



HAL
open science

Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyamide-6

Mathilde Freluche

► **To cite this version:**

Mathilde Freluche. Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyamide-6. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00079021

HAL Id: tel-00079021

<https://theses.hal.science/tel-00079021>

Submitted on 8 Jun 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité

CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMÈRES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

présentée par

Mathilde FRELUCHE

Sujet

COPOLYMERES GREFFES ET MATERIAUX

NANOSTRUCTURES A BASE DE

POLY(METHACRYLATE DE METHYLE)

ET DE POLYAMIDE-6

Thèse soutenue le 30 novembre 2005 devant le jury composé de :

M. Jean François GERARD

Rapporteur

M. Robert JEROME

Rapporteur

M. Jean Jacques FLAT

Examineur

M. Alain FRADET

Président du Jury

M. Ludwik LEIBLER

Examineur

M. Ilias ILIOPOULOS

Directeur de thèse

Table des matières

Introduction générale	5
Notations	8
1 Bibliographie	11
1.1 Introduction aux mélanges de polymères	11
1.2 Formation de copolymères par extrusion réactive	15
1.2.1 Approche théorique	15
1.2.2 Phénomènes à l'interface	16
1.2.3 Paramètres contrôlant la cinétique de la réaction	17
1.2.4 Stabilité du copolymère à l'interface	19
1.2.5 Effet du cisaillement	19
1.2.6 Cas des polymères multifonctionnalisés	20
1.3 Structuration par des copolymères	21
1.3.1 Propriétés d'autoassemblage des copolymères	21
1.3.2 Incorporation des homopolymères	25
1.4 Relation structure/propriétés	29
1.5 Position de l'étude	31
2 Polymères employés et conditions d'extrusions	33
2.1 PMMA fonctionnalisé	33
2.2 Tribloc MBM fonctionnalisé	35
2.3 Polyamide	36
2.4 Réaction de greffage et conditions d'extrusion	37
2.4.1 Réaction de greffage	37
2.4.2 Conditions d'extrusion	38
3 Alliages PMMA/PA obtenus par extrusion réactive : contrôle du greffage et de la morphologie	41
3.1 Résumé des résultats	41

2 Table des matières

3.1.1	Contrôle de la réactivité du PMMA	42
3.1.2	Mise en évidence et caractérisation du greffage	45
3.1.3	Caractérisation des mélanges	47
3.1.4	Evolution des mélanges au cours du recuit	55
3.1.5	Discussion et conclusion	63
3.2	Article 1	66
3.3	Article 2	86
3.4	Article 3	100
	Résumé des principales conclusions du chapitre 3	111
4	Cristallisation du polyamide-6 dans les mélanges et propriétés	113
4.1	Cristallisation dans les mélanges de polymères	113
4.2	Effet de la cristallisation sur la morphologie des mélanges PMMA/PA	115
4.3	Cristallisation du polyamide-6 dans les mélanges PMMA/PA	116
4.3.1	Etude de la phase cristalline du PA-6	116
4.3.2	Etude de la cristallinité par DSC	119
4.4	Propriétés des mélanges liées à la cristallisation du polyamide	126
4.4.1	Résistance aux solvants	126
4.4.2	Propriétés mécaniques	127
	Résumé des principales conclusions du chapitre 4	130
5	Matériaux nanostructurés PMMA-b-PBA-b-PMMA/PA	131
5.1	Introduction	131
5.2	Article	133
	Résumé des principales conclusions du chapitre 5	146
	Conclusion générale	147
	Annexes	149
A	Techniques expérimentales	151
B	Annexes du chapitre 3	157
B.1	Estimation de la teneur en diades acide/acide sur PMMAx	157
B.2	Formation des anhydrides en présence de soude	159
B.3	Comparaison de systèmes non réactifs	160
B.4	Evolution de la charge mesurée sur l'extrudeuse selon la taille du PA	163
B.5	Analyse IRTF des chaînes de PMMA extraites	164
B.6	Portraits de famille de la série 70/30	166

C Extrusions en conditions industrielles	171
D Evolution des systèmes lors de la mise en forme	175
Bibliographie	177

Introduction générale

Les applications des polymères continuent à se développer et une alternative à la recherche de nouvelles molécules consiste à créer des alliages de polymères existants. Dans cette optique, il est a priori possible de créer une infinité de matériaux combinant les propriétés des polymères constitutifs du mélange.

La majorité des polymères sont immiscibles. En conséquence, les mélanges obtenus sous cisaillement sont grossiers et instables en cas de chauffage ce qui rend difficile les étapes de mise en forme ultérieures au mélangeage. Une solution couramment employée consiste à ajouter un copolymère bloc ou greffé dont les composants sont miscibles avec ceux du mélange. Ces copolymères peuvent être comparés aux tensio-actifs ou aux polymères amphiphiles qui stabilisent les émulsions. En se localisant à l'interface, ils permettent de stabiliser une morphologie plus fine et homogène et de prévenir la coalescence. La taille moyenne des dispersions ainsi formées est en général micrométrique.

La synthèse industrielle de tels copolymères est contraignante et limitée à quelques systèmes (par exemple, polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène, SBS) [1]. Une alternative consiste à former le copolymère in-situ lors du mélangeage à partir de polymères portant des fonctions chimiques mutuellement réactives qui réagissent à l'interface entre les composants du mélange. Ce procédé, appelé extrusion réactive, permet a priori de réaliser de nombreuses combinaisons selon la nature des polymères employés et la localisation des groupes réactifs sur les chaînes (en fin de chaîne, au milieu, aléatoirement distribués).

