PVDF dans le mélange est présentée sur la Figure 87 :

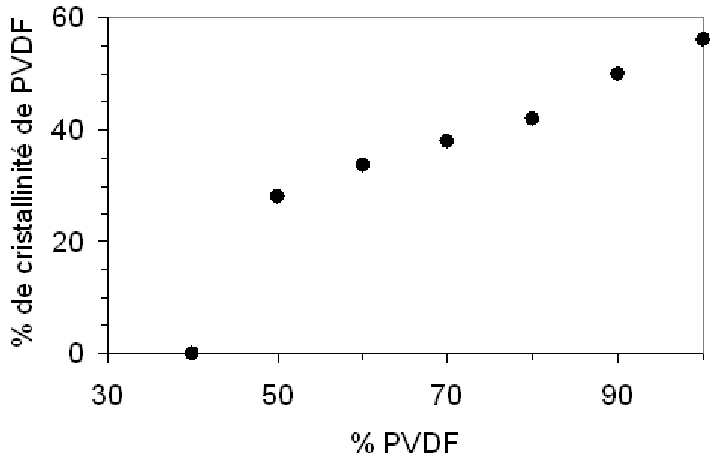


Figure 87 Evolution du taux de cristallinité du PVDF en fonction de la fraction massique de PVDF dans le mélange ([32])

Les propriétés cristallines de nos mélanges sans sticker ont été étudiées par DSC et DMA. La fusion du PVDF se situe à 165 °C. Pour le mélange PVDF / PMMA en rapport 80 / 20 nous observons une première *Tg* à -40 °C correspondant au PVDF seul et une seconde à 64 °C pour le mélange PVDF / PMMA. Pour le mélange 70 / 30, la *Tg* du PVDF est observée de nouveau à - 40 °C, la seconde *Tg* est plus élevée que dans le premier mélange

en raison de la plus grande concentration en PMMA, elle se situe à 68 °C. La fraction cristalline est de 20 % plus faible dans le second mélange, le PMMA gêne en partie la cristallisation. En effet, la présence de PMMA dans le mélange limite la mobilité des chaînes, ce qui apparaît entre autres par l'existence d'une *Tg* élevée pour la phase amorphe contenant du PMMA. Afin d'améliorer la mobilité des chaînes nécessaire à la croissance de la phase cristalline, nous avons effectué une étape de recuit à 150 °C sous vide pendant 24 heures pour augmenter la fraction cristalline. Ces conditions ont été choisies en accord avec les conclusions de Jarray *et al*. ([32]) conernant les temps de recuit nécessaires pour atteindre l'équilibre de cristallinité dans ce type de mélanges. Pour le mélange 80 / 20, il n'y a pas de modification observée. Par contre, le mélange 70 / 30 voit sa seconde *Tg* passer de 68 °C à 78 °C, et l'enthalpie de fusion augmenter significativement. Ces deux résultats traduisent une augmentation notable du taux de cristallinité. Plus le taux de cristallinité augmente, plus la fraction de PVDF amorphe diminue, et donc plus la phase amorphe est riche en PMMA, ce qui se traduit par une élévation de la seconde *Tg*.

2.3. Modifications induites par l'ajout de PMMA greffé dans du PVDF

Nous allons nous intéresser ici à l'effet du PMMA greffé UDETA, comparativement au PMMA non greffé, sur la structure cristalline et les propriétés mécaniques des mélanges avec le PVDF.

2.3.1. Modification de la cristallinité

Les mélanges comportant du PMMA greffé UDETA ont été comparés à ceux basés sur du PMMA non modifié. Des analyses DSC et DMA ont ici été réalisées pour ces mélanges. Pour le composé comportant 80 % de PVDF, l'utilisation de PMMA greffé n'apporte aucune modification de cristallinité par rapport à un PMMA non greffé : les deux températures de transition vitreuse sont les mêmes, ainsi que le taux de cristallinité.

Pour le mélange comportant 70 % de PVDF, l'ajout de PMMA greffé induit un abaissement de cristallinité et de la seconde *Tg* qui passe de 68 à 52 °C. Le PMMA greffé ralentit considérablement la mobilité des chaînes et donc la vitesse de cristallisation. De

manière identique à ce qui a été réalisé précédemment, une étape de recuit a été effectuée. Le taux de cristallinité augmente, ainsi que la *Tg*, qui passe à 78 °C, la Figure 88 représente l'évolution des modules visqueux et élastique suite à cette étape de recuit. La fraction cristalline est inférieure de 8 % à celle du mélange PVDF / PMMA non greffé. La *Tg* identique pour ces deux mélanges s'explique par une *Tg* du PMMA greffé légèrement supérieure à celle du PMMA non modifié. La quantité de phase amorphe purement PVDF peut aussi être différente entre les deux mélanges.

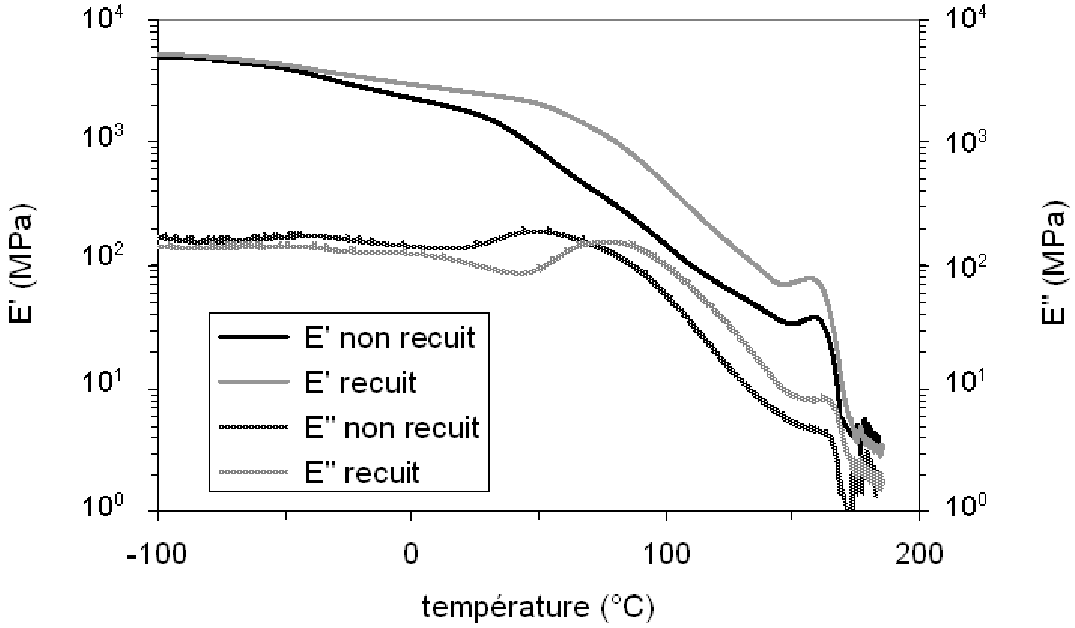


Figure 88 Modules élastiques et visqueux en fonction de la température pour des PVDF / PMMA greffé 70 / 30 avant et après recuit

2.3.2. Modification des propriétés mécaniques

Des tests de traction ont été menés comparativement sur les mélanges comportant du PMMA greffé ou non greffé. Aucune différence n'a été observée. Ce résultat est en accord avec les précédentes observations rapportées dans ce mémoire. En effet, à plusieurs reprises, nous avons vu que les propriétés mécaniques de polymères vitreux ne sont pas améliorées par le greffage de groupes associatifs lorsque la masse moléculaire du polymère est déjà grande.

Mais nous avons vu également que pour les polymères de grande masse, le greffage améliore sensiblement les propriétés de fluage. Nous avons donc réalisé ce test sur les différents mélanges obtenus. Les mélanges PVDF / PMMA présentent de faibles tenues au fluage à 130 °C, nous avons donc fait les mesures à cette température. La contrainte utilisée était de 1 MPa. Les résultats sont présentés sur la Figure 89.

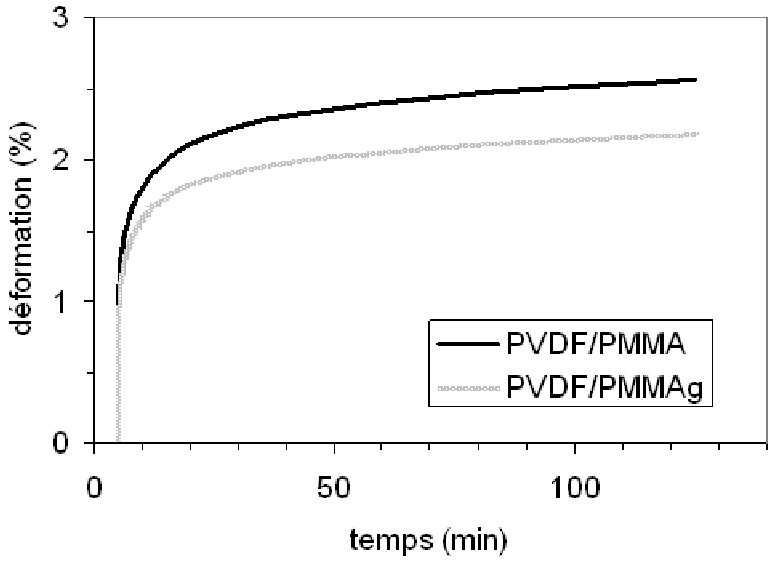


Figure 89 Tests de fluage (1 MPa à 130 °C) sur des mélanges PVDF / PMMA et PVDF / PMMA greffé, à 80 % de PVDF.

Sur cette figure, nous constatons que la résistance au fluage atteinte au bout de 120 heures à 130 °C est améliorée d'environ 20 % dans le cas du mélange basé sur le PMMA greffé.

Nous constatons aussi que la pente de la courbe aux temps longs est moins accentuée pour le mélange basé sur le PMMA greffé. Cette donnée est particulièrement importante car elle reflète la résistance du matériau sur de longues échelles de temps. Nous avons rapporté sur la Figure 90 la vitesse de déformation après 2 heures à 130 °C sous 1 MPa pour les quatre mélanges étudiés. La vitesse de déformation est nettement plus faible lorsque le PMMA utilisé a été modifié par UDETA, que ce soit pour un mélange à 80 % ou à 70 % de PVDF.

De manière similaire à ce qui a été vu pour les mélanges PMMA / PMMA greffé, nous observons que l'utilisation de PMMA greffé améliore la résistance au fluage du

mélange PVDF / PMMA non greffé. Le PMMA porteur de groupes associatifs forme un réseau temporaire et réversible qui ralentit considérablement la dynamique des chaînes du mélange, et augmente la résistance aux contraintes.

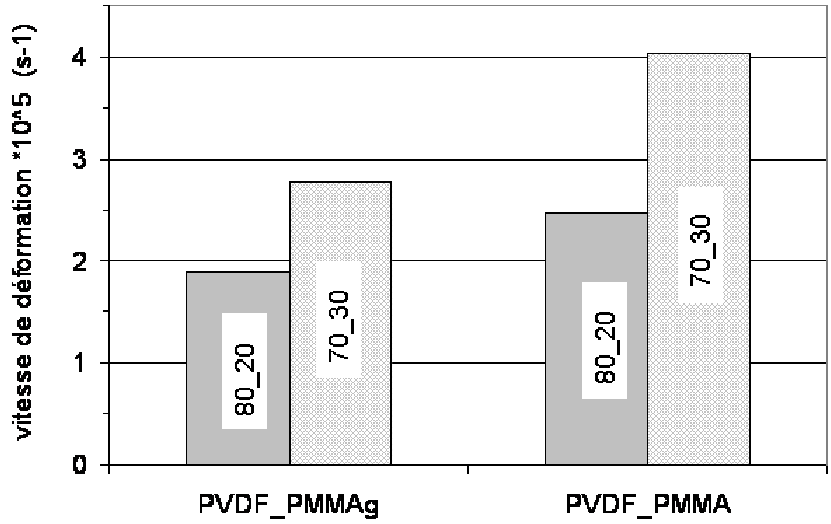


Figure 90 Vitesse de déformation après 2 heures de fluage à 130 °C sous 1 MPa, pour les différents mélanges PVDF / PMMA, en fonction du greffage et des proportions utilisées

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu voir une utilisation originale des stickers. Plutôt que de modifier un polymère en y greffant UDETA, nous avons introduit dans des polymères de faibles quantités de chaînes greffées comportant des groupes associatifs.

Dans tous les cas, nous avons pu constater une amélioration des propriétés mécaniques. Pour les polymères de faible masse moléculaire, l'adjonction de copolymère greffé UDETA engendre une élévation du module et, dans une certaine mesure une augmentation du taux de déformation à la rupture. Pour les polymères de masse moléculaire élevée, l'amélioration visible concerne plutôt les propriétés de résistance au fluage. On peut interpréter les améliorations constatées en considérant que les chaînes munies de stickers forment un réseau temporaire et réversible, gonflé par les chaînes du polymère majoritaire.

La présence de ce réseau améliore aussi sensiblement les propriétés de résistance à la contrainte et aux solvants : des tests de stress cracking ont montré des augmentations considérables de la résistance à l'action combinée d'une contrainte et d'un solvant, suite à l'ajout d'un PMMA greffé UDETA. Il a été montré que cette amélioration est très supérieure à celle obtenue en greffant de manière homogène toutes les chaînes avec une faible quantité de stickers (quantité comparable à celle amenée par l'ajout de PMMA greffés UDETA). La présence des stickers, en plus d'apporter une résistance mécanique accrue, permet de limiter la sensibilité de l'échantillon à un solvant.

Cette étude nous a permis de constater qu'un PMMA greffé UDETA se révèle un additif intéressant pour les matériaux auxquels il est miscible.

4. Références

[1] de Lucca Freitas L. L. ; Stadler R. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2478-2485

[2] Stadler R. ; de Lucca Freitas L. L. *Colloid and Polymer Science.* **1986**, *264*, 773-778

[3] Fouquey C. ; Lehn J.-M. ; Levelut A. M. *Advanced Materials* **1990**, 254-257

[4] Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, VCH : Weinheim, 1995

[5] Beijer F. H.; Sijbesma R. P.; Kooijman H.; Spek A. L.; Meijer E. W. *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 6761-6769

[6] Lange R. F. M.; Van Gurp M.; Meijer E. W. *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **1999**, *37*, 3657-3670

[7] Folmer B. J. B.; Sijbesma R. P.; Versteegen R. M.; van der Rijt J. A. J.; Meijer E. W. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 874-878

[8] Rieth L. R.; Eaton R. F.; Coates G. W. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2001**, *40*, 2153-2156

[9] Yamauchi K.; Lizotte J. R. ; Hercules D. M. ; Vergne M. J. ; Long T. E. *J. Am. Chem. Soc*. **2002**, *124*, 8599-8604

[10] Yamauchi K.; Kanomata A.; Inoue T.; Long T. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519-3522

[11] Sijbesma R. P.; Beijer F. H.; Brunsveld L.; Folmer B. J. B.; Ky Hirschberg J. H. K.; Lange R. F. M.; Lowe J. K. L.; Meijer E. W. *Science* **1997**, *278*, 1601-1604

[12] Boileau S.; Bouteiller L.; Lauprêtre F. ; Lortie F. *New J. Chem*. **2000**, *24*, 845-848

[13] Simic V. ; Bouteiller L. ; Jalabert M. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 13148-13154

[14] Tournilhac F. G. ; Soulié-Ziakovic C. ; Leibler L. ; Lachaize L. US Patent 2005/148760 **2005**

[15] Dufaure N. ; Tournilhac F. ; Hidalgo M. ; Leibler L. *article in preparation* « rheology of PMMA modified by supramolecular chemistry »

[16] Dufaure N. ; Tournilhac F. ; Hidalgo M. ; Leibler L. *article in preparation* « modification of the properties of pol(methyl metacryate) induced by grafting associating groups »

[17] Jansen J. A. *Advances in Material and Processes* **2004**, *162*, 50-53

[18] Stendhal J. C. ; Zubarev E. R. ; Arnold M. S. ; Hersman M. C. ; Sue H.-J. ; Stupp S. I. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 487-493

[19] Fox T. G. *Bulletin of the American Physical Society* **1956** , 1 123

[20] Leibler L. ; Rubinstein M. ; Colby R. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701-4707

[21] Utracki L. A. *Polymer Alloys and Blends* ; Hauser Publishers : Munich, 1989

[22] Roovers R ; Toporowski P. M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1096-1102

[23] des Cloizeaux J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3992-4006

[24] Tsenoglou C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1762-1767

[25] Lee H. S. ; Denn M. D. *Polymer Engineering and Science* **2000**, *40*, 1132-1142

[26] Kambour R. P. ; Romagosa E. E. ; Gruner C. L. *Macromolecules* **1972**, *5*, 335-340

[27] White S. A. ; Weissman S. R. ; Kambour R. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27*, 2675-2682

[28] Kambour R. P. ; Gruner C. L. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1978**, *16*, 703-716

[29] Noland J. S. ; Hsu N. N.-C. ; Saxon R. ; Schmitt J. M. *Advances in Chemistry Series* **1971**, *99*, 15

[30] Nishi T. ; Wang T. T. *Macromolecules* **1975**, *8*, 909-915

[31] Schneider S. ; Drujon X. ; Wittman J. C. ; Lotz B. *Polymer* **2001**, *42*, 8799-8806

[32] Jarray J. ; Ben Cheikh Larbi F. ; Vanhulle F. ; Dubault A. ; Halary J.-L. *Macromolecular Symposia* **2003**, *198*, 103-11

Chapitre VI

Systèmes Structurés

Dans les chapitres précédents, notre attention a été portée sur l'influence du greffage de stickers amidoéthyl-imidazolidone sur des polymères amorphes, dans lesquels la matrice ne présente qu'une seule phase homogène. Le cas particulier des mélanges de PMMA et de PVDF a été présenté, dans lequel trois types de zones distinctes ont été reconnues : des zones cristallines constituées exclusivement de PVDF, certaines zones amorphes constituées elles aussi de PVDF et enfin les zones amorphes mixtes constituées d'un mélange de PMMA (modifié ou non) et de PVDF. Les systèmes PVDF + PMMA modifié constituent donc un premier exemple de systèmes structurés modifiés par UDETA, mais dans lesquels seule la phase amorphe, mélange homogène de PMMA et de PVDF est affectée par la présence de stickers sur le PMMA. Nous n'avions pas noté d'influence sur la phase cristalline de PVDF. Dans le chapitre qui vient, nous franchirons un pas de plus dans la complexité en examinant des systèmes comportant plusieurs phases, toutes affectées par la présence de groupes associatifs. Les polymères semi-cristallins, comportant une phase amorphe et une phase cristalline seront tout d'abord étudiés. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux modifications de la cristallinité et des propriétés mécaniques de ces matériaux. Dans une seconde partie, nous étudierons les mélanges hétérogènes de polymères modifiés par la chimie supramoléculaire. Les deux polymères mélangés portent tous les deux des stickers, nous verrons comment ces groupements influent sur la morphologie et les propriétés des mélanges. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous regarderons les modifications engendrées par le greffage d'UDETA sur un copolymère à blocs. Le sticker étant porté par l'un des blocs, le changement de morphologie, et donc de propriétés qu'il peut induire, sera examiné.

1. Modification de polymères semi-cristallins par la chimie supramoléculaire

Dans les polymères amorphes, UDETA modifie de manière homogène le polymère sur lequel il est greffé, ou la matrice contenant ce polymère modifié. Dans le cas des polymères semi-cristallins, nous nous attendons à un effet du sticker différent de celui observé pour les matériaux amorphes. Le groupe associatif amidoéthyl-imidazolidone étant d'une nature chimique différente de celle du polymère, sa présence dans les zones cristallines semble difficile. Les cristaux présentant un empilement ordonné et compact d'une partie des chaînes de polymères, les éléments « étrangers » au polymère gênent cet empilement et empêchent la structure cristalline de se développer dans son voisinage. Nous nous intéresserons donc dans un premier temps aux modifications de cristallinité induites par les stickers. Les stickers se retrouvent très probablement dans la phase amorphe, ils pourraient donc agir comme ponts entre les zones cristallines. C'est pourquoi nous étudierons ensuite les modifications de propriétés mécaniques à température ambiante qu'ils entraînent.

1.1. Influence des stickers sur la cristallinité d'un polyamide

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase cristalline où les chaînes s'assemblent selon une structure régulière, et d'une phase amorphe où les chaînes ont un agencement plus aléatoire. Différentes structures cristallines peuvent être trouvées dans les polymères. La description des cristaux peut s'effectuer à trois échelles ([1]) : à la plus petite, de l'ordre du nanomètre, nous regardons la chaîne polymère et ses plus proches voisins, nous sommes au niveau de la maille cristalline. A l'échelle supérieure, les chaines s'agencent en lamelles pouvant aller jusqu'à 200 nm d'épaisseur. La plus grande échelle concerne les agrégats de lamelles, qui sont classiquement des sphérolites, dont les dimensions peuvent atteindre 100 μm.

Les stickers peuvent avoir une influence sur la cristallinité du polymère sur lequel ils sont greffés. Nous allons étudier ici comment ils modifient l'empilement des chaînes d'un

polyamide, sur lesquelles ils sont fixés en bouts de chaîne. Dans un premier temps, nous verrons l'influence d'UDETA sur la maille cristalline et la quantité totale de phase cristalline, nous regarderons ici la plus petite échelle. Nous terminerons en nous intéressant à la cristallinité aux deux échelles supérieures, à la manière dont s'arrangent les cristaux entre eux.

1.1.1. Influence d'UDETA sur la maille cristalline

Dans les polyamides, les mailles cristallines sont dirigées par les liaisons hydrogène entre les fonctions amides, les chaînes s'arrangent de manière à maximiser le nombre de liaisons hydrogène. Dans les polyamides comportant un nombre pair (et supérieur à 6) d'atomes de carbone par unité de répétition, les chaînes ne peuvent s'associer que de manière anti-parallèle. Pour les polyamides à nombre impair d'atomes de carbone, comme le PA 11, les chaînes peuvent s'associer ou bien de manière parallèle, ou bien de manière anti-parallèle. La forme la plus dense sera privilégiée. Dans cette partie, nous examinerons les mailles cristallines rencontrées dans le polyamide 11, pour des échantillons de PA 11 avant greffage de deux masses différentes : 3300 et 7400 g/mol, et pour un échantillon de PA 11 greffé UDETA.

1.1.1.a. Polyamide 11 non modifié

Le PA 11 peut cristalliser selon une phase α (triclinique, les trois vecteurs de base sont de longueurs différentes et non orthogonaux) ou bien γ (pseudo-hexagonale, il y a un empilement de type hexagonal des segments de chaînes) ([2]).

Dans la phase α (décrite pour la première fois par Slichter ([3])), les chaînes ont une structure planaire en « zig-zag » complètement étendue. Les liaisons hydrogène se trouvent dans ce plan, les chaînes peuvent être parallèles ou anti-parallèles (dans ce dernier cas, la structure est parfois appelée phase β ([4], [5])). L'établissement des liaisons hydrogène se fait sans déformation de la chaîne, l'atome de carbone de la fonction amide d'une chaine est au même niveau que l'atome d'azote de la chaîne adjacente. Cette maille est représentée sur la Figure 91.

