

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine des matériaux polymères, la réponse aux exigences toujours plus fortes de propriétés spécifiques se traduit bien souvent par la réalisation de structures multiphasiques. Tout l'art de ces matériaux consiste à réaliser de bonnes synergies entre les propriétés de chacune des phases pour en créer de nouvelles ou les améliorer. Deux catégories de mélanges de polymères peuvent être distinguées. La première qui est la plus répandue correspond aux mélanges de deux polymères thermoplastiques. La seconde catégorie, à laquelle nous allons nous intéresser dans cette thèse, correspond au mélange d'un polymère thermoplastique avec un précurseur de thermodurcissable [1]. La particularité de ce type de mélange est d'être homogène dans une certaine gamme de température. Lors de la polymérisation, la masse molaire du thermodurcissable augmente et entraîne, à quelques exceptions près, le système dans le domaine d'instabilité (Figure 1a). Suivant la composition initiale du mélange, les mécanismes conduisant aux morphologies finales peuvent être différents.

- Lorsque la composition est très éloignée du pourcentage critique d'inversion de phase, le mélange entre dans le domaine de métastabilité. La séparation de phase se fait alors par nucléation-croissance d'une phase pure (TP ou TD suivant si ϕ_{TP} est inférieur ou supérieur à ϕ_{crit}).

- A des compositions proches de l'inversion de phase, les mélanges entrent directement dans le domaine d'instabilité. La séparation de phase aura lieu selon un mécanisme de décomposition-spinodale avec la création de deux phases, l'une riche en TD, l'autre riche en TP.

Plus la polymérisation avance, plus le système entre dans la lacune de miscibilité ce qui conduit à la purification progressive des phases.

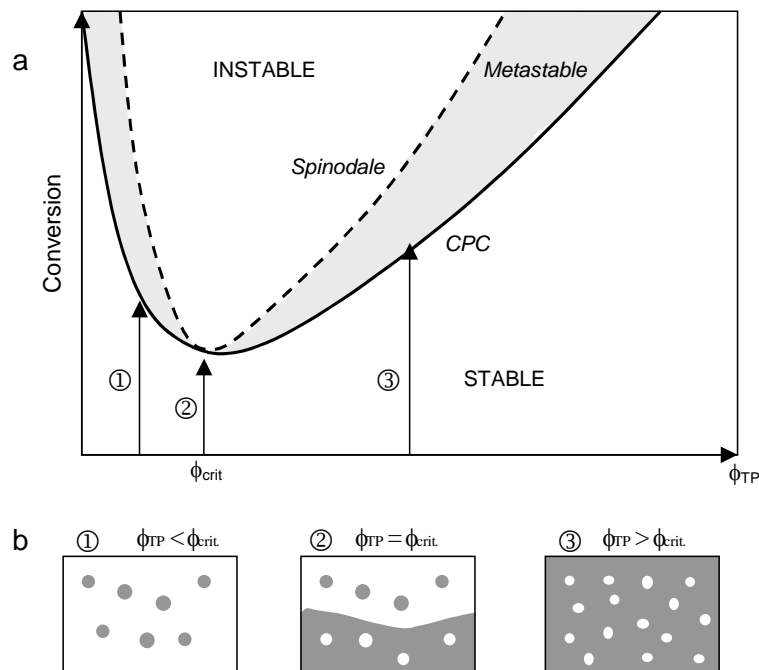


Figure 1 : a) Diagramme conversion en fonction de la composition présentant les transformations intervenant lors de la polymérisation d'un système TP/TD à température constante. B) Schéma reprenant les différentes morphologies classiquement obtenues dans les mélanges thermoplastique/thermodurcissable (TP/TD). ϕ_{crit} = pourcentage critique d'inversion de phase, (●) TP, (○) TD. [1]

Les premiers travaux sur le renforcement de réseaux thermodurcissables par un additif initialement miscible ont été réalisés avec des élastomères. Malgré des résultats très intéressants en résistance à la propagation de fissure, le développement de cette technique a souffert de deux inconvénients majeurs : la chute du module élastique du matériau et la chute de la température de transition vitreuse. L'utilisation de thermoplastiques de haute T_g a ainsi été développée pour palier à ces deux problèmes. Bonnet et al. [2] ont malheureusement montré qu'en dessous de la composition critique d'inversion de phase, les domaines rigides et ductiles de TP ne permettaient pas d'entraîner d'augmentation significative des propriétés chocs. Récemment, Ritzenthaler et al [3, 4] ont montré que l'utilisation d'un copolymère à blocs de type ABC pouvait entraîner une augmentation significative des propriétés chocs du réseau sans perdre en rigidité et sans réelle diminution de la T_g du réseau.