Des études récentes ont permis de contrôler la réaction à l'interface afin de générer suffisamment de copolymère greffé pour atteindre des dispersions de taille nanométrique. Dans ce cas, l'extrusion réactive peut être envisagée comme méthode de synthèse de copolymère greffé ou de fabrication de nouveaux matériaux nanostructurés et donc transparents.

Cette étude fait suite à des travaux réalisés au laboratoire sur la synthèse de matériaux nanostructurés de polymères semi-cristallins (polyéthylène/polyamide, PE/PA) [2, 3]. L'objectif est ici la réalisation d'alliages de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de polyamide-6 (PA-6) nanostructurés par extrusion réactive.

Le PA-6 a une température de fusion élevée (de l'ordre de 220°C) et une résistance élevée aux produits chimiques du fait de la présence de liaisons hydrogène fortes entre les chaînes. Le PMMA a une transparence remarquable mais en raison d'une température de transition vitreuse de l'ordre de 110°C et d'une grande sensibilité aux solvants, ses applications sont limitées. L'incorporation de PA-6, sous la forme d'une dispersion suffisamment fine et interconnectée, pourrait permettre de palier à ces inconvénients tout en conservant la transparence du PMMA.

Pour obtenir de tels matériaux, les paramètres moléculaires doivent être choisis astucieusement afin de former une quantité importante de copolymère greffé et d'obtenir une morphologie intéressante et robuste. Cette étude vise à mieux définir ces paramètres et à rechercher des règles pour la conception de tels matériaux.

Ce mémoire est organisé en 5 parties.

Dans une première partie, l'état de l'art sur les mélanges de polymères et l'extrusion réactive sera présenté en insistant plus particulièrement sur les paramètres permettant d'optimiser la réaction de greffage et d'obtenir des mélanges stables de polymères.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des polymères employés et des conditions d'extrusion.

La synthèse de copolymères greffés et de matériaux nanostructurés PMMA/PA-6 par extrusion réactive fait l'objet de la troisième partie. Les résultats expérimentaux sont principalement présentés dans 3 articles et résumés au début du chapitre. Ce résumé peut être lu indépendamment des articles. Le premier article décrit le contrôle de la réactivité des chaînes de PMMA (quantité de fonctions réactives distribuées le long des chaînes) et la caractérisation des mélanges obtenus (composition du mélange extrudé et du copolymère formé). Les paramètres contrôlant la formation de copolymère greffé sont alors déterminés. Le deuxième article traite de la morphologie des mélanges PMMA/PA-6 en sortie d'extrudeuse et après recuit au dessus de la température de fusion du polyamide en fonction du taux de copolymère formé. Le troisième article traite finalement de la stabilité des alliages nanostructurés obtenus et des propriétés en résultant.

La quatrième partie est consacrée à l'étude de la cristallisation du polyamide au sein des alliages PMMA/PA-6 et à la présentation de quelques propriétés des matériaux obtenus.

Des mélanges composés d'un tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle) réactif (noté PMMA-b-PBA-b-PMMA) et de PA-6 ont également été étudiés. Les résultats expérimentaux sont présentés sous la forme d'un projet d'article dans la cinquième partie.

Notations

χ	paramètre d'interaction de Flory-Huggins
DMA	analyse mécanique dynamique
DSC	analyse enthalpique différentielle
EPR	élastomère d'éthylène et de propylène
f_B	fraction volumique de B
HFIP	hexafluoroisopropanol
I_p , PDI	indice de polymolécularité
IRTF	spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier
MAA	acide méthacrylique
MBM	poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(acrylate de butyle) -b-poly(méthacrylate de méthyle)
MMA	méthacrylate de méthyle
M_n	masse molaire moyenne en nombre
PA	polyamide
a-PA	polyamide amorphe
PAB	copolymère d'acrylonitrile et de butadiène
PAmXD,6	poly(m-xylene adipamide)
PB	polybutadiène
PBA	poly(acrylate de butyle)
PBT	polybutylénetéréphtalate
PC	polycarbonate
PE	polyéthylène
P(E-co-AA)	copolymère d'éthylène et d'acide acrylique
P(E-co-MAh)	copolymère d'éthylène et d'anhydride maléique
PET	polyéthylénetéréphtalate
PI	polyisoprène
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
P(MMA-co-GMA)	copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de glycidyle
P(MMA-co-MAA)	copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique

POE	polyoxyéthylène
PP	polypropylène
PPO, PPE	polyoxyphénylène
PS	polystyrène
P(S-co-AA)	copolymère de styrène et d'acide acrylique
PU	polyuréthane
SAN	copolymère de styrène et d'acrylonitrile
SBM	polystyrène-b-polybutadiène-b-poly(méthacrylate de méthyle)
SBS	polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SMA	copolymère de styrène et d'anhydride maléique
TEM ou MET	microscopie électronique en transmission
TFA	anhydride trifluoroacétique
T_g	température de transition vitreuse
T_m ou T_f	température de fusion

Chapitre 1

Bibliographie

Cette partie présente l'état de l'art sur les mélanges de polymères et l'extrusion réactive. Les connaissances sur la formation de copolymères par extrusion réactive et la structuration des mélanges par les copolymères sont ensuite documentées.