La phase γ est la cristallisation typique des polyamides à nombre d'atomes de carbone pair. Le paramètre de maille dans la direction parallèle à l'axe de la chaîne est ici

plus court que son équivalent en phase α en raison de la déformation de la chaîne nécessaire à l'établissement des liaisons hydrogène. Cette déformation requiert de l'énergie, pour les PA à nombre d'atomes de carbone pair, elle est compensée par le fait que toutes les liaisons hydrogène sont établies, par contre pour le PA 11 cette phase est moins stable que la phase α. Pour ce dernier polymère, la phase γ est habituellement obtenue lorsque le solvant de cristallisation est l'acide trifluoroacétique ([6]). Les chaînes de PA étant relativement libres dans ce solvant, elles peuvent cristalliser sous la forme α, contrairement à ce qui est obtenu lorsque la cristallisation est réalisée par refroidissement à partir du fondu car les chaînes sont alors beaucoup plus contraintes. Une projection de la maille cristalline sur un plan perpendiculaire aux chaînes donne un hexagone ([7]). Les projections de la maille selon les axes *a* et *c* sont présentées sur la Figure 92.

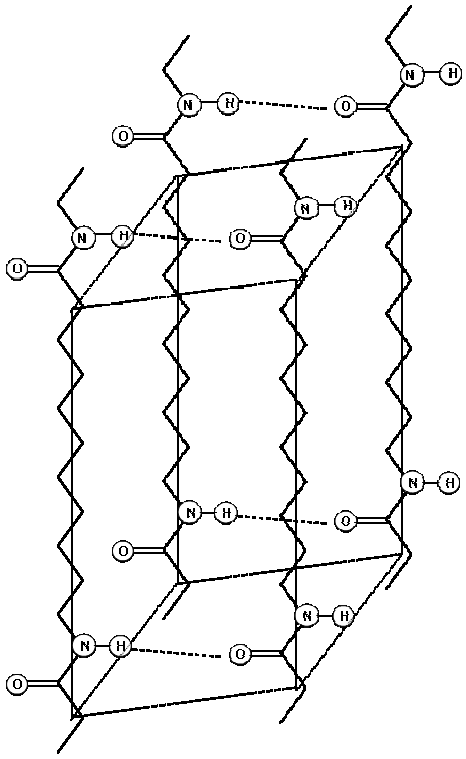


Figure 91 Maille triclinique (phase α) de PA 11 (l'équivalent existe pour des chaînes anti-parallèles)

Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) montrent que le PA 11 de masse 3300 g/mol cristallise sous deux formes cristallines : en phases α et γ. La

Figure 93 montre le diagramme de poudre de ce PA 11 de petite masse. Les bandes larges correspondent à la phase amorphe. La phase α est définie par trois signaux correspondant à des distances entre plans de 1,20, 0,441 et 0,381 nm. La phase γ est quant à elle caractérisée par deux signaux correspondant à des distances entre plans de 1,40, 0,74 et 0,413 nm. Sur la Figure 93, c'est l'angle de diffraction 2θ qui est placé sur l'axe des abscisses, la distance entre plans *d* est déterminée par la loi de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$).

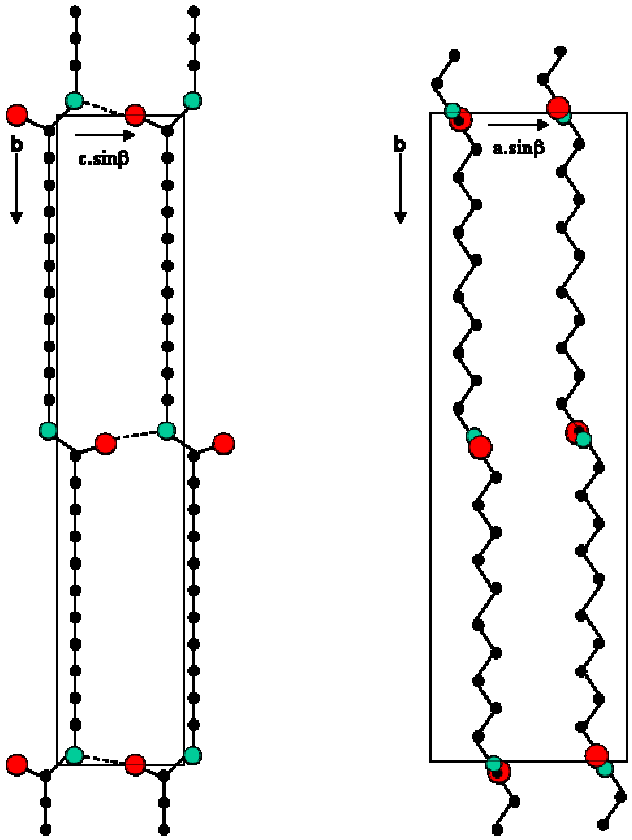


Figure 92 Maille pseudo-hexagonale (phase γ) du PA 11, à gauche projection selon l'axe a, à droite projection selon axe l'axe c (atomes d'azote en vert et d'oxygène en rouge)

Des mesures identiques réalisées sur un PA 11 de masse 7400 g/mol n'ont révélé la présence que d'une phase cristalline : la phase α. La phase γ qui est présente à un taux important pour le polyamide 11 de masse 3300 g/mol est complètement absente dans ce polymère. Pour des PA 11 cristallisés à partir du fondu, la présence de la phase pseudo-hexagonale γ, moins stable que la phase α, n'a été trouvée que pour des grades de faible masse. La phase γ est favorisée lorsque les fragments cristallisables sont courts : les courtes

chaînes ont une mobilité importante, les contraintes qui s'exercent sur elles avant et pendant la recristallisation sont faibles, elles peuvent adopter des structures qui ne sont pas forcément les plus stables. L'effet de l'enchevêtrement est aussi important. La masse entre enchevêtrements du PA 11 se situe autour de 2500 g/mol, à partir de 5000 g/mol les chaînes commencent à être enchevêtrées. La mobilité des chaînes est considérablement réduite lorsque cette masse critique est atteinte.

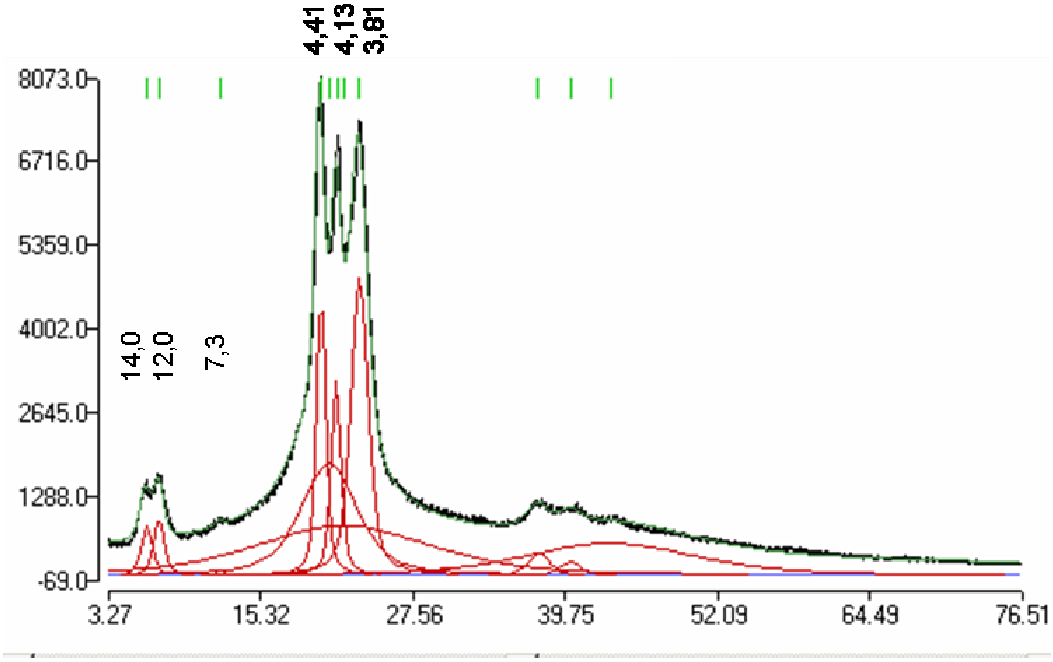


Figure 93 Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles d'un PA 11 de masse 3300 g/mol. Les distances (en Angström) entre plans cristallins sont indiquées.

1.1.1.b. Polyamide 11 greffé UDETA

Des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles ont été réalisées sur des échantillons de PA 11 de masse 2500 g/mol greffés UDETA. La Figure 94 représente le diagramme de diffraction. Nous constatons que seuls les pics caractéristiques de la phase α sont présents. Le greffage du sticker induit donc une disparition de la phase γ, la modification du polymère par ce groupement confère aux chaînes les caractéristiques cristallines d'un polyamide de plus grande masse moléculaire. Les chaînes de PA greffé semblent éprouver des difficultés à cristalliser dans la phase γ. Leur mobilité est probablement très réduite et les contraintes qu'elles subissent sont trop importantes pour

qu'elles puissent cristalliser en phase γ. Ainsi, les chaînes associées par le biais de stickers se comportent comme si elles étaient enchevêtrées. Ce résultat est également une preuve qu'à la température de cristallisation (vers 150 °C), les stickers ont un effet important sur la dynamique des chaînes et qu'une quantité importante d'entre eux se trouve dans l'état associé.

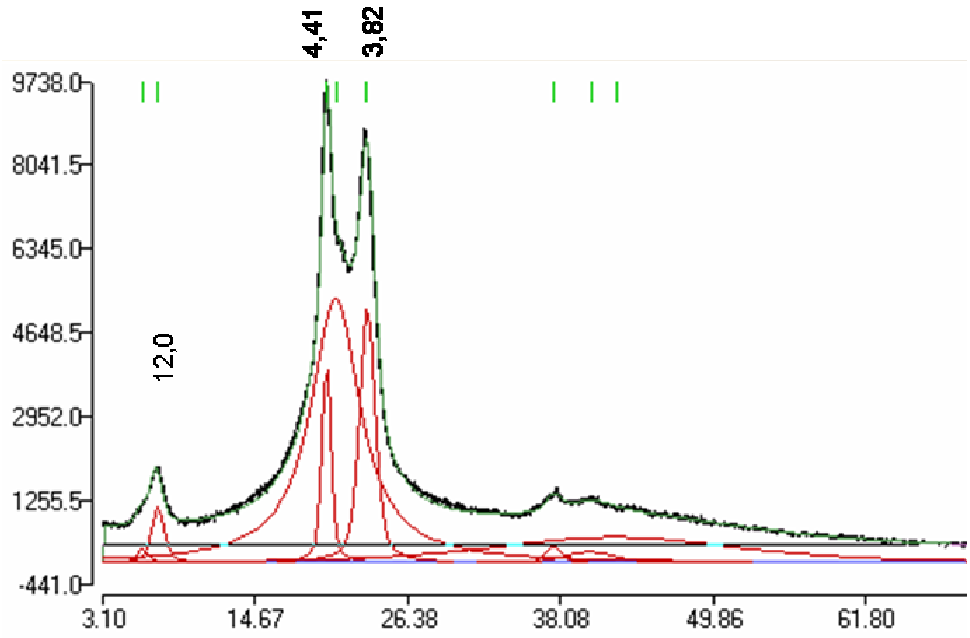


Figure 94 Diagramme de diffraction des rayons X aux grands angles d'un PA 11 de masse 2500 g/mol greffé UDETA.

1.1.2. Influence d'UDETA sur l'arrangement et la fraction de cristaux

Nous allons étudier ici l'influence du greffage d'UDETA sur l'arrangement et la fraction de cristaux présents dans un polyamide 11. Cette partie se découpera en trois sections : dans la première nous verrons l'effet sur le taux de cristallinité ; dans la seconde, nous nous intéresserons à la structure à grandes distances (micronique et plus) de cristaux ; nous terminerons en examinant l'effet des groupes associatifs sur la densité de la phase amorphe.

1.1.2.a. Modification du taux de cristallinité

Les mesures de diffraction des rayons X nous ont permis d'estimer le taux de cristallinité dans les différents grades de PA. Le greffage de stickers fait baisser le taux de

cristallinité de manière considérable. Pour le PA 11 non greffé, nous trouvons un taux de 36 % et pour le même PA 11 greffé ayant subi un traitement thermique identique, ce taux est de 23 %. Cette différence peut s'expliquer par une modification de la mobilité des chaînes et donc de la cinétique de cristallisation. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une trempe de l'échantillon suivie d'une phase de recristallisation.

Des trempes ont été réalisées en chauffant lentement les échantillons à 200 °C puis en les refroidissant dans un bain d'eau glacée afin de ramener rapidement la température à une température inférieure à *Tg*. La trempe de l'échantillon non modifié engendre un taux de cristallinité de 10%. Ce traitement abaisse fortement la quantité de phase cristalline, les chaînes ne restent pas assez longtemps à des températures où elles peuvent s'arranger en cristaux. Le même traitement pour le PA greffé entraîne une cristallinité de 20 %, ce taux est quasiment identique à celui qu'on obtient sans la trempe. Cet effet est attribuable aux stickers. Nous avons vu précédemment que les stickers ont un effet important au dessus de la température de fusion de l'échantillon. Vers 200 °C, leur taux d'association est relativement important, les chaînes ne sont plus arrangées en mailles cristallines mais les stickers les empêchent d'avoir une mobilité trop importante. Les chaînes gardent donc la mémoire de leur arrangement avant fusion. Lors du refroidissement, le degré d'agencement que possèdent les chaînes est suffisant pour qu'elles retrouvent rapidement l'arrangement qu'elles avaient avant la fusion. Une partie importante de la cristallinité est ainsi récupérée. L'effet des liaisons hydrogène sur la « mémoire » de la cristallinité a été étudié par Wu *et al*. ([8]), ces auteurs ont déterminé que dans le polyamide 11, les liaisons hydrogène entre fonctions amides, beaucoup moins fortes que les liaisons attendues entre stickers amidoethyl-imidazolidone, assureraient une cohésion entre les chaînes, suffisante pour maintenir la mémoire partielle de la cristallinité pendant 7 minutes à 210 °C.

Une étape de recuit a ensuite été effectuée sur les échantillons trempés. Ils ont été placés 50 heures dans une étuve sous vide dont la température était progressivement augmentée de 65 °C à 155 °C. Pour le PA non greffé, le taux de cristallinité ainsi obtenu est identique à celui que l'on obtient par refroidissement non contrôlé. En revanche, pour le PA 11 greffé, la cristallinité passe de 20 % à 30 % après ce traitement. La faible cristallinité observée dans les échantillons non recuits est donc due à la baisse de mobilité induite par les stickers, qui entraîne une vitesse de cristallisation moindre.

Néanmoins, la présence de stickers se traduit par un léger abaissement du taux de cristallinité à l'équilibre. Il peut s'agir ici d'une perturbation (liée à la nature chimique du sticker différente de celle du PA, ou à l'établissement de certaines liaisons hydrogène) induite par ces groupements.

1.1.2.b. Modification de l'arrangement cristallin

Des échantillons de PA 11 non greffé (*Mn* = 2500 g/mol) et de PA 11 greffé (*Mn* = 3300 g/mol) ont été préparés sous forme de coupes ultrafines à l'aide d'un ultramicrotome Leica et observés en microscopie optique. Deux des photographies prises sont présentées sur la Figure 95. Pour le polymère non greffé, des sphérolites d'une vingtaine de micromètres de diamètre sont nettement visibles. En revanche, dans le polymère greffé, les domaines cristallins sont très petits, de taille micrométrique, et aucun ordre à grande distance, de type sphérolite ou autre, n'est observé. Comme précédemment, nous pensons que ce phénomène est attribuable aux nombreux ponts existants entre chaînes, au dessus de la température de fusion. Du fait de la présence de stickers, les chaînes polymères sont maintenues après fusion dans une conformation proche de celles qu'elles avaient dans le cristal. Au refroidissement, le nombre de germes est donc très élevé et les cristaux n'ont pas de raison de grandir en lamelles génératrices de sphérolites.

Les analyses de diffraction des rayons X aux petits angles fournissent des spectres similaires pour les deux polymères, ne différant que par l'intensité des pics. Dans les deux cas, la longue période l_p a la même dimension (8,5 nm), il en va de même pour l'épaisseur des lamelles l_c. La taille de la zone amorphe comprise entre les lamelles l_a est donc également la même. Le taux de cristallinité χ_c étant plus faible pour le PA 11 greffé UDETA, nous en déduisons que les lamelles cristallines sont plus courtes dans ce dernier, ce qui est en accord avec les observations microscopiques. La longueur de l'unité de répétition du PA 11 étant de 1,5 nm, les chaînes de PA 11 greffé (de masse 2500 g/mol) auraient une longueur étirée de 20 nm environ. Les chaînes passent donc une fois ou deux fois au travers de la lamelle cristalline. En revanche, les chaînes virtuelles (résultant de l'association des stickers) sont susceptibles de traverser plusieurs lamelles. L'agencement des chaînes du PA 11 greffé est schématisé sur la Figure 96.

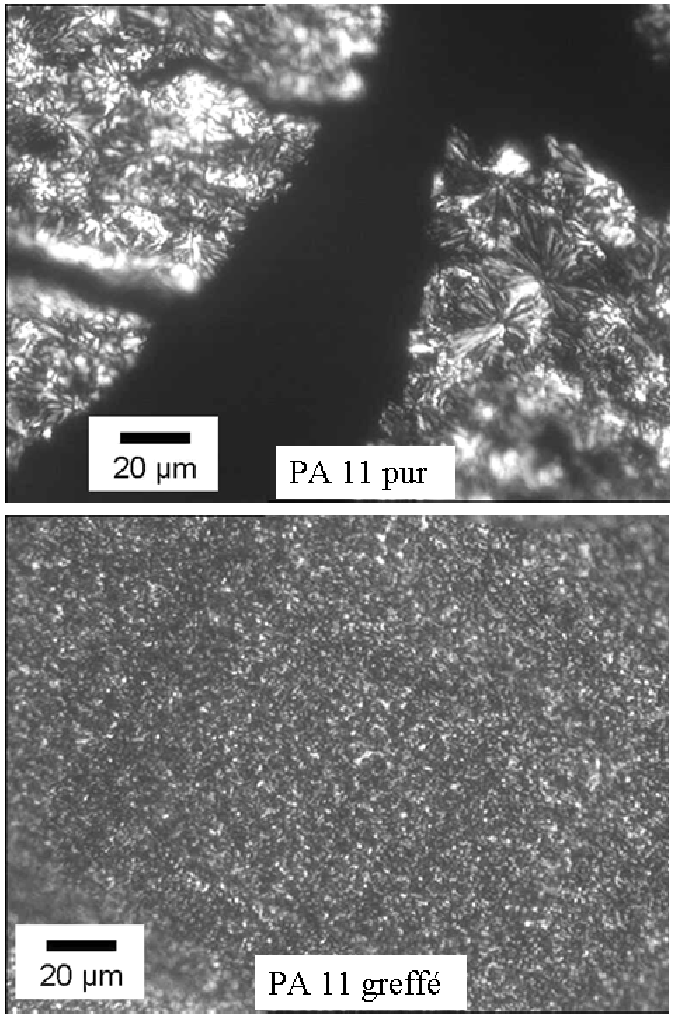


Figure 95 Photographies prises en microscopie optique du PA 11 de faible masse non greffé (haut) et greffé (bas), échantillons placés entre polariseurs croisés

Après la trempe et le recuit, aucun des deux polymères ne présente de structure à grande échelle (absence de sphérolite). Dans le cas du polyamide non modifié, le refroidissement est peut-être trop rapide pour permettre la formation de sphérolites. Ces structures ne sont pas non plus observées après le recuit : la recristallisation commence alors à basse température, la vitesse de croissance des cristaux est lente, la germination est donc favorisée. Le nombre de germes étant plus élevé, la taille des domaines cristallins est beaucoup plus faible. Pour le polyamide greffé, ces résultats sont en accord avec la précédente analyse où nous avons montré que la présence des stickers n'est pas favorable à la formation de sphérolites. Ceci est constaté quel que soit le mode de refroidissement.

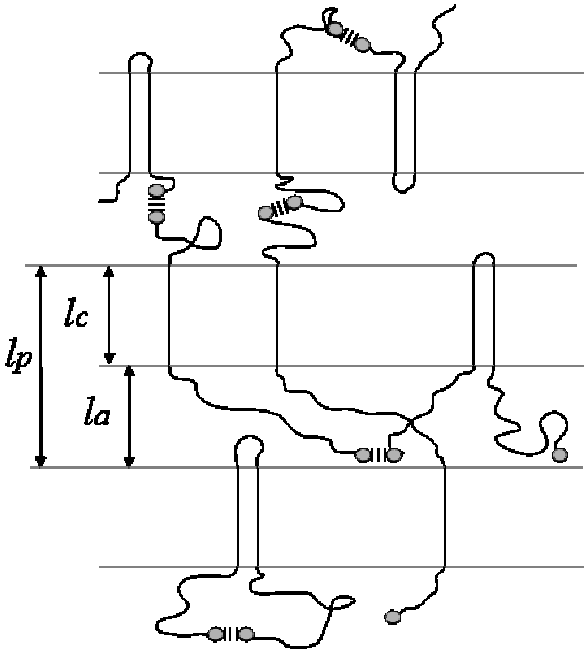


Figure 96 Schéma de l'arrangement des chaînes de PA 11 greffé en lamelles cristallines

1.1.2.c. Modification de la densité de la phase amorphe

Nous avons vu précédemment que dans les diagrammes de diffraction des rayons X de PA 11 non greffé et de PA 11 greffé, les deux matériaux ont des signaux identiques mais dans des rapports d'intensités *I* différents. Pour ce qui est du signal associé à la longue période, le contraste peut s'exprimer en fonction de la densité de la phase cristalline ρ_c, de la phase amorphe ρ_a et du taux de cristallinité χ_c :

$$I \propto (\rho_c - \rho_a)^2 \chi_c (1 - \chi_c) \qquad (1)$$

Les taux des cristallinité du polymère non greffé et greffé étant respectivement de 36 % et 23 %, le rapport du terme $\chi_c(1 - \chi_c)$ du PA non greffé sur celui de l'amorphe vaut 1,3. En revanche le rapport de l'intensité du pic du PA non greffé sur celle du pic de PA greffé est de 1,77. Le terme $(\rho_c - \rho_a)$ est donc plus élevé pour le PA non greffé (la densité de la phase cristalline γ est quasiment identique à celle de la phase α). Les stickers densifient donc la phase amorphe. Ainsi, les liaisons hydrogène créent des liens supplémentaires entre les chaînes et permettent d'obtenir un mélange plus dense des chaînes de PA.

1.2. Modification des propriétés macroscopiques

Dans cette partie, les modifications des propriétés mécaniques de polymères semi-cristallins seront étudiées, principalement en termes de module, de déformation et de contrainte à la rupture. Deux types de matériaux nous intéresseront : tout d'abord ceux où les stickers peuvent se répartir de manière aléatoire le long de la chaîne et ceux où le greffage ne peut s'effectuer qu'aux extrémités. Dans le premier cas, le greffage se fait entre l'amine de l'UDETA et une fonction anhydride. Les polymères utilisés pour ceci sont des copolymères d'éthylène, d'anhydride maléique et d'acrylate de butyle ou d'éthyle. Le nombre de fonctions anhydrides par chaîne est faible mais ces groupes sont répartis statistiquement le long de la chaîne de polymère. Les seconds polymères étudiés ici sont des polyamides téléchéliques, les stickers se greffent sur les fonctions acides carboxyliques portées en bouts de chaîne suivant une réaction de condensation entre l'amine et l'acide. Ces deux modes de synthèse ont été présentés dans le Chapitre II.