Comme le montre le schéma Figure 1b, lorsque le pourcentage en TP est supérieur à ϕ_{crit} , la phase continue devient thermoplastique et la problématique n'est donc plus le renforcement des réseaux thermodurcissables. Dans ce cas, le TD se transforme en solvant réactif pour faciliter la mise en œuvre de polymères difficilement « processables » comme par exemple ceux ayant des T_g très élevées (PPE, PEI, PES). L'intérêt par rapport à un solvant classique est que l'on s'affranchit de l'étape d'évaporation de solvant. Ce type de matériau est par exemple développé pour les revêtements de pipe-lines destinés aux ressources pétrolières [5].

En règle générale, les systèmes biphasiques (mélanges TP/TP ou TP/TD) souffrent d'une mauvaise adhésion entre les phases, ce qui limite souvent l'amélioration des propriétés mécaniques. Bien que très utilisée dans les mélanges de deux thermoplastiques immiscibles, l'addition de copolymères à blocs dans les mélanges TP/TD reste encore peu étudiée. Notre objectif dans cette thèse est de poursuivre cette voie de compatibilisation des mélanges thermoplastique/thermodurcissable déjà amorcée au laboratoire lors de précédents travaux [6-8]. Sans rentrer dans le détail car nous le ferons au cours de la thèse, nous pouvons présenter ici les quelques conclusions fortes sur lesquelles nous nous sommes appuyés pour choisir notre système et définir nos axes de recherche.

- S'appuyant sur les travaux de Stadler et al [9-11], Girard-Reydet et al [6] a montré que l'utilisation de copolymères à blocs ayant un bloc central élastomère pouvait permettre une bonne compatibilisation de systèmes contenant 10% de TP (PPE et PEI). Dans ces travaux la difficulté a été de modifier des copolymères existants pour avoir deux blocs terminaux respectivement miscibles avec le TD et avec le TP.
- Les travaux récents de Ritzenthaler et al [3] ont montré qu'il était possible de structurer des réseaux époxy-amine avec des copolymères triblocs poly(styrène-*bloc*-butadiène-*bloc*-méthacrylate de méthyle). La conclusion principale vis à vis de notre problématique est que le PMMA reste miscible dans un système DGEBA-MCDEA jusqu'à la fin de la réaction. Ce type de copolymère représente donc l'architecture idéale pour compatibiliser les mélanges DGEBA-MCDEA/PPE, les mélanges PS/PPE étant connus pour être miscibles.
- Une étude récente [7] des mécanismes de compatibilisation d'un mélange DGEBA-MCDEA/polyphénylène éther contenant 10% PPE par un copolymère de dibloc SM a montré que lors de la séparation de phase du système, le copolymère se trouvait dans la phase riche en Epoxy et qu'il ne migrerait que dans un second temps vers les domaines riches en PPE. Cette conclusion met en avant le fait qu'une étude de la compatibilisation de

mélanges TP/TD ne peut s'envisager sans une étude approfondie du comportement du copolymère à blocs dans le solvant réactif, surtout lorsque que le bloc central n'est à priori pas miscible dans le système.

Nous travaillerons donc sur la compatibilisation par des copolymères à blocs SBM, d'un mélange DGEBA-MCDEA/PPE dont nous connaissons déjà les morphologies finales (Figure 2).

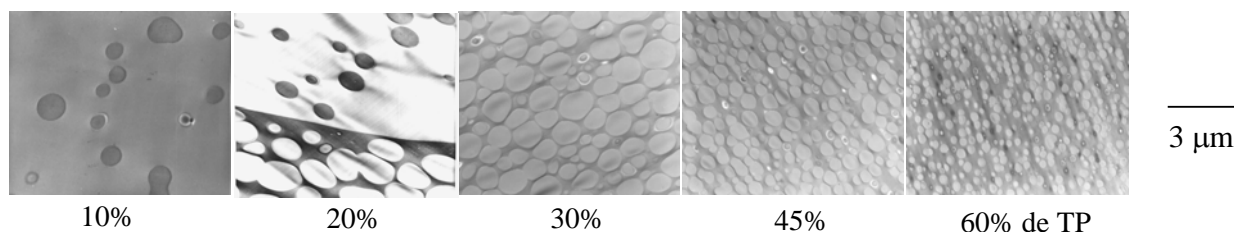


Figure 2 : Micrographies TEM des morphologies finales des mélanges DGEBA-MCDEA/PPE en fonction de la composition en thermoplastique [5].