1.1 Introduction aux mélanges de polymères

Les polymères sont très utilisés pour toutes sortes d'applications vu leur faible coût, leur faible densité et leurs propriétés variées. Malheureusement, les polymères massifs ne permettent pas toujours d'avoir des combinaisons de propriétés intéressantes comme la ductilité et la rigidité ou une bonne processabilité et une résistance thermomécanique élevée. Une solution pour combiner des propriétés macroscopiques consiste à mélanger des polymères présentant les différentes propriétés visées. Il se pose alors un problème de mélangeage de ces espèces.

Il n'existe en effet que peu de systèmes de polymères totalement miscibles (polystyrène/polyoxyphénylène), PS/PPO par exemple) [1]. Les polymères doivent présenter des interactions spécifiques telles que des liaisons hydrogène ou des interactions dipôle-dipôle. Les propriétés de ces matériaux dépendent de la composition du mélange et ne correspondent pas une synergie des propriétés des composants du mélange.

Dans la majeure partie des cas, les interactions entre les composants du mélange sont répulsives (enthalpie de mélange positive) et les polymères ne sont pas miscibles. Les mélanges obtenus présentent une dispersion grossière et de mauvaises propriétés mécaniques. La formation de domaines de grande taille permet en effet de limiter l'aire interfaciale entre phases immiscibles. La faible pénétration des chaînes de part et d'autre de l'interface ne permet pas d'avoir une adhésion interfaciale suffisante et donc des propriétés intéressantes. Cependant, si la morphologie et l'adhésion inter-

faciale sont bien contrôlées, l'incompatibilité entre les phases devient un avantage et les propriétés des matériaux résultent de la synergie des propriétés des polymères employés dans le mélange.

La morphologie d'un mélange de polymères dépend des polymères employés (tension interfaciale, viscosité, élasticité, masse molaire), de la composition du mélange et des conditions de mise en oeuvre (température, temps de mélangeage, cisaillement). Au cours du mélangeage, les granulés fondent et sont étirés sous forme de rubans d'un polymère dans l'autre. Ces rubans se cassent en gouttelettes lorsque les forces de cisaillement sont plus élevées que les forces interfaciales [4]. La morphologie du mélange est finalement gouvernée par la compétition entre la formation de gouttelettes et leur coalescence.

La compatibilisation est communément employée pour obtenir des mélanges stables de polymères. Un agent compatibilisant, copolymère à bloc ou greffé, est introduit ou formé in-situ à l'interface à partir de polymères portant des fonctions chimiques mutuellement réactives (figure 1.1). Ce dernier procédé est appelé compatibilisation réactive ou bien extrusion réactive. Les segments de polymères, blocs ou greffés, doivent être identiques ou miscibles avec la phase correspondante. L'agent compatibilisant localisé à l'interface permet d'avoir une bonne adhésion entre les phases grâce aux enchevêtrements des composants du copolymère à l'interface avec les phases. Il permet également d'abaisser de la tension interfaciale [5] et de prévenir de la coalescence. L'abaissement de la tension interfaciale favorise la rupture de gouttelettes de polymères plus fines. La répulsion stérique des couches de copolymères à la surface des gouttelettes [6,7] ainsi que la répulsion hydrodynamique résultant de la résistance aux gradients de concentration dans ces couches (force de Marangoni) [8] suppriment la coalescence. La combinaison de ces deux mécanismes permet d'obtenir une dispersion homogène, stable et fine. Quelques pourcents de copolymères sont suffisants pour stabiliser une dispersion de l'ordre du micron (estimation de la fraction volumique nécessaire pour couvrir une sphère de 1 micron de diamètre avec une épaisseur de 10 nm environ de copolymère). Par exemple, Guégan et al. ont vérifié expérimentalement qu'une dispersion de PS dans le PMMA de diamètre inférieur au micron est stabilisée par 2 % de copolymère PS-b-PMMA formé in situ [9].

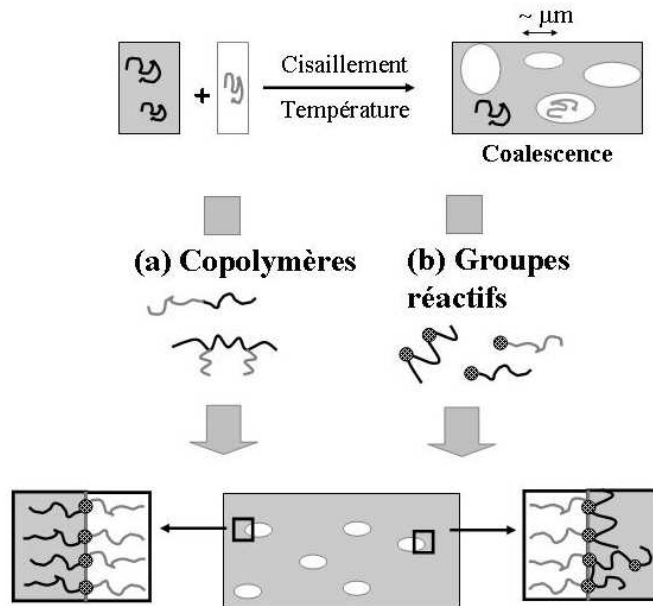


FIG. 1.1 – Amélioration d'une dispersion de polymère par compatibilisation classique (a) ou réactive (b)