1.2.1. Polymères greffés présentant une répartition statistique de stickers

Les polymères utilisés dans cette étude sont des polymères industriels semi-cristallins, des polyéthylènes (PE) fonctionnalisés anhydride, plus exactement il s'agit de copolymères d'éthylène, d'anhydride maléique et d'acrylate de butyle ou d'éthyle, vendus sous la marque Lotader®. Le Lotader 3210 contient 2,8 % en masse d'anhydride, 6 % d'acrylate de butyle et a une masse moléculaire *Mn* de 13 500 g/mol, comparativement à 16 000 pour le Lotader 4700, qui contient 1,1 % d'anhydride et 30 % d'acrylate d'éthyle. Ils ont été choisis en raison de la fonctionnalité anhydride présente tout au long de la chaîne. Le greffage d'UDETA sur ces polymères est donc facile et peut être réalisé lors d'une étape d'extrusion réactive. Nous avons cherché à examiner si cette modification peut améliorer les propriétés de ces matériaux. Dans ce but, nous présenterons les différences observées sur les propriétés mécaniques en traction, sur les propriétés rhéologiques dans le domaine linéaire, et brièvement sur les propriétés de résistance aux solvants.

1.2.1.a. Influence d'UDETA sur les propriétés mécaniques en traction

Ces polyéthylènes fonctionnalisés anhydride sont des polymères supportant de très importantes déformations. Les tests en traction ont été réalisés à une vitesse de déformation de 500 mm/min. Les échantillons, en forme d'haltère de 10 mm de long et 2 mm de large, ont été obtenus à l'aide d'un emporte-pièce appliqué sur des plaques de polymère de 400 µm d'épaisseur.

La Figure 97 présente la courbe contrainte-déformation obtenue par traction pour le Lotader 4700 avant et après greffage par UDETA (UDETA est introduit en quantité stœchiométrique par rapport aux anhydrides). Le produit non modifié est très peu rigide en raison de sa haute teneur en acrylate d'éthyle ([9]). La déformation maximale est voisine de 1800 %, la contrainte ultime avant rupture est cependant relativement faible. Pour les déformations comprises entre 0 et 100 %, la contrainte augmente à peu près linéairement avec la déformation, nous sommes dans le domaine élastique, les chaînes sont étirées mais restent enchevêtrées. Au-delà de 100 % de déformation, l'augmentation de contrainte s'infléchit pour atteindre une valeur quasiment stable, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres, la contribution visqueuse est la composante majoritaire de cette étape, l'énergie fournie au système est dissipée et la déformation est irréversible. Dans la dernière zone la contrainte ré-augmente, le polymère se rigidifie, les chaînes ont de plus en plus de difficulté à se désenchevêtrer car les domaines cristallins assurent une certaine cohésion entre les différentes zones de l'échantillon. La déformation est majoritairement due à l'expulsion de blocs de cristaux hors des lamelles cristallines sous l'effet de la contrainte ([10]). La contrainte augmente alors jusqu'à la rupture.

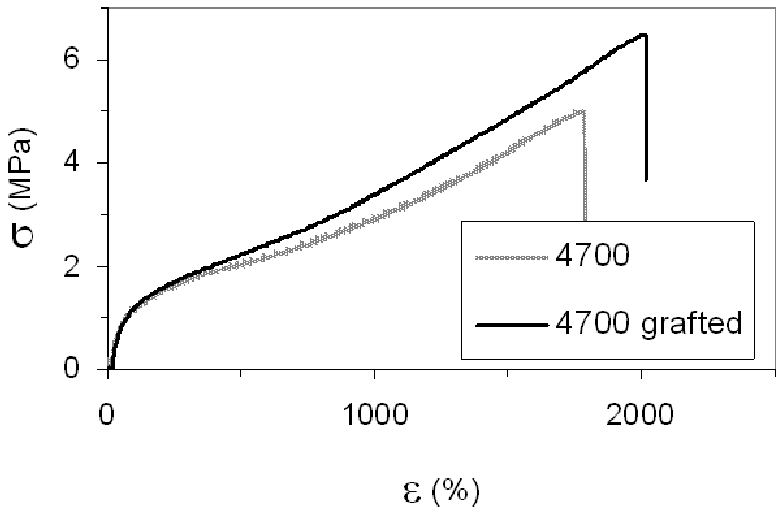


Figure 97 Courbes contrainte-déformation pour un Lotader 4700 avant et après greffage par UDETA, à une vitesse de déformation de 500 mm/min

Le greffage d'UDETA n'induit pas de modification significative dans la zone élastique. En revanche, par la suite, il induit une contrainte plus élevée : comme nous l'avons vu dans l'étude de la rhéologie de polymères porteurs de groupes associatifs, la présence des stickers se traduit par une augmentation du coefficient de friction des chaines. Les stickers s'opposent au glissement des chaînes les unes par rapport aux autres. Le désenchevêtrement et la relaxation de contraintes des chaînes nécessitent donc une énergie plus élevée. L'effet du sticker se traduit aussi par une augmentation de la contrainte à la rupture. Ainsi, nous passons de 5 MPa pour le Lotader 4700 non greffé à 6,5 MPa pour le greffé. Pour le polymère non modifié, la rupture est due probablement à un désenchevêtrement des chaines à la surface de rupture (les chaînes sont expulsées hors de la surface), ainsi qu'à une rupture de certaines chaînes. Pour le polymère greffé UDETA, il est plus dur d'expulser des chaînes car leur coefficient de friction est plus élevé. Par conséquent, moins de chaînes sont susceptibles d'être retirées d'une des faces de la surface de rupture, il faut donc soit rompre plus de chaînes soit fournir plus d'énergie pour expulser les polymères de la surface de rupture. Des mesures en DSC ont permis de nous assurer que les modifications constatées ne sont pas dues à des différences de taux de cristallinité

Le Lotader 3210 a également été greffé avec UDETA, plusieurs taux de greffage ont été utilisés. La Figure 98 représente les résultats de tests de traction sur un Lotader 3210 non greffé et sur trois échantillons de Lotader 3210 greffés à différents taux : 50 % (rapport UDETA / anhydride), 75 % et 100 %. Nous pouvons constater que le Lotader 3210 non greffé se comporte différemment du Lotader 4700 non greffé. En raison de son plus faible taux de monomères acrylates, il est plus rigide. L'élongation maximale avant rupture est plus faible et la contrainte tout au long du test est plus élevée. Le Lotader 3210 présente un module d'Young beaucoup plus important : environ 40 MPa, contre 1,5 MPa pour le 4700. Il présente également un seuil très marqué et une contrainte quasiment constante jusqu'à un taux de déformation de 500 %, les composantes élastiques et visqueuses sont beaucoup plus nettement séparées.

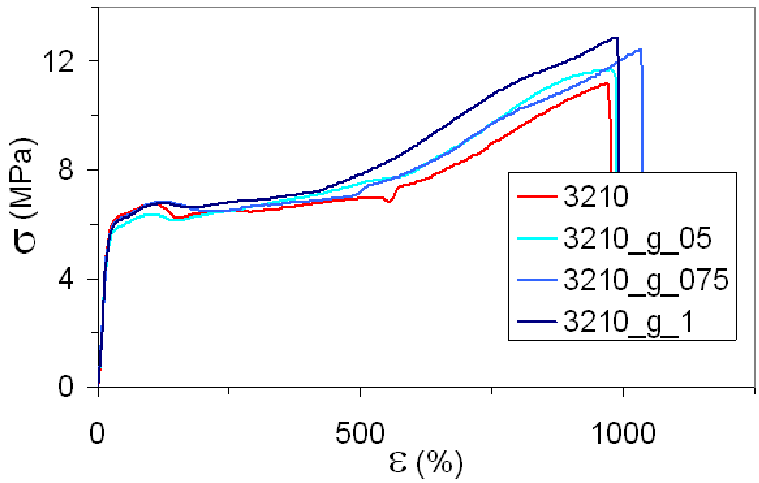


Figure 98 Courbes contrainte-déformation de Lotader 3210 non greffé et greffé à trois taux : 50 % (g_05), 75 % (g_075) et 100 % (g_1), réalisées lors d'un test de traction à 500 mm/min

De manière similaire au Lotader 4700, nous constatons que le greffage d'UDETA sur le Lotader 3210 se traduit par une augmentation de la contrainte : pour déformer le matériau d'une valeur *x*, il faut appliquer une contrainte plus élevée s'il s'agit d'un Lotader 3210 greffé plutôt que d'un Lotader 3210 non greffé. Les propriétés à la rupture sont également améliorées. Ces tests de traction présentent l'intérêt de faire ressortir l'influence du taux de greffage. Jusqu'au seuil, qui correspond uniquement à la composante élastique, les courbes de tous les produits sont superposées. L'évolution de l'élongation à la rupture

n'est pas assez significative pour que l'on puisse en tirer une conclusion. Nous observons par contre une augmentation de la contrainte maximale avec le taux de greffage. Plus le greffage est important, plus le coefficient de friction est élevé, donc plus le retrait des chaines de la surface de rupture est difficile, la contrainte nécessaire pour provoquer la rupture est alors plus élevée.

Le nombre de stickers par chaîne pour le Lotader 3210 greffé à 50 % des fonctions anhydrides est identique à celui du Lotader 4700 greffé à 100 % des fonctions anhydrides (1,8 sticker), pour ces deux produits nous observons une augmentation relative de la contrainte maximale avant rupture moins importante pour le Lotader 3210. Pour ce polymère, elle augmente de 8 % sous l'effet du greffage alors qu'elle augmente de 30 % pour le Lotader 4700. Le Lotader 3210 étant plus rigide que le Lotader 4700, la part due au glissement des zones cristallines les unes par rapport aux autres est plus élevée, or les stickers jouent peu sur cet effet. L'apport dû aux stickers est donc relativement moins important.

1.2.1.b. Influence sur la dépendance thermomécanique

Des analyses de calorimétrie différentielle (DSC) n'ont montré aucune différence de température de fusion et de cristallisation entre un PE non greffé et le même greffé. La température de transition vitreuse *Tg* mesurée par DSC n'est pas assez marquée pour pouvoir être mesurée par DSC. Cette valeur a donc été déterminée par analyse mécanique dynamique (DMA). La Figure 99 représente l'évolution des modules élastique *E*' et visqueux *E*'' en fonction de la température pour les Lotader 3210 non greffé et greffés à 50 % et 100 % des fonctions anhydrides présentes. Le maximum sur la courbe de *E*'' correspond à la *Tg*, ([11]). Le greffage provoque une augmentation de la Tg de -25 °C à -18 °C. Cette observation est en accord avec les résultats présentés précédemment sur les PMMA et SMA. Les différences de module observées sur les courbes de la Figure 99 correspondent uniquement au décalage de cette transition. Dans le cas du polymère greffé, le module se maintient plus longtemps à la valeur mesurée dans la phase vitreuse, puis reste légèrement supérieur sur une cinquantaine de degrés et finit par retrouver les valeurs du polymère non modifié largement au dessus de *Tg*. Le module ainsi mesuré faisant intervenir de très faibles déformations, l'effet des stickers ne se fait pas sentir car peu d'effets de

glissement rentrent en ligne de compte. La seule différence observée est due l'augmentation de la *Tg*.

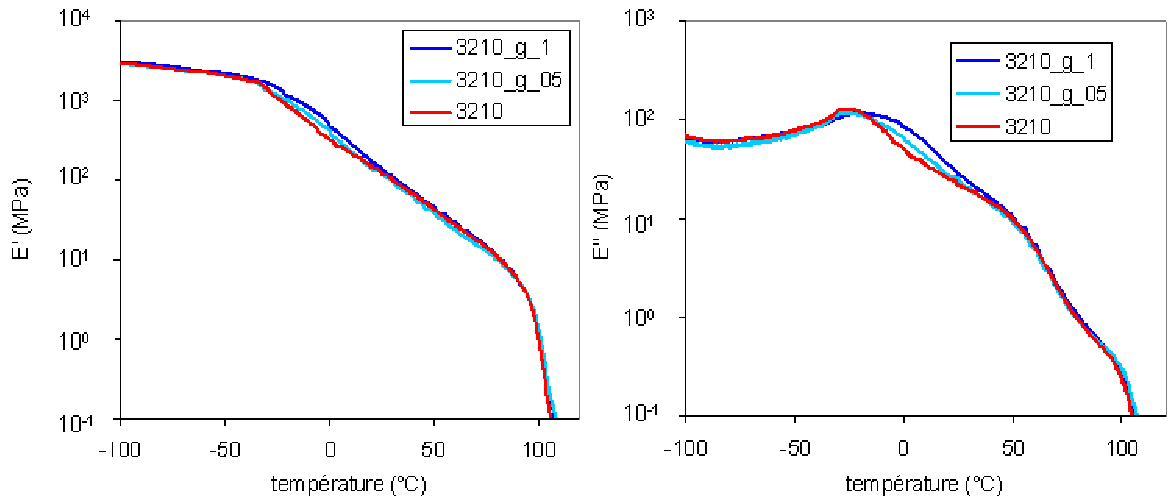


Figure 99 Modules élastiques et visqueux de PE non greffé et greffés à 50 % et 100 % des fonctions anhydrides, en fonction de la température

1.2.1.c. Modification des propriétés de résistance chimique

A l'instar du PE classique ([12]), les polyéthylènes fonctionnalisés anhydride sont des polymères solubles dans peu de solvants, parmi ces solvants nous pouvons citer les hydrocarbures aromatiques à chaud. Nous avons donc réalisé des tests de solubilité dans le toluène. Vers 100 °C, les Lotader 3210 non greffé et greffés sont solubles dans le toluène, mais après refroidissement leurs comportements sont différents : le PE greffé précipite alors que le non greffé reste soluble. Ce résultat est en accord avec ce qui avait été trouvé pour le PMMA, le greffage par UDETA améliore la résistance à certains solvants, les liaisons hydrogène peuvent être établies dans le toluène et créer un réseau de chaînes polymères. Après greffage, le PE présente également une meilleure adhésion sur les métaux. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les groupes associatifs porteurs de liaisons hydrogène peuvent être utilisés pour augmenter l'adhésion des polymères.

1.2.2. Polymères téléchéliques

Des polyamides terminés di-acide carboxylique ont été modifiés par UDETA afin d'observer les différences de propriétés mécaniques induites par un greffage en bouts de chaîne. Nous nous retrouvons dans le cas où les chaînes de polymère greffé UDETA se comportent comme les monomères d'une nouvelle entité, les liaisons inter-« monomères » étant assurées par les associations entre stickers. La Figure 100 illustre la manière dont cette croissance de chaîne virtuelle devrait se traduire.

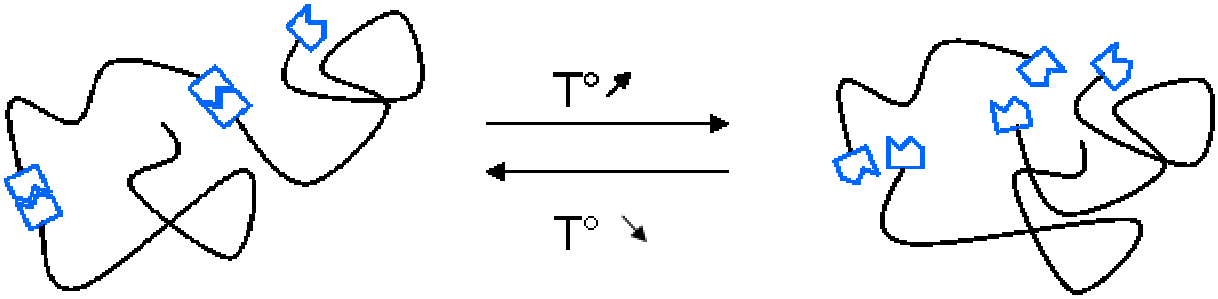


Figure 100 Association thermoréversible de polymères téléchéliques par des groupes associatifs

Pour ce qui est des polyamides (PA) non modifiés de masse élevée (c'est-à-dire nettement supérieure à sa masse critique d'enchevêtrement, environ 5000 g/mol), nous savons qu'il faut une augmentation importante de la masse pour observer une modification significative des propriétés mécaniques. Nous avons donc utilisé des PA de masse faible ou moyenne afin de pouvoir observer des effets du greffage de stickers. Les polymères initiaux que nous avons choisis sont très fragiles à température ambiante, ils ne sont pas disponibles commercialement, nous avons donc synthétisé ces PA sur mesure (ces synthèses sont présentées dans le Chapitre II), avec des masses moléculaires différentes et des natures chimiques variées (PA 11, PA 12, copolyamide). Les températures de fusion *Tf* et de transition vitreuse *Tg* sont différentes. Seront présentées dans cette partie les propriétés mécaniques mesurées consécutivement à des tests de traction et de flexion trois points. Les trois familles de PA sur lesquelles nous avons testé le greffage d'UDETA sont : un polyamide 11 de Mn 3 000 g/mol, des polyamides 12 de masse 5 000 et 10 000 g/mol, et un copolyamide ayant une basse température de fusion (102 °C). Ces trois classes de polymères ayant chacune leur spécificité, elles seront étudiées séparément. Pour chaque catégorie de

PA, l'incertitude sur la mesure de la *Tg* n'a pas permis de déceler de modification de cette température de transition suite au greffage.

1.2.2.a. Modification d'un copolyamide de basse Tf par UDETA

Un copolyamide 11/6/12 est utilisé en raison de sa basse température de fusion. Les PA ont classiquement des *Tf* comprises entre 180 °C et 300 °C ([1]), or nous avons vu précédemment qu'une partie non négligeable des stickers est dissociée dans cette gamme de températures. Pour que deux groupes associatifs s'unissent, ils doivent se trouver à proximité l'un de l'autre à un moment donné. Si la mobilité des chaînes est bloquée alors qu'ils ne sont pas associés, leur liaison sera peu probable et le nombre de stickers fermés à température ambiante ne sera pas assez élevé pour engendrer des différences significatives de propriétés mécaniques. Etant donné qu'à 100 °C la majorité des groupements UDETA sont liés, ce PA de basse température de fusion devrait favoriser l'association d'UDETA lors du refroidissement du matériau. La *Tg* de ce polymère se situe à 10 °C, il est donc très souple à température ambiante. Néanmoins, comme la température ambiante se trouve dans la zone de transition vitreuse, et que cette transition peut légèrement varier suite au greffage, des tests à l'ambiante ne sont pas représentatifs. Ils ont donc été menés au dessus (60 °C) et au dessous (-10 °C) de la *Tg*. Comme nous l'avons vu dans la partie concernant la modification des polymères, la masse moléculaire du PA 11/6/12 greffé est plus faible que celle du même PA non greffé (4 000 contre 5 000 g/mol). Mis à part l'effet des stickers, le polymère greffé aurait été moins résistant que le polymère initial, cette caractéristique est à prendre en compte dans l'évaluation des résultats.

- Estimation du degré de polymérisation virtuelle

Le nombre de stickers par chaîne a été déterminé en mesurant par potentiométrie la concentration de fonctions COOH et NH_2 dans le polymère, ont été soustraites les fonctions amines dues aux UDETA libres. Il a été estimé que les chaînes portent en moyenne 1,65 groupes UDETA par chaîne (UDETA greffé à 82 % des bouts de chaîne). La quantité d'UDETA libre a été estimée par extraction dans l'eau chaude : pour ceci, un échantillon de PA greffé a été placé dans l'eau à 60 °C pour permettre une bonne diffusion de cette molécule, le pH de la solution a été ensuite mesuré, la concentration en UDETA dans la solution est calculée en se basant sur le pKa (= 9,3) de ce composé. En utilisant la quantité de molécules UDETA libres (environ 20 % par rapport au nombre de stickers) qui ont pour

effet d'inhiber la croissance des chaînes (effet de « scavenger »), et l'énergie d'association d'UDETA, nous avons estimé le nombre maximum de chaînes de PA qui peuvent s'associer bout à bout en utilisant l'équation 4 du Chapitre I. Le degré de polymérisation virtuelle a ainsi été estimé à 3 à 100 °C (température de cristallisation, au dessous de laquelle les stickers ne devraient plus pouvoir s'associer).

- Flexion trois points à l'état vitreux

Sur la Figure 101 sont présentées les courbes contrainte-déformation obtenues par flexion 3 points à -10°C sur le PA non greffé et sur le PA greffé. Le PA greffé a un module nettement plus élevé, de 1,82 GPa contre 1,36 GPa pour le PA non greffé. La contrainte à la rupture augmente quant à elle de 53 %. Ces polymères étant vitreux, les chaînes ne glissent que très légèrement et localement les unes par rapport aux autres à des échelles bien plus petites que la longueur des chaînes. Les chaînes n'ont pas assez de mobilité pour se désenchevêtrer. La masse des chaînes n'a donc qu'un faible effet sur les propriétés mécaniques. La mobilité qui existe à cette température est diminuée par la présence des stickers. Les stickers densifient également le polyamide, ces effets expliquent que le module du polymère greffé est plus élevé que celui du non greffé.

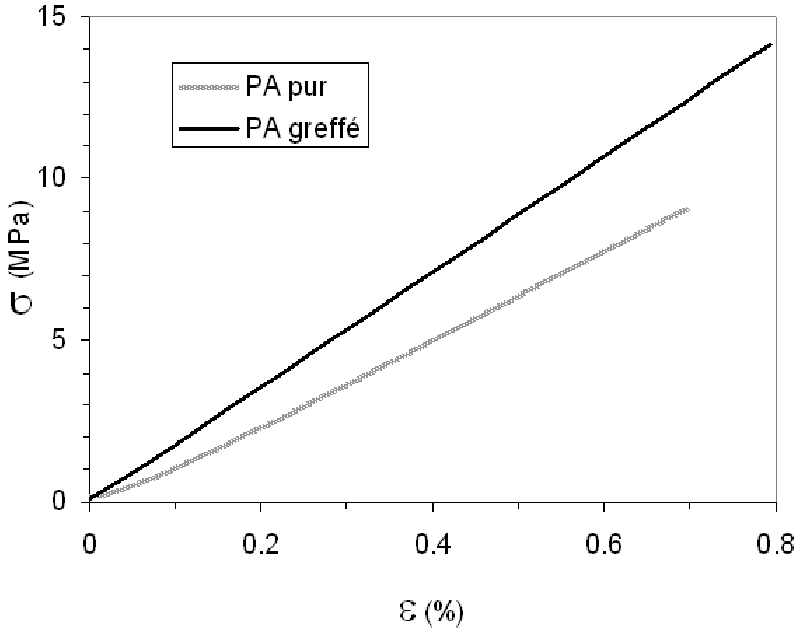


Figure 101 Courbes contraintes-déformations obtenues par flexion trois points à - 10 °C pour les copolyamides non greffé et greffés

- Flexion trois points au dessus de Tg

Des tests similaires mais effectués à 60 °C ont été réalisés sur les copolymères PA 11/6/12 greffés ou non greffés. Dans ces conditions, la rupture ne peut pas être observée car l'échantillon glisse et s'échappe de la géométrie avant de casser. La valeur n'a donc pas pu être comparée pour les différents produits. Le greffage induit par contre indirectement une baisse de module, due à l'abaissement de masse moléculaire du polymère. Ces données sont représentées sur la Figure 102. Au dessus de *Tg*, les chaînes polymères non enchevêtrées ont assez de mobilité pour pouvoir glisser les unes par rapport aux autres. Seule la cristallinité (faible dans ce PA) crée des liaisons physiques entre chaînes, leur conférant une certaine cohésion. Les chaînes étant ici courtes, beaucoup d'entre elles peuvent se désenchevêtrer. Le polyamide greffé a un module plus faible que le polyamide non greffé. L'abaissement de masse moléculaire n'est pas compensé par l'associativité des stickers. Pour promouvoir l'association des stickers, le polymère greffé a été maintenu huit heures à 120 °C, au dessus de sa température de cristallisation *Tc*. Le taux d'association à l'équilibre est encore très élevé à cette température. Il est estimé à 88 % en utilisant l'énergie d'association précédemment déterminée pour le sticker amidoéthyl-imidazolidone greffé sur du PMMA. En réalisant un recuit, nous espérons atteindre le taux d'équilibre. Le module effectivement mesuré nous laisse penser que nous avons atteint le but souhaité : après recuit il devient plus élevé que dans le polymère non greffé, dont la masse moléculaire est pourtant plus élevée. Les stickers associés ajoutent des liaisons physiques entre les chaînes, leur mobilité est donc freinée.