Cette thèse sera divisée en quatre chapitres.

Dans les systèmes TP/TD contenant un copolymère à blocs AC ou ABC, les interactions sont évidemment multiples. Le **premier chapitre** aura donc pour but d'étudier la miscibilité de systèmes polymère/polymère/prépolymère époxyde. L'objectif est de connaître l'influence de l'interaction du couple de polymères sur la miscibilité du ternaire. Une modélisation thermodynamique sera proposée.

Dans le **second chapitre**, nous nous intéresserons au comportement des copolymères à blocs dans le prépolymère époxyde. Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première concernera le comportement de solutions DGEBA/diblocs SM et DGEBA/diblocs BM, la seconde concernera le comportement de solutions DGEBA/SBM, la troisième et dernière partie s'attachera aux solutions réactives TD/SBM.

Au cours du **chapitre trois**, nous étudierons l'influence des copolymères à blocs sur les systèmes non réactifs DGEBA/PPE. Nous discuterons dans un premier temps de l'organisation des mélanges à haute température en présence de diblocs SM et du pouvoir émulsifiant de ce copolymère. L'objectif sera ensuite de mettre en lumière l'influence du bloc central PB sur ces deux points.

Enfin dans le **quatrième et dernier chapitre**, nous étudierons la compatibilisation des systèmes réactifs TP/TD par les copolymères SBM. La première partie sera consacrée à l'étude de l'évolution des morphologies en cours de polymérisation. Trois cas seront étudiés : les systèmes à matrice TD, les systèmes à matrice TP puis les systèmes proches de l'inversion de phase. La deuxième partie sera consacrée à la réalisation de matériaux massifs et l'évaluation des propriétés mécaniques de ces systèmes.

Références

1. Pascault J.P., Williams R.J.J., *Formulation and characterization of thermoset-thermoplastic blends*, in *Polymer Blends volume 1: formulation*, D.R. Paul and B. Bucknall, Editors. 2000, John Wiley & Sons, Inc.: New York. p. 379-413.
2. Bonnet A., Lestriez B., Pascault J.P., Sautereau H., Intractable high-Tg thermoplastics processed with epoxy resin: interfacial adhesion and mechanical properties of the cured blends., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2001; 39, pp 363-373.
3. Ritzenthaler S., Court F., David L., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P., ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets., *Macromolecules*, 2002; 35, pp 6245-6254.
4. Ritzenthaler S., Court F., Girard-Reydet E., Leibler L., Pascault J.P., ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 2. Parameters controlling the morphologies and properties., *Macromolecules*, 2003; 36, pp 118-126.
5. Bonnet A. Etude de la mise en oeuvre par extrusion bi-vis de thermoplastiques amorphes à l'aide d'un solvant réactif. Propriétés après réaction. Thèse LMM. Lyon: INSA de Lyon, 1999, 202 p.
6. Girard-Reydet E., Sautereau H., Pascault J.P., Use of block copolymers to control the morphologies and properties of thermoplastic/thermoset blends., *Polymer*, 1999; 40, pp 1677-1687.
7. Girard-Reydet E., Pascault J.P., Brown H.R., Splat: A nonequilibrium morphology on the way to a microemulsion, *Macromolecules*, 2001; 34, pp 5349-5343.
8. Meynie L. Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement. Thèse LMM. Lyon: INSA de Lyon, 2003, 235 p.
9. Auschra C., Stadler R., Voigt-Martin I.G., Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers as compatibilizing agents in blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(2,9-dimethyl-1,4-phenylene ether): 1. location of block copolymers in ternary blends-compatibilization *versus* micelle formation., *Polymer*, 1993; 34, pp 2081-2093.
10. Auschra C., Stadler R., Voigt-Martin I.G., Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) block copolymers as compatibilizing agents in blends of poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(2,9-dimethyl-1,4-phenylene ether): 2. Influence of concentration and molecular weight of symmetric block copolymers, *Polymer*, 1993; 34, pp 2094-2110.
11. Auschra C., Stadler R., Polymer Alloys based on Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) and poly(styrene-co-acrylonitrile) using poly(styrene-*b*(ethylene-co-butylene)-*b*-methyl methacrylate) triblock copolymers as compatibilizers, *Macromolecules*, 1993; 26, pp 6364-6377.