L'extrusion réactive présente plusieurs avantages sur l'ajout d'un agent de compatibilisation, celui-ci doit être capable de diffuser à l'interface, alors qu'il est formé directement à l'interface dans le cas de l'extrusion réactive. Par ailleurs, l'extrusion réactive est plus versatile et présente des intérêts économiques. Elle peut à priori être envisagée avec une infinité de polymères, dans la mesure où ils sont fonctionnalisés. De plus, différentes architectures de copolymères peuvent être obtenues selon la position des fonctions réactives sur les chaînes (figure 1.1). L'extrusion réactive a été développée à partir de 1974 pour des mélanges de polyamide et de polypropylène portant des groupes anhydride maléique [4]. Ces groupes peuvent réagir avec les fonctions amine en bout de chaîne du polyamide [10]. De nombreuses études expérimentales ont permis de mettre en évidence une variété de systèmes et des matériaux aux propriétés nouvelles [11, 12]. La figure 1.2 présente un aperçu des systèmes et des réactions employées en extrusion (ou compatibilisation) réactive. La réaction à l'interface doit être rapide afin de stabiliser l'interface créée par le cisaillement. Des études cinétiques sur des systèmes homogènes confirment que l'ordre de réactivité pour des polymères fonctionnalisés en fondu est le même que pour les molécules analogues en solvant [13]. La réaction entre anhydride maléique et amine aliphatique correspond à la réactivité la plus élevée. Il est possible d'ajouter un catalyseur en fondu [4, 9, 14] ou un agent de couplage [12] pour améliorer la cinétique

de la réaction de greffage.




Réaction	Exemple	Application	
<i>Réaction d'addition</i>			
imidation		impact, mécanique	
estérification	$PP-COOH + EPR-OH \longrightarrow PP-COOEPR + H_2O$	impact	
<i>Réaction d'échange</i>			
transestérification	$PBT-COOR + PE-OH \longrightarrow PBT-COO-PE + ROH$	morphologie	
ester interchange	$P_1-C(=O)-P_1 + PC-O-C(=O)-PC \longrightarrow P_1-C(=O)-PC + PC-O-C(=O)-P_1$	compatibilité	
<i>Ouverture de cycle</i>			
époxyde		impact, traction	
Oxazoline		impact	
<i>Interactions</i>			
ionomères	$PA-6 + PP$	Complexe avec Zn^{2+}	morphologie
transfert H	$PU-NR_3 + PS-SO_3H$	$PU-NHR_3^+, PS-SO_3^-$	compatibilité

FIG. 1.2 – Réactions couramment utilisées pour la compatibilisation de mélanges de polymères ($P_1 = PBT$ ou Polyarylate). Exemples extraits du livre "reactive polymer blending" [4]

On peut finalement noter que des interactions non covalentes attractives entre composants du mélange permettent de compatibiliser les mélanges de polymères (figure 1.2) [4, 11, 15]. Ces interactions peuvent par exemple être des liaisons H ou des transferts de protons. Elles requièrent alors la présence de protons acides d'une part et de groupes accepteurs de protons d'autre part [16]. En présence d'ionomères, polymères contenant des groupes ioniques le plus souvent acide carboxylique ou sulfonique neutralisés par des cations (Li^+ , Na^+ , Zn^{2+} , ...), des interactions ion-dipole peuvent s'établir entre les groupes ioniques et des groupes très polaires de l'autre composant du mélange [17, 18]. Lorsque les interactions sont suffisamment fortes et nombreuses, le système peut devenir miscible [19–22]. Par exemple, un mélange de polyamide (PAmXD,6) avec du PMMA contenant au moins 31 % de groupes acide est miscible sur toute la gamme de composition [22]. Le polyamide-6 et un

polystyrene sulfoné (10 % Li^+) sont également miscibles sur toute la gamme de composition [19]. L'ajout de cations métalliques peut dans certains cas catalyser des réactions à l'interface, ce qui peut également contribuer à une meilleure compatibilisation [23].

Plus récemment, l'extrusion réactive a permis d'obtenir des mélanges de polymères contenant une quantité élevée de copolymère (au moins 50 % en masse) et même la consommation quasi-totale de l'espèce minoritaire [2, 24–29]. Lorsque les paramètres moléculaires sont bien ajustés, les homopolymères résiduels peuvent être incorporés aux micro-domaines de copolymères formés *in-situ* et des mélanges homogènes nanostructurés sont obtenus [2, 25, 27]. Ces études ouvrent de nouvelles perspectives pour l'extrusion réactive telles que la synthèse de copolymères sans solvants ou la formation de nouveaux matériaux transparents aux propriétés inédites. Afin de réaliser de tels mélanges, il est tout d'abord nécessaire de comprendre le mécanisme de formation du copolymère à l'interface.

1.2 Formation de copolymères par extrusion réactive

Nous nous intéresserons tout d'abord à la réaction à l'interface en l'absence de cisaillement.

1.2.1 Approche théorique

Des modèles théoriques, établis pour des polymères fonctionnalisés en bout de chaîne réagissant à une interface plane en l'absence de cisaillement, ont permis de distinguer plusieurs stades pour la réaction à l'interface [30–32].