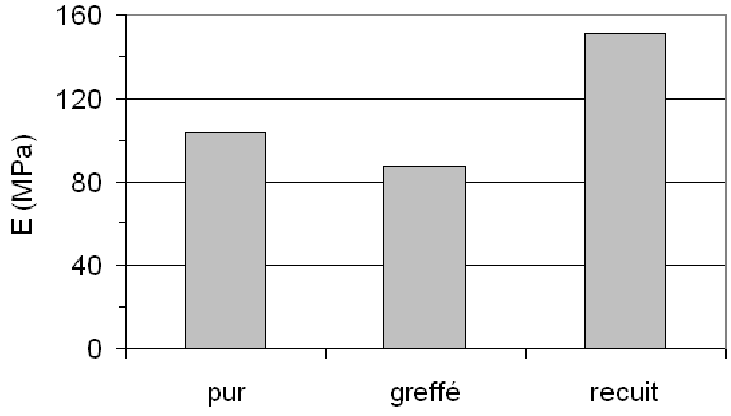


Figure 102 Modules obtenus par flexion trois points à 60 °C pour les copolyamides 11/6/12 non greffé (non greffé), greffé (greffé) et recuit après greffage (recuit)

1.2.2.b. Modification d'un polyamide 11

Comme dans le cas du copolyamide précédemment étudié, le greffage sur un polyamide 11 a entraîné un abaissement de la masse moléculaire du polymère (2 500 contre 3 300 g/mol), dû à l'excès d'UDETA utilisé lors de la synthèse. Les propriétés du PA 11 greffé et non greffé ont été comparées, et à celles d'un PA 11 de masse 7 400 g/mol. Tous ces matériaux ont une *Tf* proche de 170 °C.

En utilisant la même méthode que celle présentée plus haut, nous avons calculé pour le PA greffé le nombre moyen de stickers par chaîne (1,33) et la proportion d'UDETA libre (initialement de 20 % mais qu'un lavage à l'eau a permis de ramener à 5 %). A 170 °C, le *DP* maximal est estimé à 2,4. La Figure 103 montre les modules de ces trois matériaux mesurés par des tests en flexion trois points. Le PA greffé présente un module compris entre celui du polymère de masse 3 300 g/mol et celui de masse 7 400 g/mol.

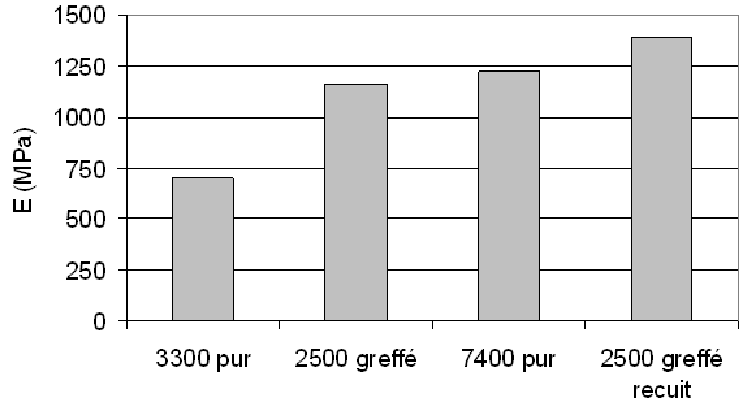


Figure 103 Modules obtenus par flexion trois points à 30°C pour des PA 11 de masse 3300 g/mol (non greffé), 2500 g/mol (greffé), 7400 (non greffé) et 2500 g/mol (greffé et recuit)

- Augmentation de l'association des stickers par traitement thermique

Le PA 11 cristallisant vers 150 °C, la fraction de stickers fermés à température ambiante n'est pas optimale lors d'un refroidissement rapide. A l'instar du copolyamide précédemment étudié, nous avons effectué un traitement thermique pour augmenter le nombre de stickers associés. Après avoir été chauffé à 200 °C, le polymère a été trempé dans un bain de glace pour atteindre rapidement une température inférieure à *Tg*.

L'échantillon est ensuite réchauffé très lentement. En augmentant la température, les chaînes acquièrent une plus grande mobilité, propice à la cristallisation et en même temps à l'association des stickers. Si nous avions abaissé progressivement la température, la cristallisation aurait été similaire, comme l'illustre la Figure 104. Cette figure présente des résultats de Wood et Bekkendal sur la vitesse de cristallisation d'un caoutchouc en fonction de la température ([13]), nous voyons que le profil de la vitesse de cristallisation est symétrique autour du point où la vitesse est maximale, à approximativement (*Tg* + *Tf*)/2. Par contre on s'attend à ce que l'association des stickers soit beaucoup plus faible en refroidissant à partir de *Tf* plutôt qu'en chauffant à partir de *Tg*, car les températures élevées sont plus favorables à l'état dissocié. Cette recristallisation en partant des basses températures a permis d'obtenir un taux de stickers élevé. L'efficacité de ce procédé est prouvée par le fait que le module du PA 11 greffé après ce traitement se situe au dessus de celui du PA de masse 7 400 g/mol.

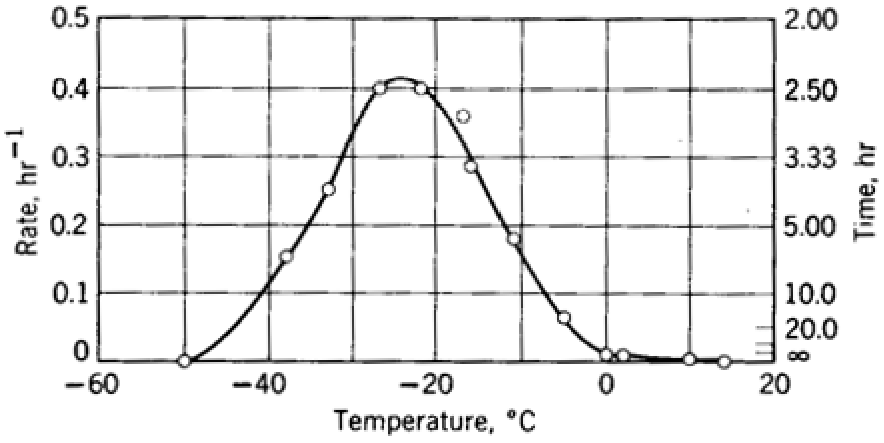


Figure 104 Vitesse de cristallisation d'un caoutchouc en fonction de la température ([13])

1.2.2.c. Modification de polyamides 12

Pour les polyamides 12, UDETA ayant été introduit en quantité stœchiométrique par rapport à la quantité de fonctions acides, la masse des PA avant et après greffage d'UDETA est sensiblement la même. Deux types de PA 12 ont été testés : l'un ayant une *Mn* de 5 000 g/mol, et l'autre ayant une *Mn* de 15 000 g/mol. Les polymères non greffés et greffés, qui ont été utilisés, sont présentés dans le Tableau 14. L'un des polymères (PA12_15_g_p) n'a

pas été obtenu par greffage d'un polymère existant mais par polymérisation en présence d'UDETA. Les résultats des tests de traction et de flexion trois points seront présentés ci-dessous.

- Tests de traction

Des tests de traction à 2 mm/min ont été réalisés sur les cinq polymères (greffés et non greffés) Les éprouvettes DIN 53504-S2 (longueur = 25 mm, largeur = 4 mm et épaisseur = 1,5 mm). Le Tableau 14 présente les résultats obtenus en terme de contrainte à la rupture σ_b et élongation à la rupture ε_b.

	Masse moléculaire (g/mol)	Greffage d'UDETA	σ_b (MPa)	ε_b (%)
PA12_5	**5 000**	**non**	**8,5**	**2,7**
PA12_5_g		**après polymérisation**	**14,5**	**4**
PA12_15	**15 000**	**non**	**30,5**	**150**
PA12_15_g		**après polymérisation**	**36,4**	**350**
PA12_15_g_p		**lors de la polymérisation**	**29**	**140**

Tableau 14 Caractéristiques des cinq PA 12 étudiés (masse et greffage d'UDETA) et propriétés à la rupture obtenues par des tests de traction à 2 mm/min pour les cinq

Parmi les données présentées dans ce tableau, la valeur la plus représentative, c'est-à-dire la moins sujette à de grandes variations d'une éprouvette à l'autre, est l'élongation à la rupture. Pour PA12_5, l'effet du greffage se traduit par une augmentation d'environ 50 %. Néanmoins, l'élongation à la rupture du polymère greffé PA12_5_g reste très inférieure à celle d'un polymère de masse *Mn* = 15 000 g/mol tel que PA12_15, PA12_15_g et PA12_15_g_p. En ce qui concerne ces trois polymères, nous avons fait l'observation suivante : le polymère non modifié PA12_15 et le polymère obtenu par polycondensation en

présence d'UDETA, PA12_15_g_p, se caractérisent par des résultats très dispersés : alors que la moitié des éprouvettes casse avant même d'atteindre le seuil de déformation plastique, l'autre moitié casse à des valeurs de déformation très importantes (de l'ordre de 300 %). En revanche, pour le PA12_15_g, obtenu par extrusion réactive en présence d'UDETA, tous les échantillons peuvent être étirés au-delà du seuil de déformation plastique et l'élongation à la rupture a une valeur moyenne de l'ordre de 350 %. Un comportement similaire est observé pour des tests à 10 mm/min. Clairement, la modification du PA12 par post-fonctionnalisation apporte une amélioration des propriétés mécaniques. Néanmoins, il est difficile au vu des résultats de raisonner en terme d' « augmentation virtuelle de masse moléculaire ».

- Flexion trois points

Des tests de flexion trois points ont été réalisés sur les PA12 non greffé et greffés de masse 15 000 g/mol à 30 °C. Les échantillons ont été préparés dans un four sous courant d'azote. Il s'agit de PA très fluides s'écoulant dans des moules sous leur propre poids. Les échantillons de forme parallélépipédique ont donc été obtenus ainsi simplement par moulage. Cette méthode permet d'avoir des échantillons sans contrainte résiduelle, ils peuvent donc tous être rigoureusement comparés entre eux. La Figure 105 représente les résultats obtenus. Le PA greffé PA12_15_g présente des propriétés mécaniques nettement améliorées par rapport au PA12 non greffé PA12_15, preuve d'un effet important des stickers dans des conditions de contraintes résiduelles similaires.

En ce qui concerne le PA12_15_p, obtenu par polycondensation en présence d'UDETA, nous constatons une fois de plus, une amélioration moins importante que lorsqu'UDETA est introduit par post-fonctionnalisation. Les raisons de cette différence ne sont pas claires mais on peut penser que UDETA a été plus dégradé lors du greffage se produisant pendant la polycondensation : dans ce cas, UDETA est resté 3h30 à 240 °C, alors qu'il n'y est resté que 2h30 dans le cas de la post-fonctionnalisation. Il a également été constaté que lorsque deux limiteurs de chaîne (ici UDETA et l'excès de diacide) sont utilisés lors d'une polymérisation, les produits obtenus n'ont pas de très bonnes propriétés mécaniques, ce qui est attribué au fait que des chaînes peuvent arrêter de croitre pour des longueurs de chaînes très courtes et ainsi fragiliser l'échantillon.

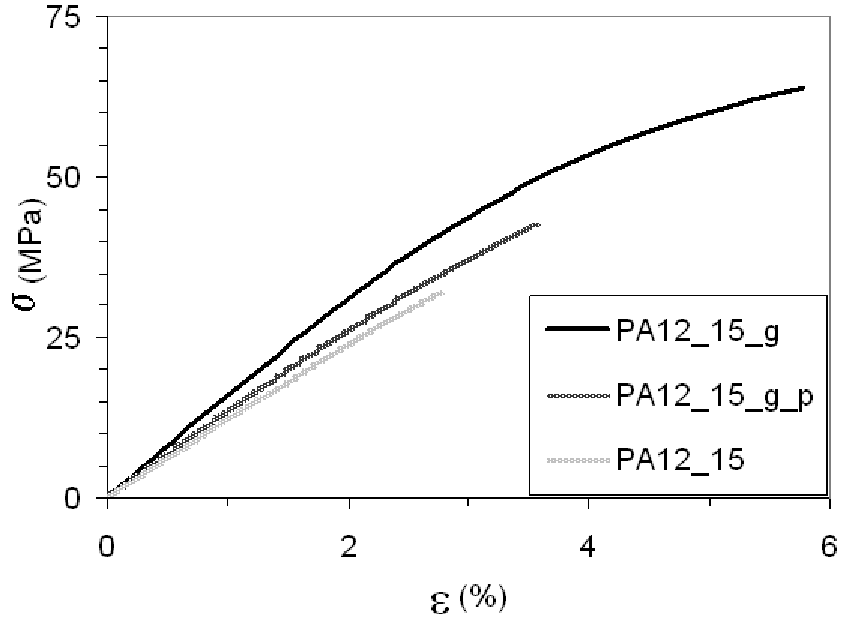


Figure 105 Courbes contraintes-déformations obtenues en flexion trois points à 30 °C pour PA12_15, PA12_15_g et PA12_15_g_p

Nous venons de présenter l'effet du greffage d'UDETA sur des polymères semi-cristallins. Nous allons à présent nous intéresser à un concept totalement différent : deux polymères immiscibles porteurs de stickers seront greffés pour essayer de créer des copolymères à blocs thermoréversibles. L'un de ces deux polymères sera un polymère semi-cristallin greffé UDETA (PA ou PE) et l'autre du PMMA greffé UDETA.

2. Mélanges hétérogènes de polymères modifiés par UDETA

Le greffage d'UDETA sur des polymères permet d'établir des liaisons physiques réversibles entre les chaînes. En mettant en interaction non plus un mais deux types de chaînes polymères de différentes natures, tous deux munis de stickers, on peut s'attendre à former des copolymères à blocs thermoréversibles. En utilisant deux polymères munis de stickers complémentaires en forte interaction, l'équipe de Zimmerman obtient un mélange homogène ([14], [15]). Si le sticker porté par les deux polymères est auto-complémentaire, cette association est moins évidente : les stickers peuvent aussi bien s'associer entre eux à l'intérieur d'une même phase, entre deux chaines de même nature, plutôt qu'à une interface, en unissant deux chaines de nature différente. Nous avons étudié ce dernier cas de mélanges de deux polymères comportant l'un et l'autre le même sticker auto-complémentaire. Deux types de mélanges ont été réalisés, PMMA greffé et PA greffé d'une part, et PMMA greffé et PE greffé d'autre part. Dans les deux cas, l'essentiel de notre intérêt se portera sur les propriétés de nano-structuration, qui seront étudiées par microscopie électronique à transmission.

2.1. Mélanges de poly(méthacrylate de méthyle) greffé UDETA et de polyamide greffé UDETA

Cette étude vise à comparer l'effet de liaisons supramoléculaires entre deux polymères différents, par rapport à un greffage chimique dans l'obtention de copolymères lors d'une étape d'extrusion réactive. Le cas du greffage chimique a été réalisé pour un système similaire, PMMA et PA, dans la thèse de M. Freluche ([16]). Les polyamides utilisés dans ce travail comportent une extrémité amine primaire susceptible de réagir avec un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique (identique au PMMA2 que nous avons utilisé) lors d'une étape d'extrusion réactive. L'étude morphologique met en évidence l'apport de nano-structures (lamelles, cylindres, structures bi-continues) comparables à ce qu'on observe dans les copolymères à blocs synthétisés par les méthodes classiques. Notre but est d'obtenir des matériaux structurés en faisant intervenir des liaisons

supramoléculaires entre ces deux polymères plutôt que des liaisons covalentes. Nous avons utilisé le même PMMA greffé UDETA, et des polyamides 11 greffés UDETA. Dans un premier temps, nous étudierons les mélanges réalisés à partir du PA 11 greffé de masse 2500 g/mol. Il sera appelé PA_I. Dans la seconde partie, nous présenterons des mélanges réalisés avec des PA de plus haute masse moléculaire greffés UDETA. Nous verrons alors l'effet de la masse du PA utilisé sur la morphologie du mélange. Dans tous les cas, les fractions volumiques de PA et PMMA utilisées sont respectivement de 20 % et 80 %, conditions qui ont été déterminés comme optimales ([16]) pour l'obtention d'une structure co-continue dans un tel système, lors d'un greffage chimique entre les chaînes.

2.1.1. Mélanges PMMA2 / PA_I

2.1.1.a. Mélanges par extrusion

Nous avons vu précédemment que pour le PA_I greffé (PA_I_g) la majorité des bouts de chaînes est constituée de stickers amidoéthyl-imidazolidone, mais certaines extrémités de chaînes sont des fonctions amines. Le même polymère non greffé (PA_I) est quasiment exclusivement terminé di-COOH. Une partie des chaînes de PA_I_g, mais pas de PA_I, peut donc réagir avec des anhydrides. Le PMMA2_g possède très peu de fonctions anhydrides résiduelles : pour limiter au maximum la quantité de fonctions anhydrides, les échantillons de PMMA2_g préalablement broyés ont été mis à tremper plusieurs jours dans de l'eau à 60 °C. Le produit a ensuite été séché à l'étuve sous vide à une température de 80 °C. Le produit ainsi obtenu est exempt d'eau et d'anhydride (analyse par IRTF). Afin de comparer l'effet de chaque polymère, greffé ou non, quatre mélanges ont été réalisés, ils sont présentés dans le Tableau 15. Chaque extrusion a été réalisée sous azote pendant 9 minutes, la température est fixée à 200 °C et la vitesse de rotation des vis à 60 RPM.

Nom du mélange	% PMMA2	% PMMA2_g	% PA_I	% PA_I_g
PMMA2 / PA_I	**80**		**20**	
PMMA2_g / PA_I		**80**	**20**	
PMMA2 / PA_I_g	**80**			**20**
PMMA2_g / PA_I_g		**80**		**20**

Tableau 15 Composition des quatre mélanges de PMMA2 et PA_I, non greffés ou greffés, réalisés

Lors du mélange en micro-extrudeuse, l'évolution du couple fournit des indications sur le greffage chimique entre les chaînes. La partie gauche de la Figure 106 montre l'évolution observée pour un mélange réactif ([16]) : le mélange PMMA2 / PA_nf est présumé non réactif (*nf* signifie non fonctionnel). PMMA / PA_f est un mélange réactif. Dans ce cas, les deux polymères sont introduits en même temps. Nous observons une augmentation importante du couple dans le cas où il y a réaction entre le PMMA et le PA. Dans notre cas, le PA est introduit après le PMMA, l'ajout de PA fluidifie le matériau, comme le montre la partie droite de la Figure 106 (temps $t = 0$). Dans les résultats présentés ici, on constate que l'ajout de PA greffé n'induit pas d'augmentation de la viscosité du mélange, ce qui est une première preuve que nous n'avons pas, ou peu, de greffage chimique entre les deux polymères.

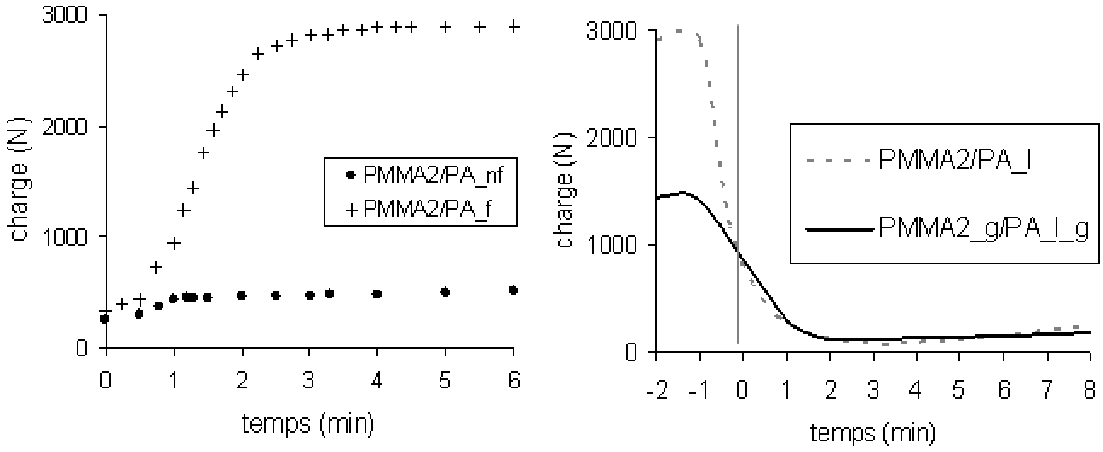


Figure 106 Evolution de la charge lors du mélange en micro-extrudeuse. A gauche, mélanges de M. Freluche, à droite, mélanges réalisés par la chimie supramoléculaire

2.1.1.b. Morphologie des mélanges

Tous les mélanges réalisés ont été observés en microscopie électronique à transmission (MET). La Figure 107 présente quatre de ces observations à la même échelle (coupes perpendiculaires au jonc d'extrusion). Les coupes sont marquées avec des solutions aqueuses d'alcool benzylique et d'acide phosphotungstique. L'acide phosphotungstique marque préférentiellement le polyamide, les zones noires correspondent donc au PA. Le

mélange formé à partir des deux polymères non greffés présente une phase dispersée constituée de nodules dont la taille est proche du micromètre. Le même mélange réalisé avec de PA greffé et de PMMA non greffé présente des textures très proches. Dans le cas où le PMMA est greffé et le PA non greffé, les particules de PA sont plus petites et plus nombreuses. Le PA greffé n'augmente pas ou peu son affinité avec le PMMA car le PMMA ne possède que des groupes accepteurs de liaisons hydrogène et aucun groupe donneur. En revanche, une fois que le PMMA porte UDETA, il peut établir des liaisons hydrogène multiples avec le PA, même si celui-ci est non greffé car le PA possède naturellement des groupes accepteurs et donneurs. La tension interfaciale baisse alors. La dimension des particules résulte d'un équilibre entre les forces visqueuses qui tendent à les déformer, et la tension interfaciale qui tend à stabiliser la taille de la gouttelette, à empêcher sa scission. Dans un mélange hétérogène, la dimension des gouttelettes varie linéairement avec la tension interfaciale : Taylor ([17], [18]) a établi la relation suivante liant le rayon *r* de la plus grosse particule existant dans un fluide sous déformation, la tension interfaciale α, la viscosité de la matrice η_m et de la phase dispersée η_d, et un paramètre *b* relié au taux de cisaillement :

$$r = 2\alpha \frac{(\eta_d + \eta_m)}{b\eta_m\left(\frac{19}{4}\eta_d + 4\eta_m\right)} \qquad (2)$$

L'abaissement de la tension interfaciale explique la diminution de la taille des nodules de polyamide observée.

Quand les deux polymères sont greffés UDETA, la morphologie change drastiquement : nous observons une co-continuité de phases (cf « PMMA2_g/PA_I_g » sur la Figure 107). Bien que présent à uniquement 20 %, le PA forme une phase continue. Deux photographies de cette morphologie avec un grossissement plus élevé sont présentées sur la Figure 108. Le PA est décomposé en des domaines d'environ 300 nm de diamètre et de très longs filaments (ou plans très fins) avec une épaisseur de l'ordre de 20 nm. Ces premiers nodules se trouvent à des jonctions de plans, certains plus petits (100 nm) sont placés le long des feuilles de PA.

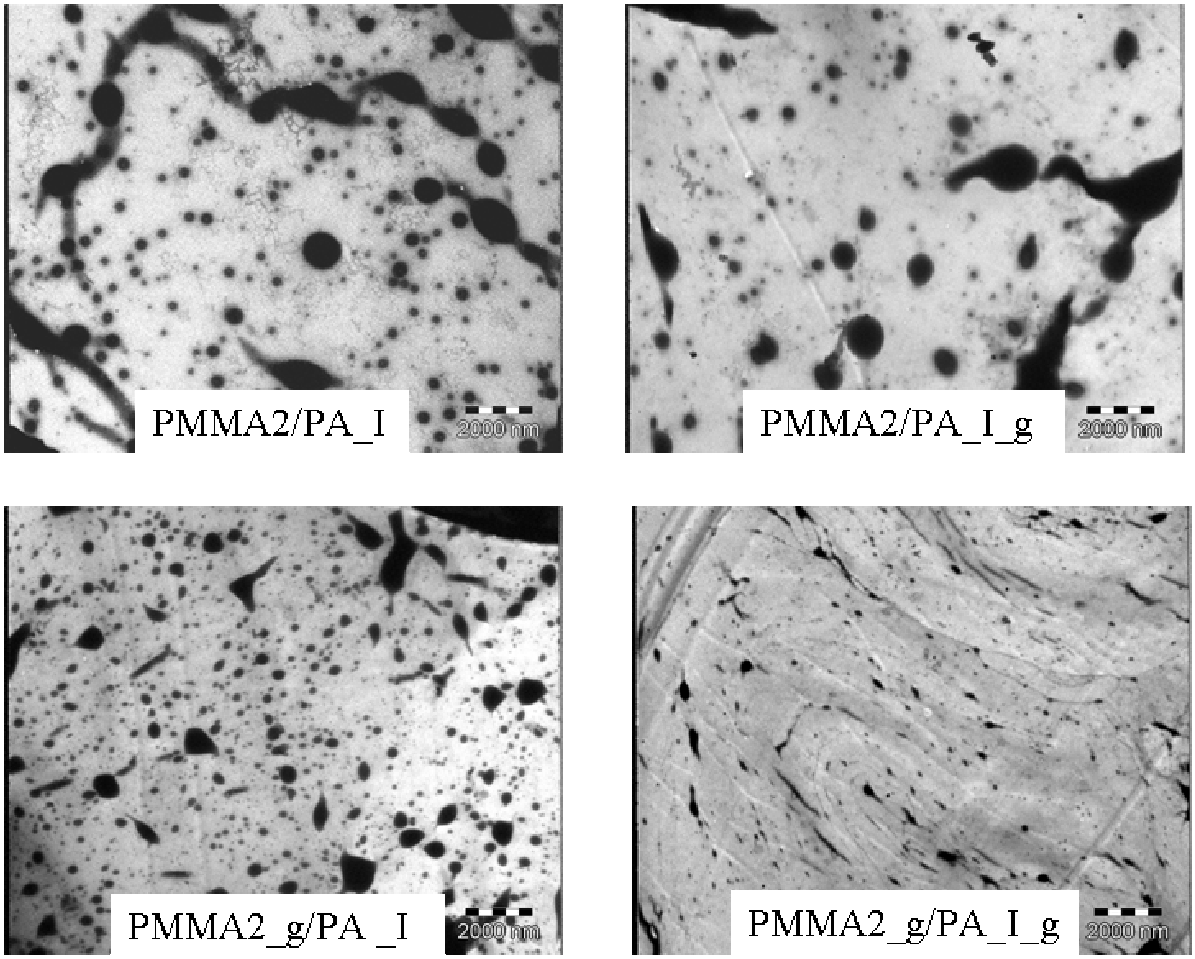


Figure 107 Observations au MET des quatre mélanges : PMMA non greffé et PA non greffé (« PMMA2/PA_I »), PMMA non greffé et PA greffé (« PMMA2/PA_I_g »), PMMA greffé et PA non greffé (« PMMA2_g/PA_I ») et enfin PMMA greffé et PA greffé (« PMMA2_g/PA_I_g »)

Il est toujours possible de suspecter un greffage chimique entre les amines du PA greffé UDETA et les anhydrides qui auraient pu se former lors de l'extrusion. Néanmoins, en plus de la preuve apportée par la constance du couple de mélange lors de l'extrusion, le fait que le mélange PMMA non greffé et PA greffé ne diffère pas du mélange PMMA non greffé et PA non greffé prouve que la réaction chimique n'a pas lieu ou alors qu'elle n'a aucun effet significatif sur la morphologie. Lors de travaux antérieurs ([16]), il n'était pas non plus observé de différence de morphologie lorsque du PA terminé amine était mélangé avec un PMMA contenant peu d'anhydrides.

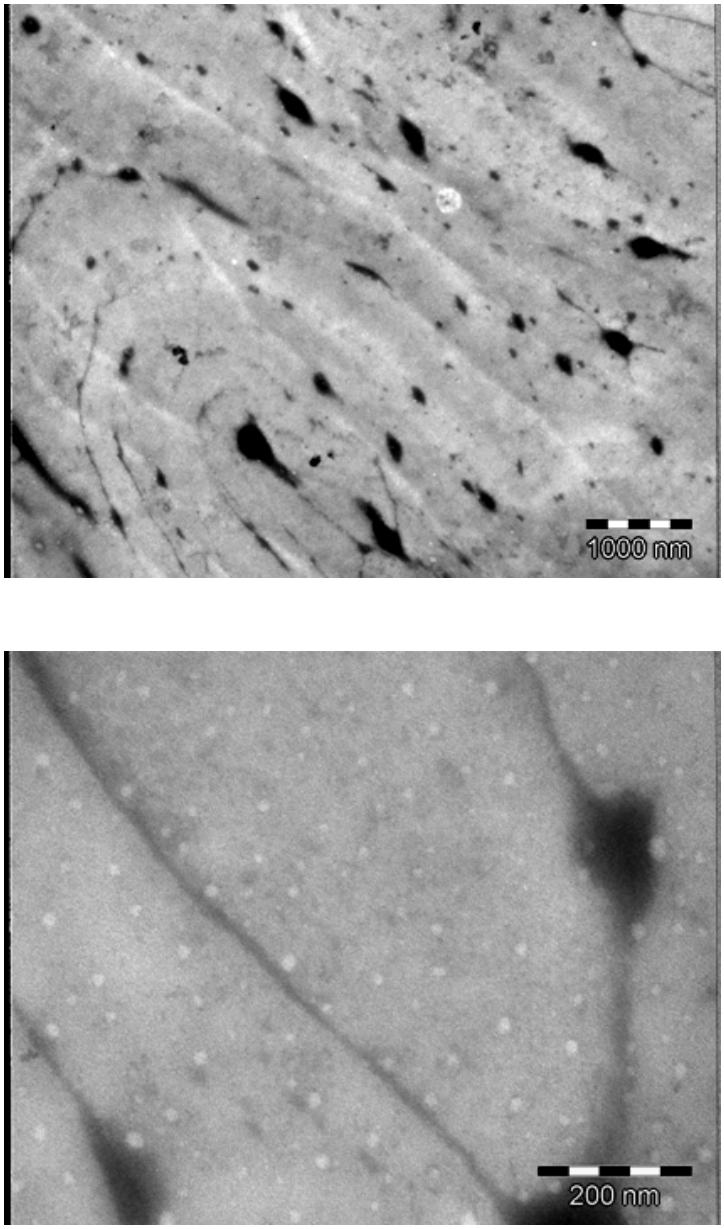


Figure 108 Mélange PMMA2_g / PA_I_g observé au MET à deux grossissements différents. De longs domaines continus noirs (PA) sont observés. Nous observons également des nodules de PA de quelques centaines de nanomètres le long des précédents feuillets, ou à la jonction de deux de ces feuillets.

Comme nous l'avons vu dans l'étude sur la cristallinité des PA 11, les stickers se trouvent hors de la structure cristalline. Leur structure étant différente de celle des chaînes de polyamides, ils ont tendance à être expulsés en limite des zones de polyamide, donc à l'interface avec le PMMA. De plus, l'épaisseur des plans de PA est quasiment identique à la longueur des chaines de polyamides, nous pouvons donc raisonnablement penser qu'ils sont

constitués de chaines de PA alignés dont les deux extrémités UDETA sont en contact avec le PMMA. Il a été vu précédemment que les chaînes de polyamide se placent statistiquement dans deux lamelles cristallines, ou alors deux fois dans la même lamelle. La présence de deux lamelles cristallines dans l'épaisseur d'un feuillet a été confirmée par des observations microscopiques. La Figure 109 schématise la coupe d'un de ces feuillets. Les liaisons hydrogène entre amides (représentées sur le schéma) aident à maintenir les chaînes de PA 11 parallèles entre elles. La distance moyenne entre deux plans de PA est d'environ 250 nm, nous en déduisons qu'environ 40 % du PA est sous forme de lamelles, les autres 60 % sont dans des nodules à l'intersection de feuilles, ou dans des nodules le long d'une d'entre elles.

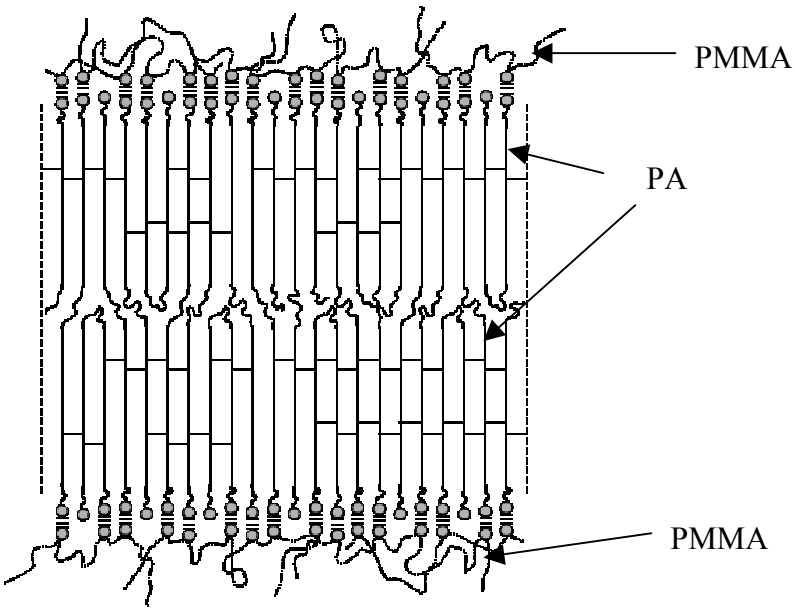


Figure 109 Représentation schématique d'une vue en coupe d'un feuillet de PA greffé dans une matrice de PMMA greffé, les cercles représentent les stickers.

- Morphologie après recuit

Les deux mélanges constitués respectivement des deux polymères non greffés, et des deux polymères greffés ont été recuits 24 heures à 200 °C sous vide. Le PMMA et le PA sont tous deux fondus à cette température. Le cisaillement présent dans l'extrudeuse ayant tendance à orienter la morphologie, le but des recuits est d'observer les mélanges dans un état plus proche de leur état d'équilibre. La Figure 110 montre deux photographies au MET

de ces mélanges. Le mélange basé sur les deux polymères non greffés montre qu'une coalescence des particules de polyamide a eu lieu, résultant en amas de plusieurs micromètres d'étendue, des sphérolites sont visibles. Le mélange basé sur les deux polymères greffés présente quant à lui une morphologie peu modifiée par rapport à celle qu'on observe en l'absence de recuit. Ce mélange est beaucoup plus stable que celui basé sur les deux polymères non greffés.

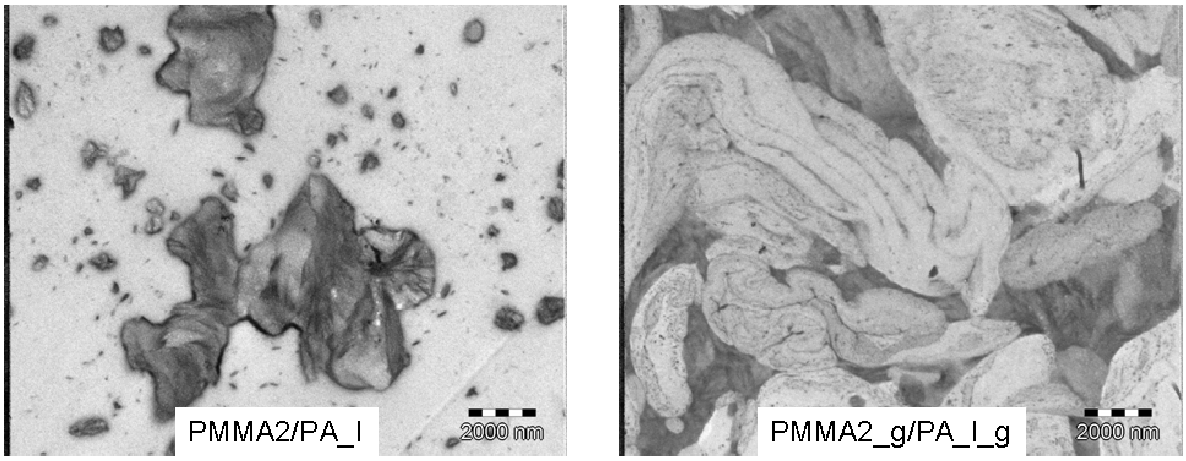


Figure 110 Observations au MET après recuit des mélanges PMMA2 / PA_I et PMMA2_g / PA_I_g

2.1.1.c. Modifications de propriétés

- Transparence

Le mélange constitué des deux polymères greffés présente une meilleure transparence que les autres mélanges, ce qui corrobore l'observation microscopique montrant des domaines très fins, inférieurs à la longueur d'onde de la lumière. Cette transparence est néanmoins limitée en raison des nodules de polyamide de 100 à 300 nm présents dans le mélange.

- Résistance aux solvants

Le PMMA est un polymère qui se dissout dans de nombreux solvants, contrairement aux polyamides. Lorsque le PMMA (non greffé ou greffé) constitue la matrice, le mélange PA + PMMA est soluble dans le chloroforme. Nous nous plaçons à des concentrations en

sticker auxquelles la présence d'UDETA ne rend pas le PMMA insoluble dans le chloroforme. Dans ces conditions, le mélange basé sur les deux polymères non greffés et les mélanges comportant un seul polymère modifié sont solubles dans le chloroforme. Par contre, le mélange PMMA2_g / PA_I_g ne se dissout pas : le PA étant également continu, il permet à l'échantillon de garder une certaine tenue.

Le mélange basé sur deux polymères greffés ne se dissolvant pas dans le chloroforme, nous avons utilisé des mélanges chloroforme / méthanol 90/10 pour extraire le PMMA et vérifier qu'il n'y a pas eu de réaction chimique entre les deux polymères. Ce mélange de polymère a été immergé 24 heures dans ce solvant, la partie liquide a ensuite été analysée en IRTF pour doser les produits extraits. Plus de 80 % du PMMA est extrait, la partie restante est soit inaccessible car piégée dans des domaines de PA, soit greffée à la phase co-continue de PA. Ce résultats tend à indiquer que les deux polymères ne sont pas chimiquement unis l'un à l'autre, ou alors de manière très marginale. Seulement 8 % du PA a été extrait.

- Cristallisation

Pour les trois premiers mélanges, c'est-à-dire pour les mélanges comportant au moins un polymère non greffé, le polyamide présente sur les thermogrammes DSC deux pics de cristallisation, l'un vers 150°C, caractéristique du PA 11. Le deuxième se situe vers 70°C. Un phénomène semblable a été observé dans les thèses de H. Pernot ([19]) et M. Freluche ([16]). Ce deuxième signal exothermique vers 70 °C a été attribué à une cristallisation des petits nodules de PA isolés dans la matrice. En effet, la vitrification du PMMA au dessous de 121 °C limite la mobilité des chaînes isolées dans les petits nodules de PA, rendant l'arrangement cristallin beaucoup plus difficile. Ce phénomène disparait lorsque la co-continuité est atteinte, le PA forme alors de longs domaines qui cristallisent avec le reste du PA à 150 °C ([16]). Le même phénomène a été observé ici pour le mélange PMMA2_g / PA_I_g.

2.1.2. Influence d'une augmentation de la masse du PA

Des PA 11 non greffés et greffés par réaction avec UDETA, de masse 5000, 10000 et 20000 g/mol (appelés respectivement PA_5, PA_10 et PA_20) ont été utilisés pour

étudier l'influence de la masse de ce polymère sur la morphologie de mélanges PMMA / PA (non greffés et greffés). Les taux de greffage atteints pour ces polyamides sont respectivement de 80 %, 67 % et 50 % par rapport aux nombres de fonctions réactives situées aux bouts des chaînes. Comme dans le cas précédent, pour chaque masse moléculaire, les quatre combinaisons de polymères non greffés et greffés ont été réalisées pour vérifier que les amines résiduelles n'influent pas sur la morphologie (comme les PA non greffés sont terminés di-COOH on peut suspecter qu'ils réagissent avec les fonctions amine). Nous ne présenterons ici que les mélanges comportant ou bien deux polymères non greffés, ou bien deux polymères greffés. Dans tous les cas, le couple varie peu lors de l'extrusion.

Pour les mélanges basés sur des PA de masse 5000 et 10000 g/mol, des observations microscopiques sont représentées sur la Figure 111. Nous constatons que pour les mélanges basés sur les polymères non greffés, l'augmentation de masse du polyamide n'a qu'un faible effet sur la taille des gouttelettes. Pour chaque masse, le greffage par réaction avec UDETA induit une diminution drastique de la taille des nodules. Pour le PA_5, les gouttelettes passent d'une taille d'environ 400 nm à des diamètres compris entre 20 et 100 nm.

Des tests de dissolution dans le chloroforme pour les mélanges PMMA + PA_5 ont montré une augmentation de la résistance chimique avec le greffage. Ces tests comparatifs n'ont pas pu être menés pour PA_10 et PA_20 car les mélanges de polymères non greffés ne sont pas solubles. Ceci est dû aux grands domaines de PA (observés en microscopie) qui assurent au mélange une certaine cohérence après dissolution du PMMA extractible par solvant. Pour les masses faibles (2500 g/mol), la faible viscosité du PA permet aux gouttelettes d'être facilement séparées en plusieurs entités par le cisaillement de la matrice, de fines dispersions de PA dans le PMMA sont obtenues. Les stickers abaissent ensuite suffisamment la tension interfaciale pour permettre d'atteindre la co-continuité. Quand la viscosité du PA augmente, la rupture des gouttelettes par le PMMA devient plus difficile. De plus, le nombre de stickers diminue lorsque la longueur des chaînes augmente (au maximum 2 stickers par chaîne), l'abaissement de tension interfaciale, plus modeste, ne peut plus compenser l'augmentation de viscosité. Pour les masses de 5000 et 10000 g/mol, les mélanges basés sur les polymères non greffés présentent une morphologie grossière. Le greffage ne permet pas d'obtenir une co-continuité mais est suffisant pour permettre d'affiner la morphologie de manière spectaculaire.

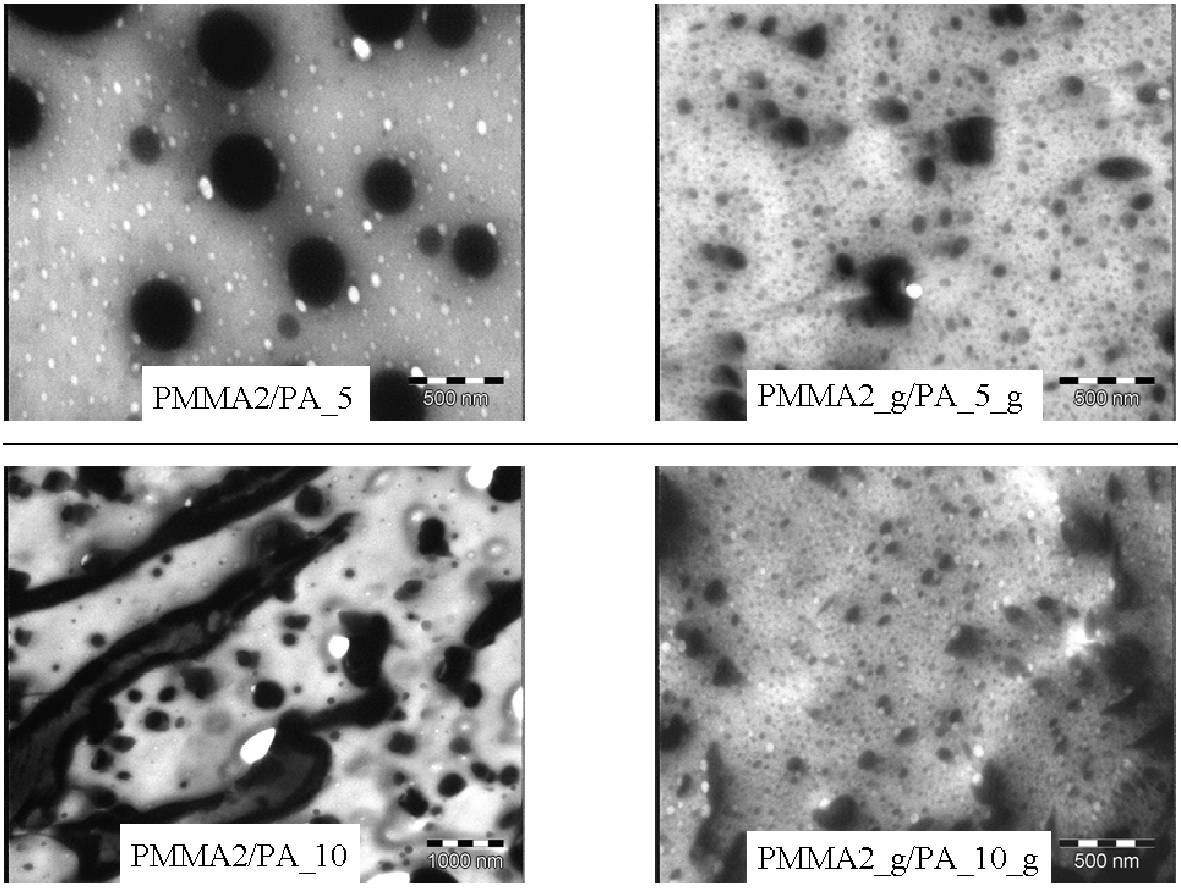


Figure 111 Observations au MET des mélanges de PMMA avec des PA 11 de masse 5000 et 10000 g/mol (non greffés et greffés)

2.2. Mélanges de polyéthylène greffés UDETA et de poly(méthacrylate de méthyle) greffés UDETA

Nous avons également étudié l'influence du greffage par réaction avec UDETA sur des mélanges de polyéthylène et de poly(méthacrylate de méthyle). Ces deux polymères ont été choisis car ils ne possèdent pas de fonctions permettant d'établir des liaisons chimiques entre eux. Le problème qui aurait pu être rencontré dans les mélanges précédemment étudiés avec la présence d'amines et d'acides, n'est pas présent ici. Le PE utilisé est de nouveau le Lotader 3210. Deux PMMA ont été utilisés : le PMMA3, de masse moléculaire *Mn* = 10800 g/mol, relativement fluide et plus facilement dispersable dans une matrice de PE, et le PMMA2, de masse moléculaire *Mn* = 36500 g/mol, quand nous voulions de bonnes

propriétés d'une matrice PMMA. Aux deux cas précédents, à savoir une matrice composée de PE (80 %), et un PMMA en phase continue (80 % de PMMA2), s'ajoute un dernier cas de figure : nous nous plaçons à proximité du point d'inversion de phases en utilisant un mélange comportant 40 % de PE et 60 % de PMMA3.