Dans un premier temps, la vitesse de formation du copolymère dépend de la vitesse de la réaction entre les groupes réactifs des chaînes correspondantes. A partir d'un taux de recouvrement critique, la réaction va être fortement limitée par la barrière de potentiel imposée par le franchissement de la brosse de copolymère formée à l'interface [33]. Les homopolymères résiduels doivent adopter une configuration étirée de faible entropie afin de franchir la brosse de polymère. Cette barrière de potentiel est d'autant plus élevée que les chaînes sont longues. Certaines études mettent également en évidence un régime intermédiaire dicté par la diffusion des chaînes réactives vers l'interface, dépendant de la longueur des chaînes et de la réactivité des groupes chimiques [31, 32]. Une réactivité élevée et des chaînes suffisamment longues devraient favoriser le passage par un régime contrôlé par la diffusion. On parle alors de réaction contrôlée par la diffusion (régime DC, "diffusion control-

led”) par opposition à une réaction contrôlée par la réaction (régime RC, ”reaction controlled”).

1.2.2 Phénomènes à l’interface

La réaction de greffage entre polymères fonctionnalisés à l’interface en l’absence de cisaillement peut être étudiée à l’aide de films de polymères amorphes et monodisperses mis en contact (ou des dispersions grossières de polymères) et chauffés au dessus de la T_g des composants [34–42].

La topologie de l’interface au cours du recuit peut être suivie par exemple par TEM (après une coupe transversale du système). La figure 1.3 montre l’exemple d’une interface entre polymères PMMA/PS, fonctionnalisés en bout de chaîne, avant recuit (a) et après 20 (b) et 60 (c) minutes de recuit à 200°C [36]. Des instabilités se développent à l’interface au cours du chauffage (figure 1.3b) et une phase organisée de copolymère à bloc est finalement observée (figure 1.3c).

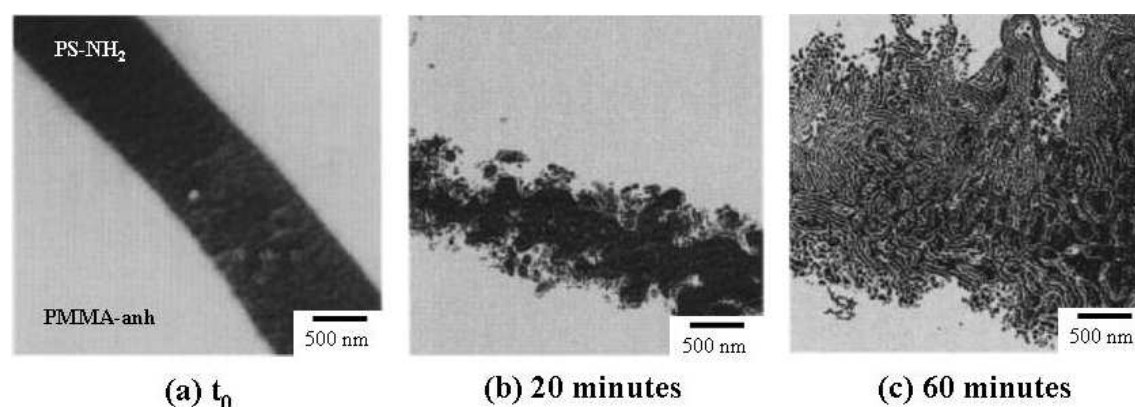


FIG. 1.3 – Evolution d’un mélange PS terminé amine (17 000 g/mol) et PMMA terminé anhydride (30 000 g/mol) au cours d’un recuit à 200°C sous vide, observation par TEM, marquage du PS au ruthénium (noir) [36]

Au cours du recuit, quelques pourcents de copolymères sont formés. Cela correspond à un taux de couverture de l’interface largement supérieur à la valeur de saturation. Cette dernière est estimée entre 0.1 et 0.4 chaînes/nm^2 environ, selon la composition et la taille des chaînes [34–42]. Les instabilités observées (figure 1.3b) correspondent à des fluctuations locales de la courbure de l’interface fixées par la formation de copolymère (figures 1.4a à 1.4c). Lyu et al. attribuent ces fluctuations locales de l’interface aux fluctuations thermiques [36]. Les instabilités peuvent également résulter de la relaxation du système suite à l’abaissement de la tension in-