2.2.1. Dispersion de PMMA dans le PE

- Transparence

Le PMMA3 a été dispersé dans le PE, à un taux de 20 %, à l'aide d'une micro-extrudeuse. Le but recherché était d'obtenir un PE ayant un module d'Young plus élevé, tout en gardant des déformations ultimes élevées. Ce mélange a été comparé à un mélange similaire mais préparé à partir des deux polymères greffés. Les joncs obtenus en sortie d'extrudeuse présentent un aspect très différent : le mélange de polymères non greffés est blanc et opaque, alors que celui contenant les polymères greffés est transparent (Figure 112).

Les indices de réfraction du PMMA et du PE non greffés et greffés ont été mesurés afin d'étudier si la transparence est due à un rapprochement des indices. Le Lotader 3210 et le PMMA3 ont respectivement des indices de 1,525 et 1,495, pour les mêmes polymères modifiés par réaction avec UDETA, les indices passent à 1,527 et 1,497. La modification d'indices apportée par UDETA est négligeable. La transparence n'est donc pas due à un accord d'indices.

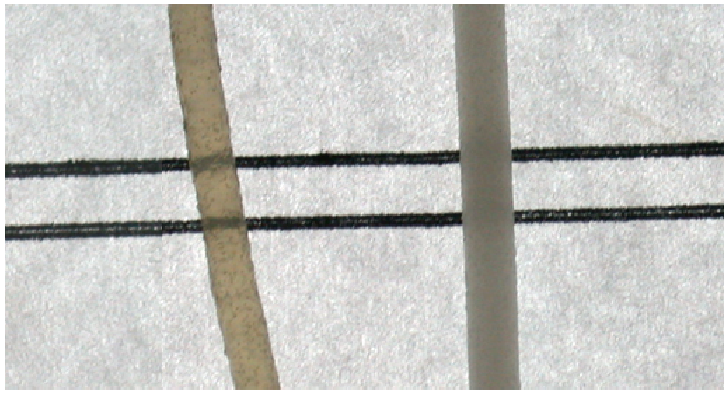


Figure 112 Joncs d'extrusion du mélange PE_g / PMMA3_g 80/20 (vue de gauche) et PE / PMMA3 80/20 (vue de droite)

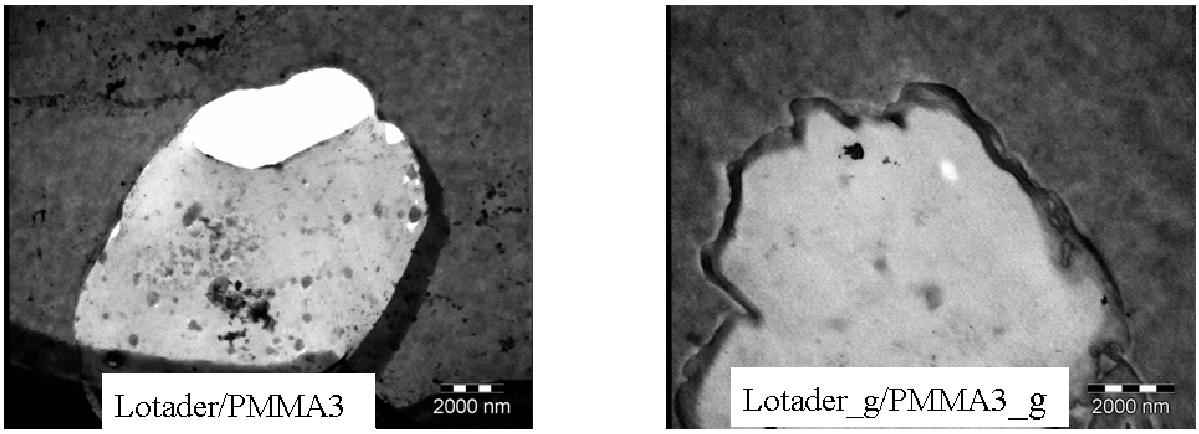


Figure 113 Photographies de mélanges PE / PMMA3 80/20 et PE_g / PMMA3_g 80/20 (MET)

Pour comprendre l'origine de la transparence, les mélanges ont été observés par microscopie électronique en transmission (MET). Dans les deux cas, la morphologie est assez grossière avec des particules de l'ordre de 5 µm (Figure 113). La transparence n'est donc pas due à une plus fine dispersion. En revanche, la morphologie de l'interface est très différente : pour le mélange de polymères non modifiés l'interface est très fine, l'adhésion entre phases est si faible que la coupe au microtome décolle les nodules de PMMA (ceci est visible sur la figure ci-dessus). Pour le mélange de polymères greffés, ce décollement n'a jamais été rencontré, nous constatons au contraire que l'interface est large, avec un gradient de composition en PE et PMMA, et donc un gradient d'indices de réfraction sur environ 500

nm. La différence de morphologie comparativement aux mélanges PMMA / PA est en partie due à la différence d'affinité entre les polymères des mélanges. Dans le système étudié ici, les morphologies obtenues avec les mélanges de polymères non greffés sont beaucoup plus grossières que dans le mélange PMMA / PA étudié précédemment, le PMMA et le PE ont naturellement moins d'affinité entre eux que le PA et le PMMA. D'autre part, la courte longueur des chaines de PA et la position d'UDETA en bouts de chaines favorise la formation de feuillets de ce polymère. Le placement d'UDETA le long des chaînes a moins tendance à rejeter les groupes associatifs aux interfaces.

- Cohésion aux interfaces

Des tests de traction ont été réalisés sur les deux mélanges afin d'observer l'influence d'UDETA sur les propriétés mécaniques. La Figure 114 montre que la présence de stickers sur les deux polymères constituant le mélange se traduit par un accroissement de 2,5 fois de l'allongement à la rupture, et par une contrainte au seuil de déformation plastique également augmentée.

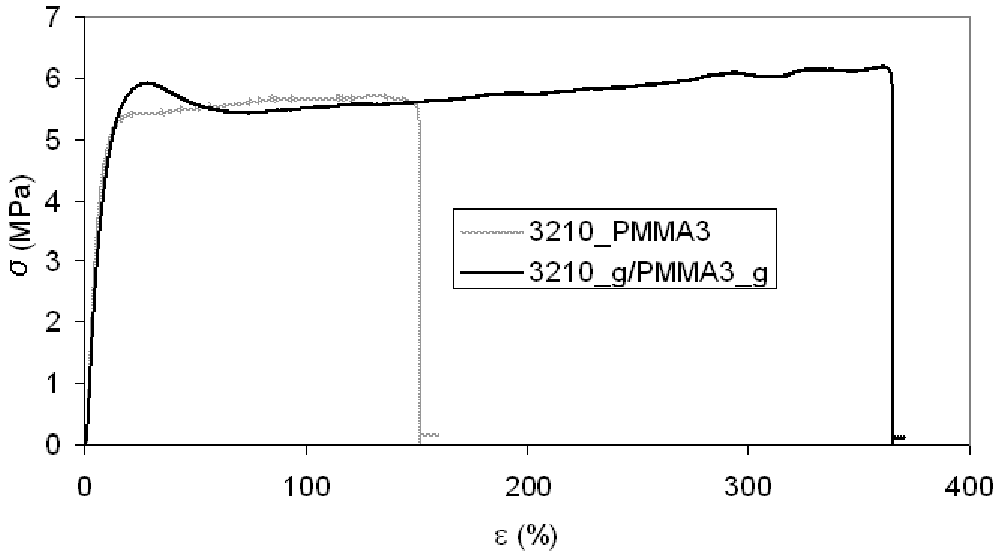


Figure 114 Tests en traction à 10 mm/min sur des mélanges PE / PMMA3 80/20 et PE_g / PMMA3_g 80/20

Des différences d'aspect ont été observées lors des tests de traction, certains (représentés sur la Figure 115) ont été arrêtés à des allongements de 25 % et 70 %. Le mélange contenant les polymères greffés commence à blanchir à des déformations beaucoup plus importantes : à 25 % d'élongation, l'aspect n'est pas altéré alors que le mélange de polymères non greffés est, aux mêmes déformations, sujet à un important blanchissement. A 70 % de déformation, les deux échantillons ont blanchi mais à des degrés très différents. Ces échantillons ont été observés en microscopie optique pour comprendre l'origine de cette différence d'aspect. La Figure 116 montre l'aspect des échantillons après une déformation de 25 % : pour le mélange de polymères greffés, rien n'est observé, de très gros nodules de PMMA sont visibles. Pour le mélange de polymères non greffés, des nodules de dimension similaire sont observés, mais de nombreux décollements aux interfaces sont observés. Ce phénomène est amplifié à 70 %, quasiment tous les nodules sont décollés de la matrice, et les cavités ainsi formées se propagent dans le sens perpendiculaire à l'étirement. Pour le mélange 3210_g / PMMA3_g, des cavitations sont apparues à 70 % mais elles restent confinées autour des nodules. Ces derniers résultats ont confirmé les observations faites en microscopie électronique en transmission, à savoir que le greffage renforce les interfaces, l'ajout d'UDETA équivaut à l'ajout d'un copolymère compatibilisant les deux polymères du mélange.

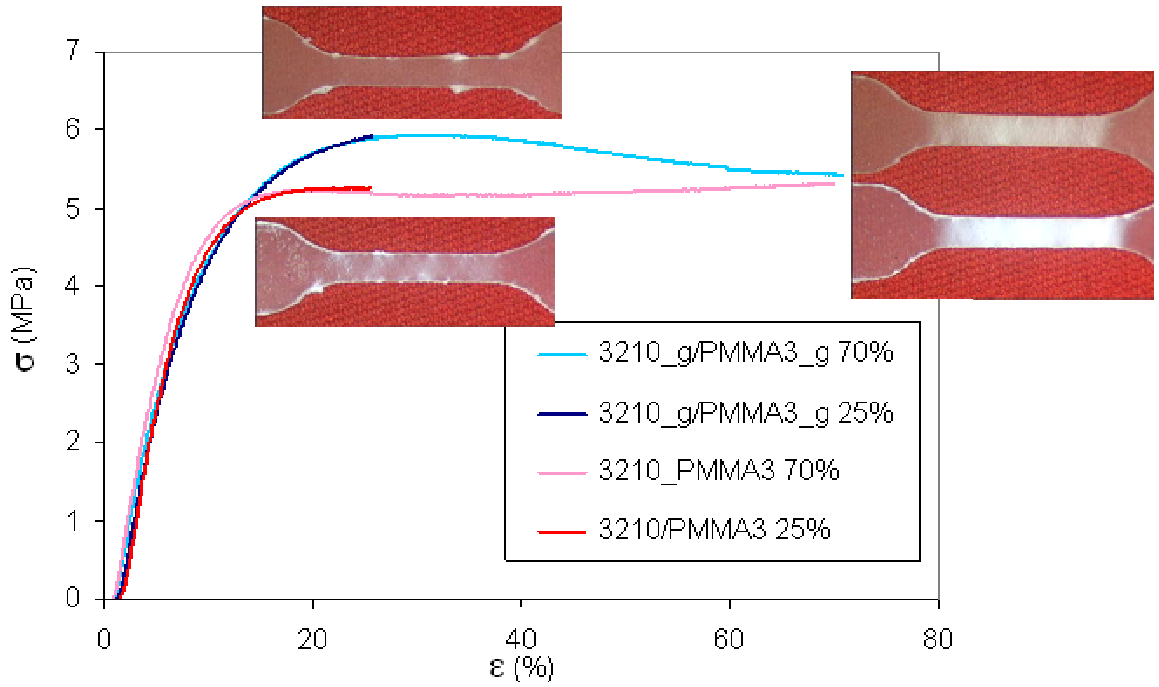


Figure 115 Aspect des éprouvettes de traction PE / PMMA3 80/20 et PE_g / PMMA3_g 80/20 à différents taux d'élongation. Nous voyons que le mélange de polymères non greffés blanchit plus et plus rapidement que le mélange de polymères greffés.

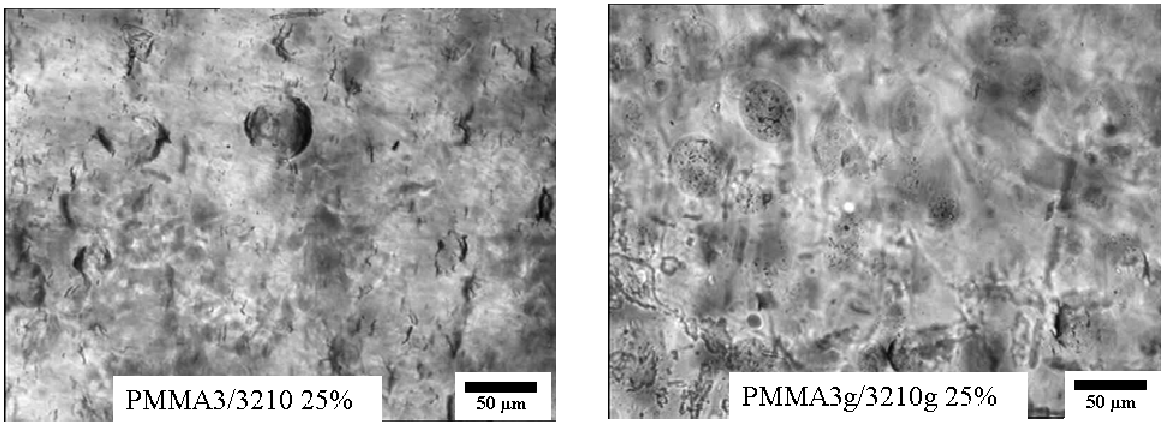


Figure 116 Observations microscopiques des éprouvettes de traction des mélanges PE / PMMA3 80/20 et PE_g / PMMA3_g 80/20 après une déformation de 25 %. Nous voyons des décollements aux interfaces dans le mélange de polymères non greffés, alors qu'aucun décollement n'est visible dans le mélange de polymères greffés ?

2.2.2. Dispersion de PE dans le PMMA

Après avoir étudié des mélanges PE / PMMA en matrice PE, nous sommes passés à des compositions auxquelles la matrice est le PMMA. Pour ce faire, le PE a été introduit dans une matrice de PMMA2 à hauteur de 20 % afin d'étudier l'utilisation du PE comme modifiant choc, pour dissiper les contraintes. Ces additifs induisent généralement une baisse du module et une augmentation de l'élongation à la rupture. Des tests de traction ont été faits sur les quatre combinaisons de mélanges que l'on peut obtenir avec les deux polymères non greffés et greffés. La Figure 117 présente les modules d'Young et contraintes à la rupture pour ces mélanges. L'élongation ultime dans les quatre mélanges connait la même évolution que la contrainte à la rupture. Le greffage d'UDETA sur le seul polyéthylène fonctionnalisé anhydride se traduit par une amélioration des propriétés par rapport au cas où seul le PMMA2 est greffé. Ceci peut s'expliquer par le fait que les propriétés mécaniques de PMMA2 sont peu modifiées par UDETA, en tout cas beaucoup moins que pour le PE, où la dynamique des chaînes à la température d'étude est très affectée par les stickers. Il se peut que les stickers aient aussi une certaine interaction avec les acides de PMMA2. Le mélange des deux polymères greffés est, du point de vue des propriétés mécaniques, nettement supérieur à tous les autres mélanges.

Dans tous les cas, le module est augmenté de manière moins importante que ne l'est la contrainte ultime. Le module est essentiellement dirigé par la matrice de PMMA, qui est peu affectée par le greffage. Par contre la contrainte à la rupture dépend fortement de la phase molle, qui permet de dissiper les contraintes ([20]). Les stickers augmentant l'adhésion entre les phases, ils permettent une meilleure distribution des contraintes au sein du mélange, ce qui explique les propriétés améliorées dans le cas du mélange basé sur les deux polymères greffés.

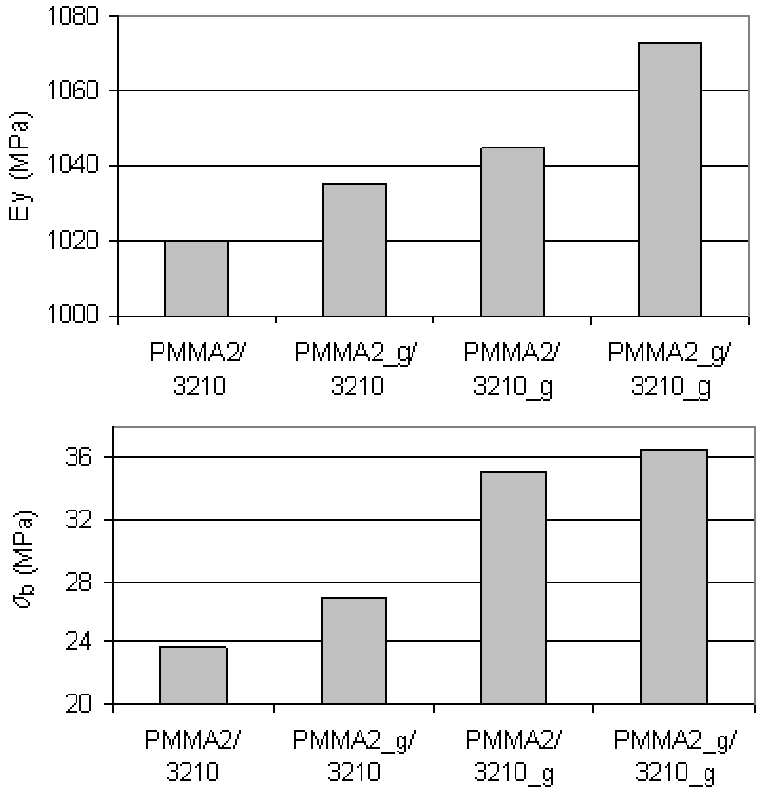


Figure 117 Modules d'Young et contraintes à la rupture pour les mélanges contenant le PMMA2 et le Lotader 3210 en rapport 80/20, mesurés lors de tests de traction à 2 mm/min à 23 °C

Bien que le module de PMMA2 seul soit très supérieur (de l'ordre de 1400 MPa) à celui de tous les mélanges, l'allongement à la rupture est plus élevé de 25 % pour le mélange PMMA2_g / 3210_g que pour PMMA2. L'effet du polyéthylène fonctionnalisé anhydride dans le mélange est typiquement celui d'un agent de renforcement choc dans un polymère vitreux : l'allongement à la rupture est augmenté mais le modulé abaissé.

Des observations à l'œil nu ont révélé des craquelures sur les échantillons après traction beaucoup plus nombreuses pour le mélange de polymères non greffés que pour le mélange de polymères greffés, et ce en dépit d'une déformation ultime beaucoup plus faible du premier mélange. La microscopie optique a permis de voir que ces premières craquelures font le tour des gouttelettes de PE, preuve d'une mauvaise adhésion entre phases, alors que ces craquelures ne sont pas observées pour le mélange de polymères greffés, la contrainte semble bien avoir été dissipée par la phase molle. Une bonne adhésion entre la matrice et les gouttelettes est nécessaire à cette dissipation par la phase dispersée.

2.2.3. Mélange de PE et PMMA au voisinage du point d'inversion de phases

Dans les mélanges de polymères, la phase la plus visqueuse a tendance à être la phase dispersée. Une relation simple reliant la composition où l'inversion de phases se produit (ϕ_1 et ϕ_2 étant la fraction volumique des deux phases) et la viscosité des deux composants (η_1 et η_2) a été développée par Jordhamo *et al.* ([21]) :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2}\frac{\phi_1}{\phi_2} \cong 1 \qquad (3)$$

Cette relation n'est strictement valide que lorsque les deux viscosités sont très proches, elle illustre néanmoins bien le phénomène. Le PMMA3 étant plus visqueux que le PE, nous nous sommes placés à un taux de 40 % de PE et 60 % de PMMA, le mélange non greffé devrait donc avoir une matrice de PMMA, mais nous devrions être assez proches du point d'inversion de phases. Nous avons vu que le greffage par réaction avec UDETA sur des polymères augmente la viscosité proportionnellement au taux de greffage. Le PMMA3 étant greffé à plus haut taux que le PE, la viscosité de ce premier augmente de manière plus importante que celle de ce dernier. L'augmentation du rapport des viscosités pourrait alors permettre une inversion de phases.

Une première observation après extrusion révèle une plus grande transparence de l'échantillon du mélange de polymères greffés, la Figure 118 montre une photographie de ces mélanges pressés à 400 µm d'épaisseur.

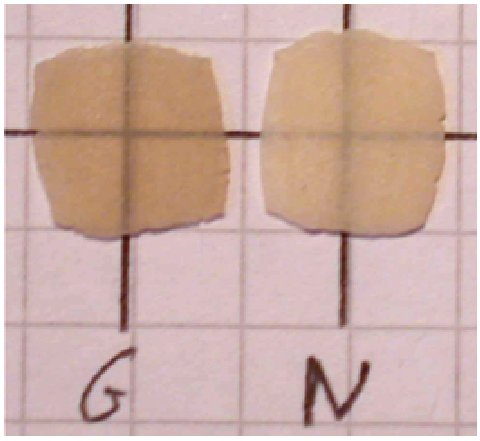


Figure 118 Photographie de joncs pressés à 400 µm de PMMA3 / 3210 60/40 (« N ») et PMMA3_g / 3210_g 60/40 (« G »)

Des observations en microscopie montrent une plus fine morphologie pour le mélange de polymères greffés. L'autre différence observée est le passage d'une phase continue de PMMA à une co-continuité apparente de phases : et le PE, et le PMMA paraissent en partie continus.

Le modèle de Kerner ([22]) permet de prédire le module d'un mélange de polymères en se basant sur celui de chaque constituant et de leur fraction volumique. L'expression du module du mélange E_m est la suivante :

$$E_m = E_c \gamma \frac{((1-\phi)E_c + \beta(\alpha+\phi)E_d)}{((1+\alpha\phi)E_c + \alpha\beta(1-\phi)E_d)} \quad (4)$$

Avec E_c et E_d, les modules de la phase continue et de la phase dispersée, ϕ la fraction volumique de la phase dispersée, $\alpha = 2(4-5\nu_c)/(7-5\nu_c)$, $\beta = (1+\nu_c)/(1+\nu_d)$ et $\gamma = (1+\nu_m)/(1+\nu_c)$, où ν_m, ν_d et ν_c sont les coefficients de Poisson du mélange, de la phase dispersée et de la phase continue.

Le modèle de Kerner a été utilisé à partir des modules mesurés en DMA pour les produits avant mélange. Pour chaque mélange, un calcul a été fait en supposant une matrice de PMMA puis en supposant une matrice de PE. Les différents résultats ont été comparés aux modules mesurés des mélanges. Ces courbes sont représentées sur la Figure 119. Pour

le mélange de polymères non greffés, où nous savons que le PMMA est continu, le modèle de Kerner donne une très bonne estimation du module. Pour le mélange de polymères greffés, aucun des deux composants ne semble être l'unique matrice, l'hypothèse de co-continuité semble confirmée.

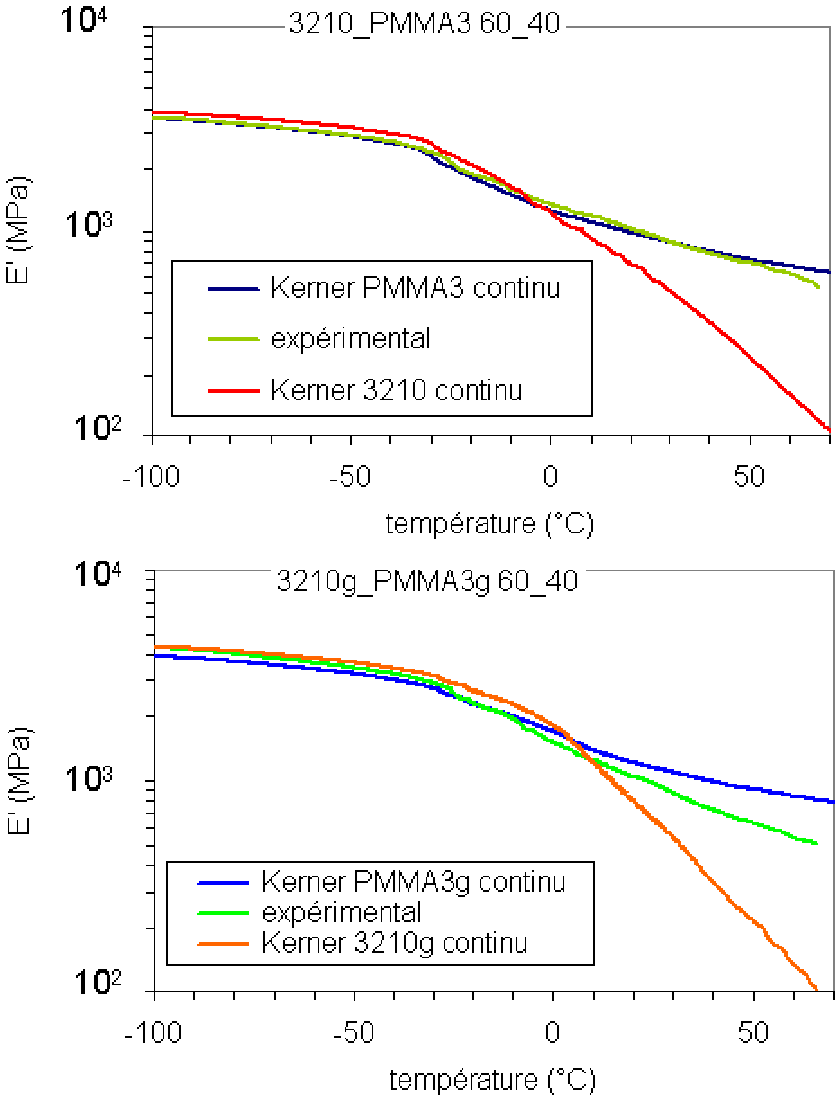


Figure 119 Comparaison entre les modules expérimentaux et estimés par le modèle de Kerner, pour les deux mélanges de PMMA et PE (non greffés ou greffés) 60/40

3. Greffage d'UDETA sur un copolymère à blocs

Suivant le même principe que précédemment, UDETA a été greffé sur un copolymère à blocs poly(méthacrylate de méthyle)-poly(acrylate de butyle)-poly(méthacrylate de méthyle), appelé MaM-ABu-MaM. Les deux blocs MaM situés aux extrémités ont le même poids moléculaire. Le bloc ABu représente 37 % en masse. Le bloc appelé MaM est en réalité lui-même un copolymère statistique de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique, suivant le même principe que le P(MMA-*co*-MAA). Il est possible de créer des fonctions anhydrides en chauffant sous vide le polymère (ou lors d'un passage en extrusion). Nous avons voulu étudier le comportement d'UDETA face à un tel système, à la fois nano-structuré et réactif.

3.1. Efficacité du greffage

Le copolymère MaM-ABu-MaM préalablement traité de façon à obtenir des fonctions anhydrides a été mélangé à 200 °C en extrudeuse avec UDETA à raison de 4,5 % en masse. Une première mise en évidence du greffage est fournie par l'augmentation du couple de mélange lors de l'extrusion : après ajout d'UDETA, la charge passe de 2300 N à 3000 N en quelques minutes.

Il a été vu précédemment que le greffage d'UDETA sur des PMMA de faible masse augmente la température de transition vitreuse. Dans ce copolymère, la *Mn* des blocs de PMMA étant de 22 000 g/mol, bien inférieure à la masse à laquelle la $Tg\infty$ est atteinte, nous sommes dans des conditions où la *Tg* devrait être modifiée. Nous observons en effet une augmentation de 4 °C de cette température de transition.

Des mesures en IRTF ont permis de quantifier la quantité d'imidazolidone présente dans le mélange (caractéristique de l'UDETA libre et greffé) ainsi que le nombre de fonctions amides formées, ces deux valeurs étant très proches, nous concluons que la quasi-totalité d'UDETA a bien réagi avec les anhydrides. Toutes ces observations permettent de conclure que le greffage d'UDETA sur ce copolymère est très rapide et total. Les molécules

d'UDETA étant polaires, elles se dissolvent préférentiellement dans la phase PMMA et s'y greffent au contact des fonctions anhydrides.

3.2. Modification morphologique de MaM-ABu-MaM

Des observations d'échantillons de MaM-ABu-MaM greffés et non greffés ont été réalisées en microscopie électronique en transmission. Des photographies prises sont présentées sur la Figure 120. La morphologie étant très fine, elle est difficile à observer. Nous pouvons néanmoins constater des différences : la morphologie est plus fine pour le polymère greffé (les zones noires correspondent aux blocs PMMA : l'acide phosphotungstique, utilisé pour accentuer le contraste entre les phases en microscopie électronique à transmission, marque préférentiellement ce groupe).

Les copolymères non greffé et greffé semblent tous deux présenter une co-continuité de phases. En revanche, la structure du copolymère greffé semble moins ordonnée, la phase claire (PABU) est moins continue, la matrice est essentiellement constituée de PMMA.

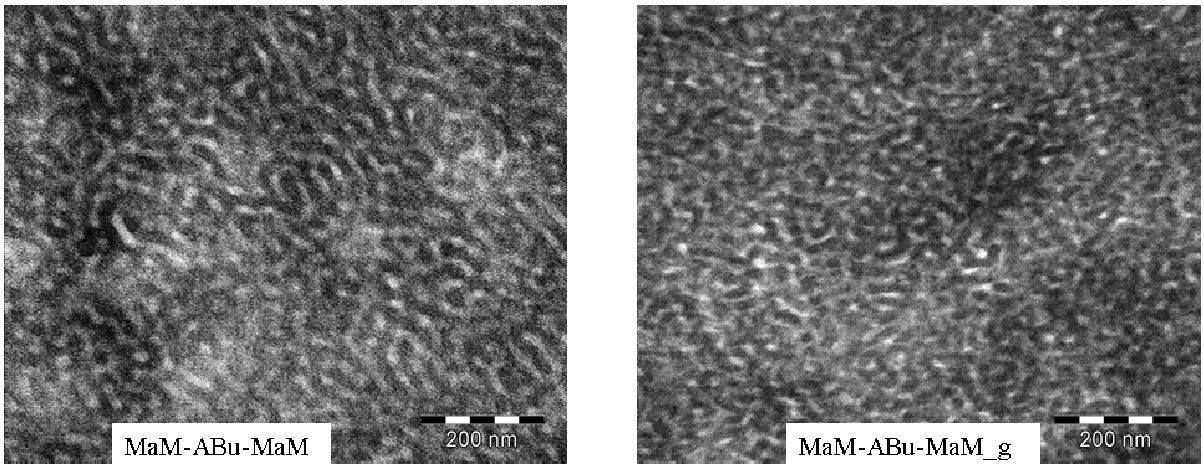


Figure 120 Observations au MET de MaM-ABu-MaM avant et après greffage

3.3. Modification des propriétés mécaniques de MaM-ABu-MaM

Des tests de traction (Figure 121) ont été effectués sur les copolymères non greffé et greffé. La contrainte à la rupture est supérieure d'environ 33 % pour le MaM-ABu-MaM

non greffé par rapport au MaM-ABu-MaM greffé. L'allongement maximal est encore plus réduit consécutivement au greffage : il passe de 56 % à 24 % d'élongation. Ces résultats sont en accord avec les observations morphologiques effectuées : la partie PMMA ayant tendance à devenir la phase continue après greffage, le matériau peut moins se déformer et casse à de plus faibles déformations.

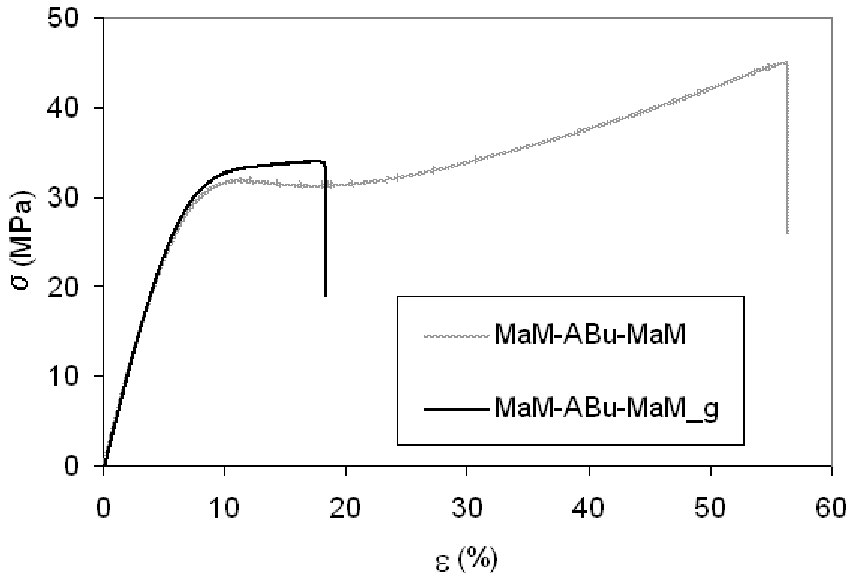


Figure 121 Courbes de traction pour un MaM-ABu-MaM avant et après greffage par UDETA

3.4. Modification de la rhéologie

La rhéologie des copolymères MaM-ABu-MaM greffé et non greffé est présentée sur la Figure 122. Les deux polymères ont le même comportement viscoélastique aux hautes fréquences, mais des comportements très différents lorsque la fréquence diminue. Pour le copolymère non greffé, lorsque la fréquence diminue les modules élastique *G*' et visqueux *G*'' se rapprochent, se superposent (en dessous de 0,05 rad/s à 220°C) et semblent tendre vers un régime terminal suivant une loi de puissance proche de $G' \sim G'' \sim \omega^{0.5}$. Ceci n'est pas observé pour le copolymère greffé dans la gamme de fréquences étudiée. Le temps de relaxation des chaînes est considérablement augmenté par le greffage. Les mesures obtenues peuvent faire penser à un comportement de type élastomère. L'absence de réticulation chimique est néanmoins prouvée par le fait que ce matériau peut être mis en forme, dissous,

et que l'augmentation de couple lors de l'extrusion est modérée. Ce comportement est caractéristique des polymères porteurs de groupes associatifs où les stickers s'associent en agrégats ([23]). Les temps de vie de ces amas sont extrêmement longs, ce qui se traduit par des temps de relaxation très élevés. Cet assemblage de stickers n'est pas observé sur les homopolymères, ou copolymères statistiques, greffés par réaction avec UDETA. Le confinement des stickers dans la zone PMMA, hors des zones interfaciales, favorise probablement la formation de tels amas.

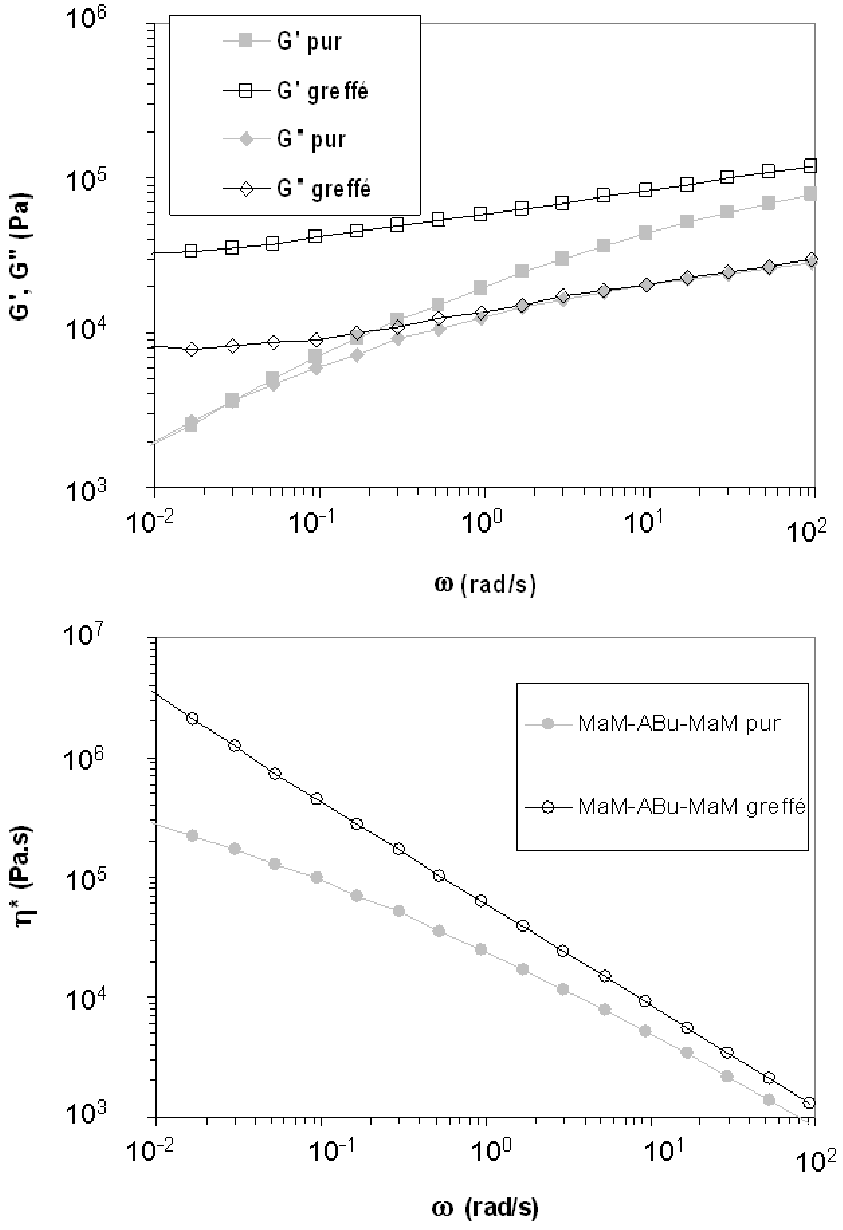


Figure 122 Comportement viscoélastique de MaM-ABu-MaM non greffé et greffé à 220 °C

4. Conclusion

Cette étude a permis d'étudier l'influence du greffage par réaction avec UDETA sur des matériaux structurés. Concernant les polymères cristallins greffés en bout de chaînes, la présence de stickers amidoéthyl-imidazolidones confère au matériau des propriétés mécaniques et des structures cristallines similaires à celles de polymères de masse beaucoup plus élevée. Pour les polymères cristallins comportant des stickers répartis le long des chaînes, l'effet des stickers peut être rapporté à une modification du coefficient de friction des chaînes. Cet effet est néanmoins moindre que celui joué par la présence de domaines cristallins, qui assurent une cohésion très importante du matériau.

L'effet du greffage par réaction avec UDETA a aussi été étudié de manière originale sur des mélanges de polymères. Dans le cas où les deux polymères portent des stickers, ceux-ci permettent de lier les chaînes entre elles, un pseudo-copolymère à blocs est ainsi créé. Les morphologies obtenues sont beaucoup plus fines (pour les mélanges PMMA et PA, les tailles de nodules sont divisées par un facteur supérieur à 5) et l'adhésion entre les phases est améliorée.

Le greffage d'UDETA sur un copolymère à blocs a été brièvement étudié. Il a été prouvé que ce greffage s'effectue facilement avec un bon rendement grâce à la présence de fonctions anhydrides, la morphologie et la rhéologie sont modifiées par le greffage.

5. Références

[1] Kohan M. I. *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Publishers : Munich, 1995

[2] Jolly L. *thèse de l'Université de Metz*, Metz, **2000**

[3] Slichter W. P. *Journal of Polymer Science*, **1959**, *36*, 259-266

[4] Dosiere M. ; Point J. J. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **1984**, *22*, 1383-1398

[5] Autran J. P. *thèse de University of Massachusetts*, 1990

[6] Sasaki T. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters*, **1965**, *3*, 557-

[7] Yu H. H. *Materials Chemistry and Physics*, **1998**, *56*, 289-293

[8] Wu S. L. ; Scheinbeim J. I. ; Newman B. A. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **1996**, *34*, 3035-3053

[9] Arkema *Fiche Technique Lotader Ethylene Acrylate Based Terpolymers*, 2007

[10] Schultz J. *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall : Engelewood Cliffs, New Jersey, 1974

[11] Nielsen L. E. *Mechanical Properties of Polymers*, Reinhlod Publishing Corporation : London, 1962

[12] Brandrup J. ; Immergut E. H. *Polymer Handbook 3rd Edition*, John Wiley & Sons : New York, 1989

[13] Wood L. A. ; Bekkedahl N. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **1946**, *36*, 489-510

[14] Park T. ; Zimmerman S. C. ; Nakashima S. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 6520-6521

[15] Park T. ; Zimmerman S. C. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11582-11590

[16] Freluche M. *thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **2005**

[17] Taylor G. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1932**, *138*, 41-48

[18] Taylor G. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1934**, *146*, 501-523

[19] Pernot H. *thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **2003**

[20] Jouenne S. *thèse de l'Université Pierre et Marie Curie*, Paris, **2005**

[21] Jordhamo G. M. ; Manson J. A. ; Sperling L. H. *Polymer Engineering and Science* **1986**, *26*, 517-524

[22] Kerner E. H. *Proceedings of the Physical Society of London Section B*, **1956**, *69*, 808-813

[23] van der Mee M. *Thèse de Eindhoven University of Technolohy (TUE)*, **2007**

Conclusion Générale

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse portent sur la modification de polymères par la chimie supramoléculaire, en utilisant un groupement associatif basé sur le motif amidoéthyl-imidazolidone. A l'exception de quelques essais réalisés en utilisant un co-monomère contenant ce motif, tous les polymères mentionnés dans cette étude ont été obtenus par greffage d'un agent de modification unique : UDETA. En fonction du type de polymère qu'on a cherché à modifier et du nombre de motifs amidoéthyl-imidazolidone désirés, la réaction de greffage a été effectuée par extrusion réactive, par voie solvant ou encore par polycondensation. Les temps de séjour dans les extrudeuses étant très courts, le premier mode de greffage requiert une réaction rapide. Il est rendu possible en utilisant des chaînes portant des fonctions anhydrides : UDETA, possédant une extrémité amine, réagit très rapidement avec les polymères contenant des anhydrides. Les modes d'association des chaînes entre elles ont pu se faire selon plusieurs voies, dépendant de la localisation des groupes réactifs (en extrémités des chaînes ou en groupes pendants) et de l'utilisation ou non d'un mélange de polymères. La rhéologie en fondu de polymères porteurs de groupes associatifs a été étudiée à l'aide du modèle de Reptation Collante, qui s'est révélé pouvoir prédire le comportement viscoélastique avec une grande précision. De cette analyse, nous concluons que l'effet des stickers se traduit par une augmentation du coefficient de friction des chaînes aux basses températures. Il a aussi été démontré que ce modèle peut être utilisé pour estimer l'énergie de liaison des stickers entre eux. Dans le cadre de cette étude, une méthode d'analyse par spectroscopie infrarouge a également été développée pour quantifier la fraction de stickers fermés. Les modifications des propriétés d'écoulement par la chimie

supramoléculaire, ici principalement étudiées sur le PMMA, peuvent être étendues à d'autres matériaux polymères (polyéthylène, copolymères styrène-anhydride maléique).

Après avoir étudié la dynamique à l'état fondu des systèmes comportant des stickers, nous nous sommes intéressés à la dynamique des chaînes à l'état vitreux. Dans un premier temps, nous avons constaté que les propriétés de résistance au fluage sont nettement améliorées. La mobilité des chaînes étant réduite, l'écoulement sur des temps longs est considérablement ralenti.

Pour des polymères non greffés de faible masse, la résistance à la rupture est relativement faible, nous avons montré qu'un greffage de groupes associatifs améliore nettement cette propriété, la résistance mécanique obtenue par l'adjonction de stickers peut être comparée à celle d'un polymère de plus grande masse moléculaire.

Il a également été prouvé qu'UDETA diminue la sensibilité des chaînes à de nombreux solvants, notamment aux solvants apolaires ou aprotiques, mais aussi, de façon plus inattendue à certains solvants protiques tel le mélange eau-éthanol.

Les matériaux ainsi modifiés ayant démontré une résistance accrue vis-à-vis d'agressions chimiques ou mécaniques, nous avons étudié leur comportement dans le test dit de stress-cracking où ces deux types de sollicitations sont combinés. La rupture sous contrainte en présence de solvant est l'un des principaux défauts des polymères en utilisation. Une moindre sensibilité à cette sollicitation est donc d'un intérêt majeur pour l'industrie. Dans tous les systèmes étudiés, nous avons constaté que la modification des polymères par réaction avec UDETA améliore de façon spectaculaire la résistance au stress-cracking.

Le greffage d'UDETA sur des polymères apparaît donc comme un moyen d'apporter des améliorations significatives aux propriétés des matériaux. La présence des stickers se traduit par des propriétés d'écoulement peu affectées à haute température, c'est-à-dire, pour les thermoplastiques, aux températures classiques de mise en forme, alors que les propriétés de résistance chimique et mécanique sont nettement améliorées à température ambiante.

La modification des polymères par réaction avec UDETA est dans le principe une opération simple mais qui nécessite la mise en œuvre d'une étape d'extrusion réactive. Nous avons alors cherché à savoir s'il est possible d'atteindre des améliorations de propriétés

significatives en utilisant un polymère greffé comme additif d'un polymère non greffé. Du PMMA greffé UDETA a ainsi été introduit comme additif d'un PMMA non greffé. Profitant du fait que le PMMA et le PVDF sont des polymères partiellement miscibles, nous avons également tenté d'améliorer les propriétés du PVDF en y incorporant un PMMA stické. Dans les deux cas, nous avons obtenu des matériaux à viscosité inchangée, mais de résistance mécanique et chimique fortement augmentées. Les chaînes greffées dispersées dans une matrice agissent comme un réseau et affectent ainsi l'ensemble du matériau, même à de faibles concentrations.

La dernière partie de cette étude est consacrée à l'effet de la modification par UDETA de systèmes non homogènes : des matériaux cristallins, des mélanges de polymères immiscibles et des copolymères à blocs ont été examinés. Pour les premiers systèmes, l'effet des stickers est principalement dû à la modification de la dynamique des chaînes : on constate une augmentation du module élastique et une amélioration des propriétés ultimes (contrainte et déformation à la rupture). Le mélange de deux polymères immiscibles, tous deux porteurs de groupements associatifs, présente certaines propriétés caractéristiques de mélanges comportant des copolymères à blocs, liées notamment à l'abaissement de la tension interfaciale. Ainsi, des morphologies très fines (avec des distances caractéristiques inférieures à 100 nm) et des interfaces élargies, entraînant une meilleure adhésion entre les deux phases, ont été obtenues. Des copolymères à blocs, dont les blocs sont liés de manière réversible, et thermo-dépendante, peuvent donc être envisagés, les résultats les plus spectaculaires sont obtenus lorsque des polymères portant les stickers en bouts de chaînes sont utilisés. En ce cas, les extrémités fonctionnalisées sont repoussées aux interfaces, donnant aux stickers plus de chances de s'associer à un sticker porté par une chaîne appartenant à l'autre phase.