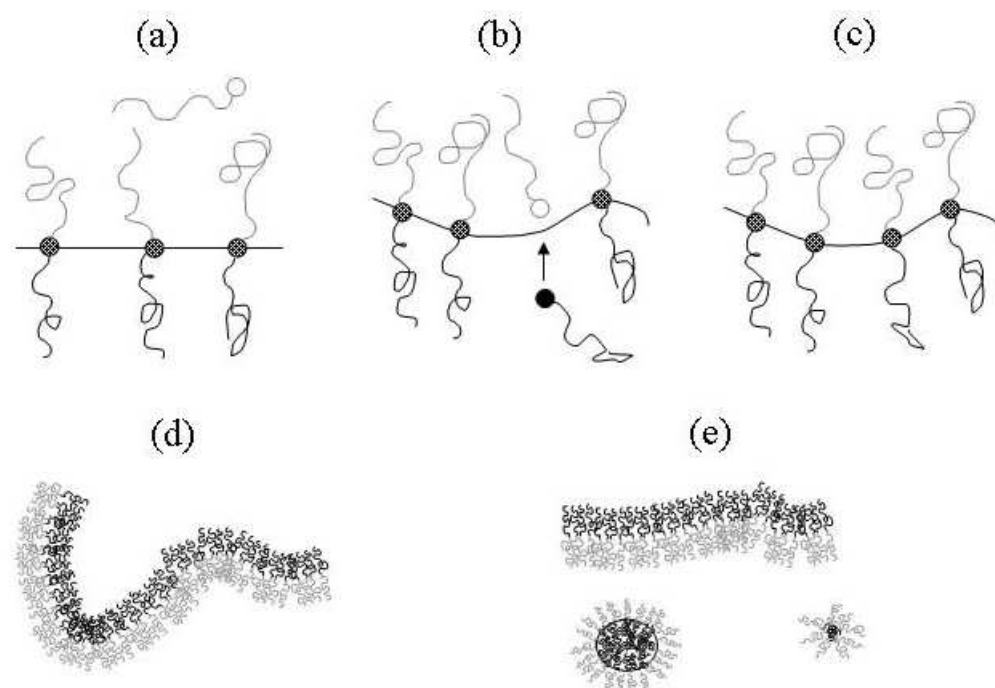


FIG. 1.4 – Description schématique de la formation d’instabilités à l’interface suivie de la formation de micelles et de micro-émulsions d’après Lyu et al. [36] et Kim et al. [42]

terfaciale, avec la formation de copolymère, jusqu’à une valeur nulle voir légèrement négative. Les fluctuations permettraient de retrouver une tension interfaciale positive [34, 35, 43]. La réaction entre polymères réactifs peut donc se poursuivre une fois la saturation de l’interface atteinte. Lorsque la pénalité entropique d’étirement des brosses devient trop forte, l’interface est déstabilisée et des micro-émulsions apparaissent (copolymères et homopolymères expulsés, figures 1.4d et 1.4e). Cette génération spontanée d’aire interfaciale est un paramètre clé du processus. L’amplitude des instabilités (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d’amplitude) et la formation de micro-émulsions dépendent de la cinétique de la réaction et du taux de conversion à l’interface.

1.2.3 Paramètres contrôlant la cinétique de la réaction

Des études expérimentales sur des systèmes statiques [38, 39] et dynamiques [25, 28] ont permis de confirmer que la cinétique de la réaction entre polymères fonctionnalisés dépend de la réactivité des groupes réactifs. La cinétique de la réaction

dépend également de la position des groupes réactifs sur les chaînes. Les groupes fonctionnels en bout de chaîne réagissent plus vite que ceux situés sur la chaîne [41]. Les bouts de chaînes ont en effet tendance à ségréger vers l'interface [44]. La taille des chaînes de polymères joue également un rôle sur la cinétique de la réaction.

Considérons tout d'abord, le cas d'une cinétique contrôlée par la réaction (et non par la diffusion des chaînes, masse molaires moyennes inférieures à 50 000 g/mol environ et réactivité élevée des groupes fonctionnels) [34–38, 40, 41]. Yin et al. ont par exemple étudié la formation de copolymères à l'interface entre PMMA-anhydride et PS-NH₂ (groupes en bouts de chaînes) en fonction de la masse molaire moyenne (15 000 g/mol ou 28 000 g/mol). Une plus grande quantité de copolymère PMMA-b-PS symétrique est formée plus rapidement à l'interface (statique) dans le cas des chaînes de petites tailles (15 000 g/mol) ; la réaction atteint de plus un palier dans le cas des chaînes de masse molaire plus élevée (28 000 g/mol) [37]. Plusieurs propositions peuvent être avancées pour expliquer ce résultat. Lorsque la taille des chaînes augmente, la concentration en groupes réactifs diminue. Une dilution des espèces réactives (par des homopolymères non réactifs ou en variant la fraction de fonctions réactives sur les chaînes) ralentit également la réaction et des instabilités de plus faibles amplitudes sont observées [34, 35, 38, 41]. La barrière de potentiel imposée par le franchissement des brosses de copolymères peut devenir trop élevée lorsque la taille des chaînes est grande [30]. La diminution de tension interfaciale nécessaire à la formation d'instabilités est par ailleurs plus importante quand les chaînes sont longues [34, 35]. D'autre part, l'épaisseur de l'interface disponible pour la réaction diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes et de la force de ségrégation entre les espèces [111]. Jones et al. ont récemment confirmé expérimentalement que plus la force de ségrégation est élevée, plus le taux de conversion est faible [40]. De même, Majumdar et al. relie la diminution de taille de nodules de PA-x,y¹ dans SEBS maléisé à la diminution de la concentration en groupe amides sur les chaînes de PA (selon x et y), qui permet de disposer de plus de groupements oléfiniques pour interagir avec le SEBS [45].

La combinaison de ces phénomènes améliore la cinétique de la réaction de greffage pour les petites chaînes de polymères réactives.

Considérons maintenant une réaction à l'interface contrôlée par la diffusion des

¹PA-x,y désigne le type de polyamide employé parmi PA-4,6 PA-6,9 PA-6,10 PA-6,12 PA-12,12. Plus x et y sont élevés, moins les chaînes de PA contiennent de groupes amides. Une partie des chaînes sont difonctionnelles. Les mélanges contiennent 20 % de PA-x,y. Le SEBS maléisé est un copolymère polystyrène-b-(polyéthylène-co-polybutène)-b-polystyrène contenant des groupes anhydride maléique greffés sur le bloc éthylène/butadiène.

chaînes. Le passage par un régime de diffusion a été observé récemment dans des mélanges extrudés de polymères fonctionnalisés en bout de chaîne PMMA-anhydridé ($M_n = 93\,000$ g/mol) et PS-NH₂ ($M_n = 10\,000$ g/mol) [46] et dans les systèmes PS-OH ($M_n = 70\,000$ g/mol) et PMMA-COCl₂ ($M_n = 15\,000$ g/mol) [47]. Le mélangeage simultané de polymères réactifs identiques de masses molaires moyennes différentes (rapport de l'ordre de 3 entre les masses molaires moyennes) permet de mettre en évidence le greffage préférentiel des chaînes de plus petites tailles [46, 48].