Ces travaux ont donc révélé le fort potentiel que constitue la chimie supramoléculaire basée sur l'utilisation d'UDETA, avec la possibilité d'augmenter les résistances mécaniques et chimiques de matériaux existants mais aussi celle de concevoir des matériaux nouveaux. Cette molécule peut aussi bien être utilisée comme modifiant d'un polymère dans son ensemble que comme modifiant d'un polymère qui sera utilisé comme additif. Cette approche a aussi fourni des résultats originaux en permettant de créer des

copolymères supramoléculaires. Il serait néanmoins intéressant d'explorer plus certains aspects. En particulier, nous pensons que les stickers amidoéthyl-imidazolidone devraient améliorer fortement la tenue en fondu (« melt strength ») des polymères, qui est d'une grande importance lors de nombreuses techniques de mise en forme (extrusion soufflage, injection de corps creux…). La viscosité élongationnelle des différents systèmes modifiés devrait donc être améliorée. La rhéologie des chaînes portant les stickers en bouts de chaînes est aussi un point à explorer, le modèle dit de Reptation Collante ne pouvant pas s'appliquer ici. Pour développer ces aspects, les méthodes de greffage en bouts de chaînes, dont on ne peut obtenir au mieux que deux stickers par chaîne, devraient pouvoir être réalisées avec de bons rendements. A cet effet, il serait intéressant d'optimiser les premières synthèses que nous avons réalisées d'un dérivé d'UDETA porteur d'une fonction isocyanate, et le greffage subséquent de celui-ci sur des fonctions alcool.

Annexes

Annexe 1 : estimation de l'enchaînement des triades dans le PMMA par RMN

Des études menées au Cerdato (centre de recherche Arkema) avaient montré que le PMMA2 (HT121) est atactique et que les acides méthacryliques sont aléatoirement dispersés dans ce copolymère. Nous avons ici cherché à voir cette distribution pour les PMMA synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. Cette étude est basée sur l'analyse des triades des spectres des méthyles CH3 en α, obtenus par RMN du proton dans du DMF et du DMSO deutérés. Le spectre obtenu dans le DMSO deutéré est représenté sur la Figure 123.

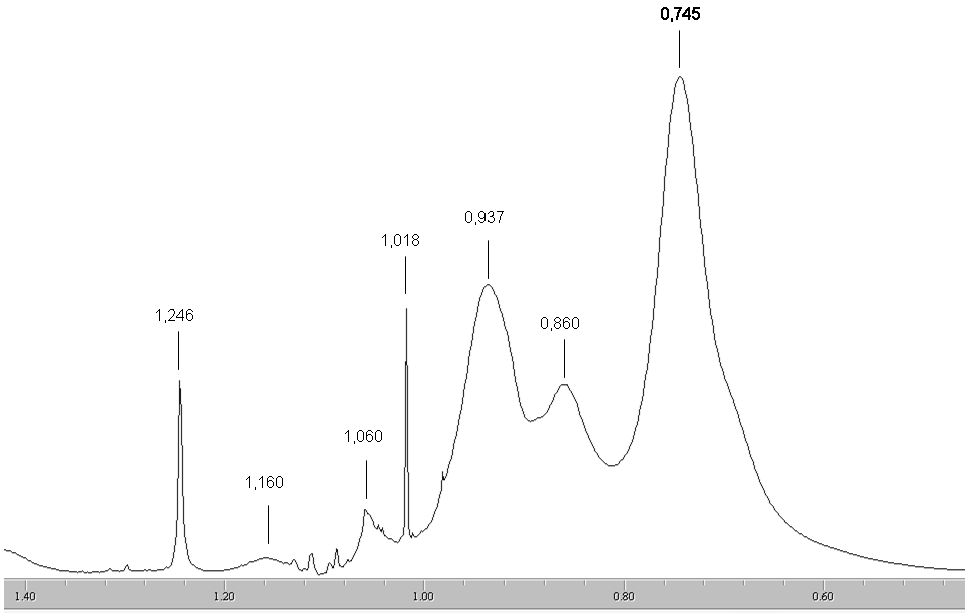


Figure 123 Spectre en RMN du proton de PMMA3 dans du DMSO deutéré, zone des CH_3 en α

Sur ce spectre, deux pics sont dus aux monomères résiduels : ceux à 1,018 et 1,246 ppm. Les autres pics (les valeurs aux sommets des principaux pics sont indiquées sur ce spectre) sont des superpositions de plusieurs pics. Dans chaque solvant, nous pouvons donc

associer une combinaison de triplets à une intensité. Ces combinaisons étant différentes dans le DMF et dans le DMSO, nous pouvons identifier individuellement la quasi-totalité des triplets. Les attributions des pics ont été réalisées en utilisant principalement deux articles portant sur l'attribution des triplets dans les copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique ([1], [2]). Dans le Tableau 16 sont indiquées les triades dans le PMMA3 (copolymère avec la plus grande quantité d'acide méthacrylique) dont les quantités sont estimées supérieures à 1 %. A correspond aux monomères méthacrylates de méthyle et B aux acides méthacryliques. La lettre « s » signifie que les deux monomères de part et d'autre de cette lettre sont syndiotactiques, et « i » qu'ils sont isotactiques.

triades	AsAsA	AsBsA	AsBsB	AsAsB	AiBsA	AiAsA	BsAsB	AiAsB
%	44	8	1	12	1	23	6	2

Tableau 16 Proportion des triades en concentrations supérieures à 1 %, pour PMMA3

Nous constatons que les monomères d'acide méthacrylique sont quasiment tous placés entre deux monomères de méthacrylate de méthyle. Environ 10-15 % d'entre eux ont un autre acide comme voisin immédiat, ce qui correspond à peu près à la probabilité que n'importe quel monomère soit situé à côté d'un acide.

Nous constatons également que la majorité des monomères sont en configuration syndiotactiques.

[1] Klesper E. ; Johnsen A. ; Gronski W. ; Wehrli F. W. *Die Makromolekumare Chemie*, **1975**, *176*, 1071-1119

[2] Johnsen A. ; Klesper E. ; Wirthlin *Die Makromolekumare Chemie*, **1975**, *177*, 2397-2429

Annexe 2 : influence de la pureté d'UDETA sur les propriétés du matériau greffé

Après synthèse, UDETA contient quelques impuretés, nous distillons le produit afin d'obtenir de l'UDETA pur, nous avons néanmoins étudié l'effet que pouvait avoir l'utilisation d'UDETA non purifié sur les propriétés finales du polymère. La principale impureté est appelée TETU (environ 10 % en poids), elle n'a pas d'effet sur les propriétés car elle ne possède pas de groupe réactif, elle reste libre dans le matériau. Il faut juste en tenir compte afin d'ajouter plus d'UDETA brut pour avoir la quantité souhaitée d'UDETA purifié. L'autre impureté, présente en plus faible quantité (environ 4 % en poids), est de la DETA résiduelle. Cette molécule peut réagir avec les anhydrides via ses fonctions amines primaires. De plus, en en possédant, deux, elle peut induire une certaine réticulation entre les chaînes. Ce phénomène peut sembler un frein à l'utilisation d'UDETA non purifié. Il suffit néanmoins de savoir de combien la masse du polymère sera augmentée par ce greffage pour utiliser des polymères à greffer possédant des masses adaptées.

5.2. Comparaison des produits obtenus avec UDETA brut ou pur

Nous avons comparé des Lotader 3210 greffés suivant qu'ils ont été obtenus en utilisant de l'UDETA pur ou brut. La Figure 124 représente la viscosité complexe d'un Lotader 3210 non modifié, d'un Lotader 3210 greffé UDETA brut et d'un autre Lotader 3210 greffé UDETA purifié. Nous voyons que l'UDETA brut induit une augmentation de viscosité supérieure à celle uniquement due aux liaisons inter stickers. DETA engendre une augmentation de la masse moyenne du mélange en créant des liaisons covalentes entre quelques chaînes.

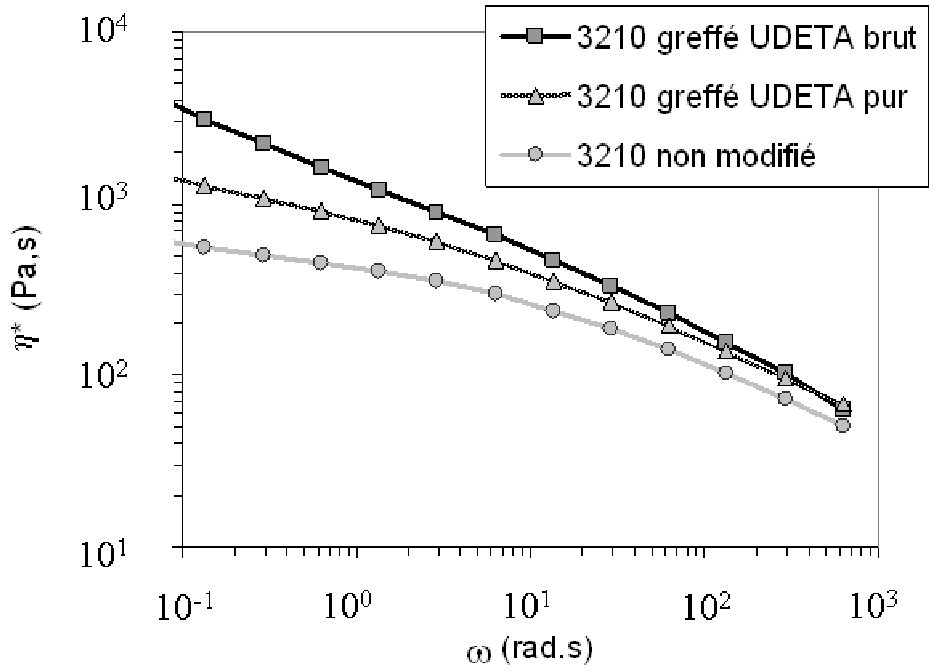


Figure 124 Viscosité complexe à 180 °C d'un 3210 non modifié, et deux 3210 greffés avec de l'UDETA brut et pur

5.3. Etude de l'effet de DETA sur les propriétés du matériau

Afin de mieux comprendre l'effet de DETA dans l'UDETA brut sur les propriétés du matériau final, des greffages sur PMMA ont été réalisés en utilisant de l'UDETA purifié mélangé avec de la DETA. Les mélanges UDETA / DETA contenaient 0, 2, 4, 8 12, 50 et 100 % de diamines primaires.

5.3.1. Effet sur la rhéologie

La Figure 125 présente le module élastique à 180 °C de PMMA greffés en fonction du taux de DETA présent. A taux élevés, le matériau se comporte comme un élastomère, le module élastique est quasiment constant, mais jusqu'à 8 % de DETA dans l'UDETA le produit a les caractéristiques d'un polymère, mais de masse plus élevée. Le PMMA greffé avec de l'UDETA brut se placerait comme un PMMA greffé avec de l'UDETA contenant 5 % de DETA. L'erreur vient des mélanges UDETA / DETA, DETA étant mal mélangée, une

partie s'évapore lors de l'introduction dans l'extrudeuse : le fourreau de l'extrudeuse est à 220 °C et DETA a une température d'ébullition de 210 °C.

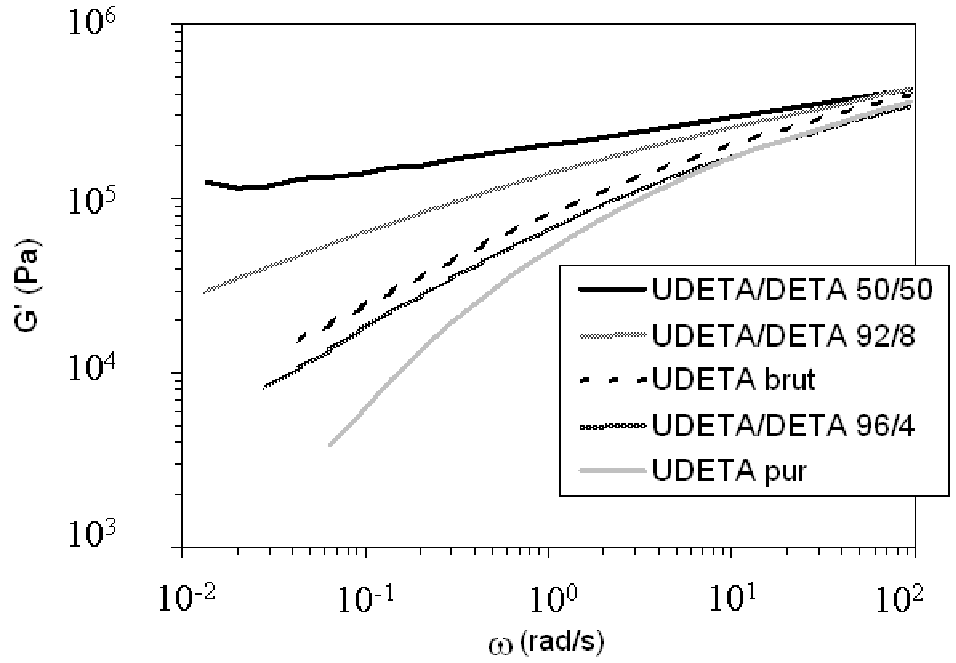


Figure 125 Modulé élastique mesuré à 180 °C d'un PMMA greffé avec de l'UDETA contenant plus ou moins de DETA

Le temps de relaxation donne aussi une bonne idée de la masse (réelle ou virtuelle due aux stickers) des polymères. La Figure 126 représente les fréquences angulaires où *G'* et *G''* à 180 °C sont égaux pour les PMMA greffés avec de l'UDETA contenant plus ou moins de DETA.

Ces résultats montrent une nette dépendance du temps de relaxation en fonction du taux de DETA introduit avec UDETA. Pour les taux de diamines plus élevés, le temps de relaxation n'est pas accessible avec nos appareils de mesure, le produit a une masse moléculaire trop haute. Là encore, le produit greffé avec de l'UDETA brut se situe logiquement autour d'un UDETA avec un taux de 4 % de diamine.

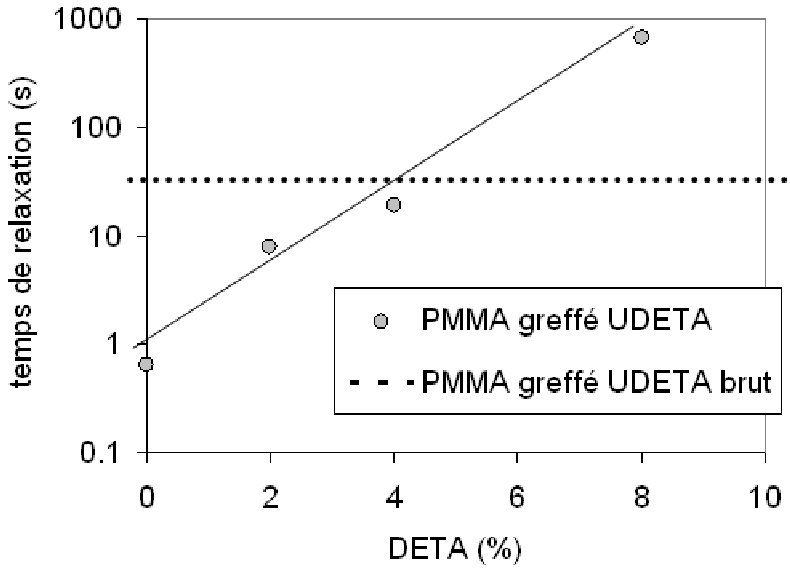


Figure 126 Temps de relaxation (intersection de *G*' et *G*'') à 180 °C pour des PMMA greffés avec de l'UDETA avec différentes concentrations de DETA

5.3.2. Effet de la résistance aux solvants sous contrainte

Des tests de stress cracking ont été réalisés sur ces échantillons pour étudier l'influence de DETA sur la résistance aux solvants sous contrainte. Un mélange eau/éthanol similaire aux tests présentés ultérieurement dans cette thèse a été utilisé. Les temps de rupture pour ces différents échantillons sont présentés sur la Figure 127. Le greffage d'UDETA pur améliore nettement la résistance au stress cracking. Néanmoins, une réticulation chimique, même très partielle, augmente la résistance chimique de manière spectaculaire. L'utilisation d'UDETA brut pourrait donc s'avérer très avantageuse.

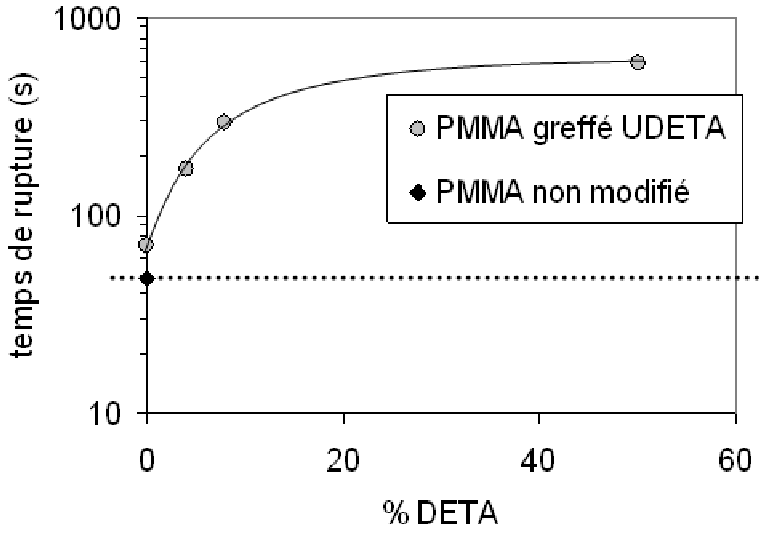


Figure 127 Temps de rupture observé en stress cracking pour des PMMA pur et greffés avec de l'UDETA avec différents taux de DETA

Annexe 3 : copolymères de méthacrylate de méthyle et MEIO

Sur le même modèle que l'utilisation d'un co-monomère méthacrylique porteur du sticker amidoéthyl-imidazolidone (cf. Chapitre III), le copolymère MEIO (Figure 128) a été mis à réagir avec du méthacrylate de méthyle. De l'acide méthacrylique ne fut utilisé que dans certains cas. Ces Synthèses ont été réalisées au Centre de Recherches Rhône-Alpes (Arkema) par polymérisation radicalaire contrôlée. Les trois polymères qui ont été obtenus sont présentés dans le Tableau 17. Leurs distributions de masses sont similaires à celle de PMMA3 (*Mw* d'environ 23 000 g/mol).

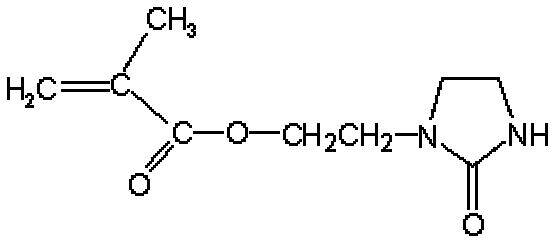


Figure 128 Copolymère MEIO

Ce sticker ne peut effectuer que deux liaisons hydrogène en parallèle (via le cycle imidazolidone) car il ne possède pas de groupement amide.

	Méthacrylate de méthyle (mol %)	MEIO (mol %)	Acide méthacrylique (mol %)
PMMA_M_1	88	12	-
PMMA_M_2	86	14	-
PMMA_M_3	83	8,5	8,5

Tableau 17 Composition des copolymères préparés en utilisant MEIO

Le copolymère contenant de l'acide méthacrylique (PMMA_M_3) a un comportement rhéologique similaire à ceux obtenus pour les copolymères présentés dans le Chapitre III, si ce n'est qu'à taux égal de groupes associatifs, ses modules sont un peu plus faibles du fait du moindre nombre de liaisons hydrogènes potentielles. Les deux autres copolymères présentent par contre une rhéologie très différente de celle des polymères porteurs de groupes associatifs, présentée au Chapitre III. Le comportement rhéologique de PMMA_M_2 est présenté sur la Figure 129. Ce produit a le comportement typique d'un polymère de très haute masse moléculaire. Le modèle de Reptation Collante ne peut pas s'appliquer dans ce cas. Des résultats similaires ont été obtenus dans la thèse de M. van der Mee ([3]) : dans ces travaux, les groupes associatifs étudiés sont associés sous forme d'agrégats. Pour étudier la présence de tels amas, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X aux petits angles sur les copolymères à base de MEIO. Les échantillons de PMMA non modifiés, ou greffés UDETA, ne contiennent pas d'agrégat. Les copolymères avec MEIO et sans acide méthacrylique comportent par contre des domaines d'environ 30 nm de diamètre, distincts de la matrice.

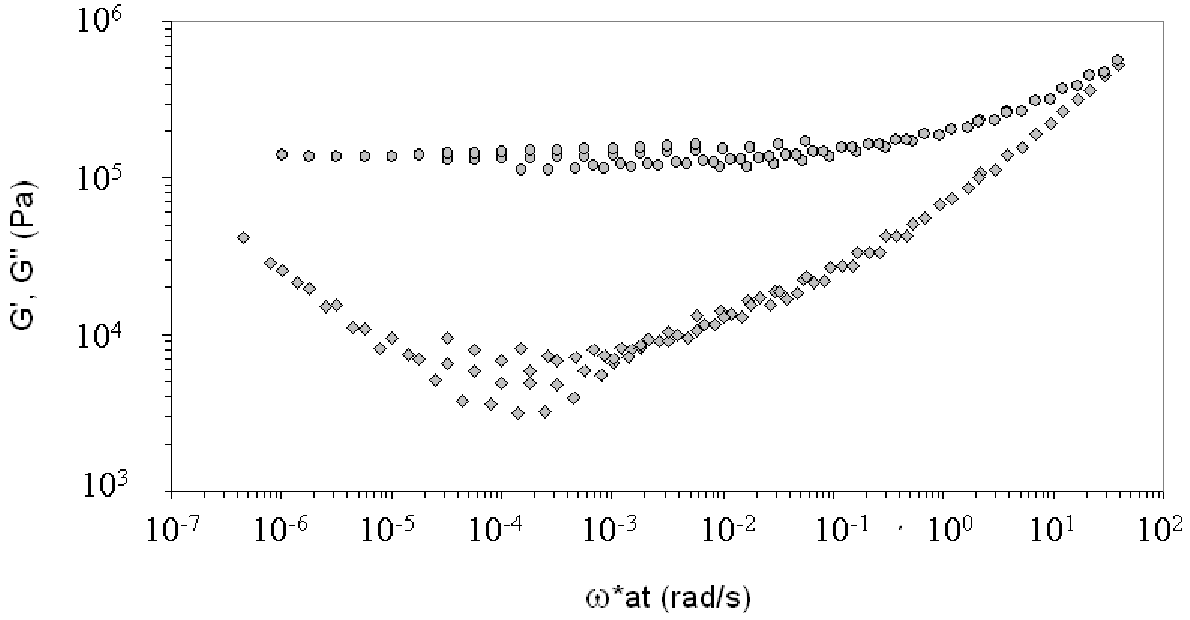


Figure 129 Superposition temps-température des modules élastiques et visqueux de PMMA_M_2

Ces agrégats peuvent être dus soit à la nature particulière des groupes associatifs étudiés ici, soit à leur concentration (de telles concentrations n'avaient jamais été atteintes pour des stickers amidoéthyl-imidazolidone) : ces groupes pourraient être immiscibles à de telles concentrations et former une seconde phase distincte. Il n'a pas été possible de réaliser des PMMA greffés à de tels taux en raison de limites de la copolymérisation.

[3] van der Mee M. *Thèse de Eindhoven University of Technolohy (TUE)*, 2007