1.2.4 Stabilité du copolymère à l'interface

La stabilité du copolymère formé à l'interface peut jouer un rôle sur la réaction de greffage. Un copolymère stable à l'interface peut en effet empêcher la poursuite de la réaction. Dans des systèmes modèles statiques, des perturbations de l'interface de 500 nm d'amplitude ont été observées pour un système asymétrique PMMA-anhydridé/PS-NH₂ (30000 g/mol et 17000 g/mol) [36] alors que leur amplitude est plus faible (de l'ordre de 200 nm) dans le cas de la formation d'un copolymère symétrique (de l'ordre de 60000 g/mol) [37]. Les copolymères symétriques sont en effet plus stables à l'interface alors que les copolymères asymétriques ont tendance à s'agréger sous forme de micelles [5]. L'expulsion d'un copolymère de l'interface ("pull-out") dépend également de l'architecture du copolymère (nombre de branches) et de la taille des chaînes [38]. Des chaînes de faibles masses molaires, voisines ou inférieures à la limite entre points d'enchevêtrement, sont plus mobiles [37].

1.2.5 Effet du cisaillement

Jeon et al. ont étudié la réaction entre anhydride maléique et amine aliphatique à l'interface entre chaînes de PMMA et de PS [41]. En présence de cisaillement, les constantes de réaction mesurées sont beaucoup plus élevées que celles mesurées en statique. Les auteurs attribuent ce résultat à une probabilité de collision des chaînes plus élevée avec la convection et à la création d'interface due au cisaillement. Le mécanisme de création d'interface est représenté schématiquement à la figure 1.5 dans le cas de mélanges de polymères réactifs ou non [49].

De plus, l'expulsion de l'interface de copolymères greffés ou composés de segments de masses molaires élevées est facilitée par le cisaillement [50, 51].

La combinaison d'un choix astucieux des paramètres moléculaires d'un système de polymères fonctionnalisés et du cisaillement a permis d'exploiter l'extrusion réactive comme outil de synthèse de copolymères greffés. Orr et al. ont réalisé un

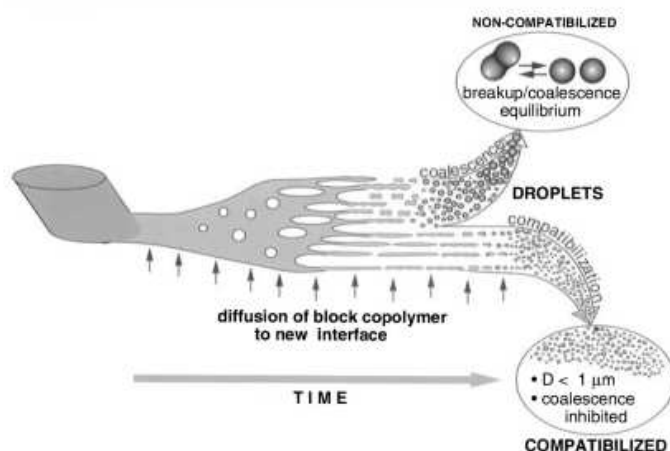


FIG. 1.5 – Développement de la morphologie au cours du mélange de 2 polymères immiscibles réactifs ou non en présence de cisaillement [49]

mélange de PS-NH₂ (M_n = 25 000 g/mol, I_p ≈ 1) avec 30 % en masse de PI-anhydridé (M_n = 25 000 g/mol, I_p ≈ 1) où la totalité des chaînes de PI sont greffées à l'issue de l'extrusion (180°C, environ 10 minutes) [27]. Le mélange formé, constitué de 60 % de copolymère à bloc, s'organise spontanément en une phase cylindrique de copolymère à bloc gonflée par les chaînes de polystyrène restantes (observation du mélange en sortie d'extrudeuse).

1.2.6 Cas des polymères multifonctionnalisés

Les polymères réactifs employés dans l'industrie ont le plus souvent plusieurs sites réactifs répartis le long de la chaîne. On peut par exemple citer le styrène copolymérisé avec l'anhydride maléique (SMA) ou l'éthylène copolymérisé avec l'acide acrylique ou l'anhydride maléique (P(E-co-AA) ou P(E-co-MAh)). La structure des copolymères greffés et le taux de conversion devraient dépendre de la teneur en groupes réactifs du copolymère employé.

Une fois qu'une chaîne est greffée en un point, il s'établit une compétition entre le greffage d'une nouvelle chaîne et la poursuite du greffage sur la chaîne déjà greffée (sur les autres sites réactifs de la chaîne). La structure du copolymère formé est fonction de la réactivité des groupes réactifs employés [52]. Dans le cas d'une réaction lente à l'interface, le copolymère formé a tendance à avoir une structure indépendante de la teneur en groupe réactif [52, 53]. Le premier mécanisme est favorisé. Dans le cas d'une réaction rapide, le deuxième mécanisme est favorisé et des copolymères d'architectures très complexes peuvent être obtenus [52, 54]. Le copolymère a alors tendance à adopter une conformation plane à l'interface et le nombre de chaînes

greffées nécessaires pour couvrir l'interface d'une particule de taille similaire diminue avec l'augmentation de la teneur en groupes réactifs [52]. Des hétérogénéités de composition des copolymères ainsi formés sont souvent observées [41, 54, 55].

L'utilisation de greffons très courts combinée à une réaction rapide à l'interface a permis d'obtenir des taux de copolymères greffés élevés [2] voir la consommation quasiment totale de l'espèce limitante [24, 25].

La formation de copolymères greffés riches en greffons affecte les propriétés mécaniques des matériaux [12]. D'une part, la densité des enchevêtrements entre le squelette multifonctionnalisé greffé et la phase correspondante diminue avec l'augmentation du nombre de greffons sur les chaînes [52]. D'autre part, plusieurs études mettent en évidence l'instabilité des copolymères greffés complexes à l'interface, ce qui contribue également à la détérioration des propriétés. Une partie du copolymère migre dans une des phases où il s'organise en agrégats [24, 41, 56, 57]. Une partie de ces études concerne des mélanges de polymères compatibilisés par des polymères réactifs, la limite de miscibilité entre le polymère réactif et l'espèce du mélange non réactive joue alors également un rôle sur le départ du copolymère formé de l'interface [56, 57].

1.3 Structuration par des copolymères

La morphologie d'un mélange de polymères obtenu par extrusion réactive est dictée par l'auto-organisation du copolymère formé à l'interface. Un mélange homogène n'est obtenu que si les homopolymères peuvent être incorporés dans les domaines microséparés. La morphologie finale est déterminée par l'organisation du copolymère, la quantité relative des deux homopolymères et leurs masses molaires.

1.3.1 Propriétés d'autoassemblage des copolymères

Nous nous intéresserons tout d'abord à l'organisation des copolymères massifs selon leur structure (composition et architecture).

L'incompatibilité chimique entre segments du copolymère associée à l'existence d'une liaison covalente entraîne une microséparation de phase. Considérons le cas le plus simple des copolymères à blocs constitués de chaînes liées chimiquement par une extrémité (dibloc). L'incompatibilité chimique peut être décrite par le paramètre de Flory-Huggins χ défini par :

$$\chi = \frac{Z}{kT} [\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})]$$

où Z est le nombre de monomères plus proches voisins et ε_{AB} l'énergie d'interaction par monomère entre A et B. Une interaction répulsive ($\varepsilon > 0$) correspond à un paramètre χ positif. La microséparation de phase s'accompagne d'une perte d'entropie du système, due à la localisation du point de jonction et à l'étirement des chaînes de façon à conserver une densité uniforme. L'entropie des blocs est inversement proportionnelle à N , le nombre total de monomères. C'est donc le produit χN qui contrôle l'état de ségrégation du système.

A haute température, l'entropie domine et le mélange peut être dans un état désordonné. A plus basse température, la minimisation de l'enthalpie du système conduit à la minimisation des surfaces de contact mutuel. L'étirement des chaînes perpendiculairement à l'interface est limité par la diminution d'entropie conformationnelle associée. L'équilibre entre répulsion et étirement des chaînes conditionne la taille et la morphologie des domaines. Selon la composition des chaînes, différentes morphologies (sphérique, cylindrique, gyroïde et lamellaire, voir figure 1.6) périodiquement ordonnées (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de période) sont observées. Un copolymère asymétrique adopte une interface courbée afin de minimiser l'étirement du bloc le plus long [58]. L'adoption de cette configuration se faisant au détriment de l'entropie du bloc le plus court, l'état d'énergie minimale peut correspondre à un état frustré où plusieurs rayons de courbure sont possibles, c'est le cas de la phase gyroïde (figure 1.6).

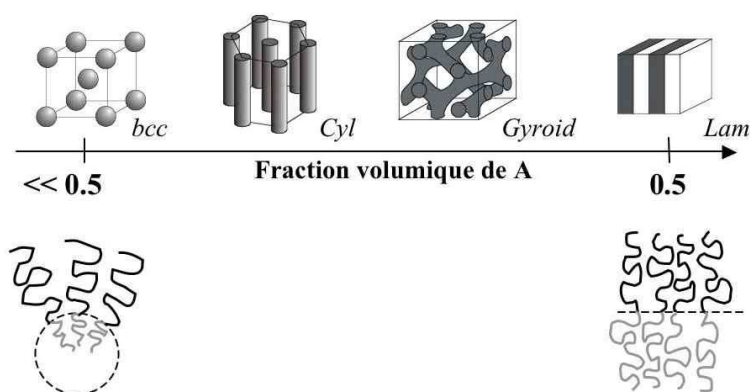


FIG. 1.6 – Evolution schématique du rayon de courbure et de la structure adoptée par un copolymère à bloc en fonction de sa composition (fraction volumique)

Des modèles statistiques (en régime de ségrégation forte ($\chi N \gg 100$) ou faible ($\chi N \ll 100$)) ont permis de prédire les plages de stabilité des différentes morphologies (transition ordre/ordre) et le passage à la phase désordonnée (transition ordre/désordre, notée ODT, $\chi N \approx 10$) [58–63]. La figure 1.7a présente par exemple le diagramme théorique obtenu par Matsen [59, 60], confirmé expérimentalement

pour le copolymère à bloc polystyrène-b-polyisoprène (PS-b-PI) par des techniques de microscopie et de diffusion (figure 1.7b) [64].

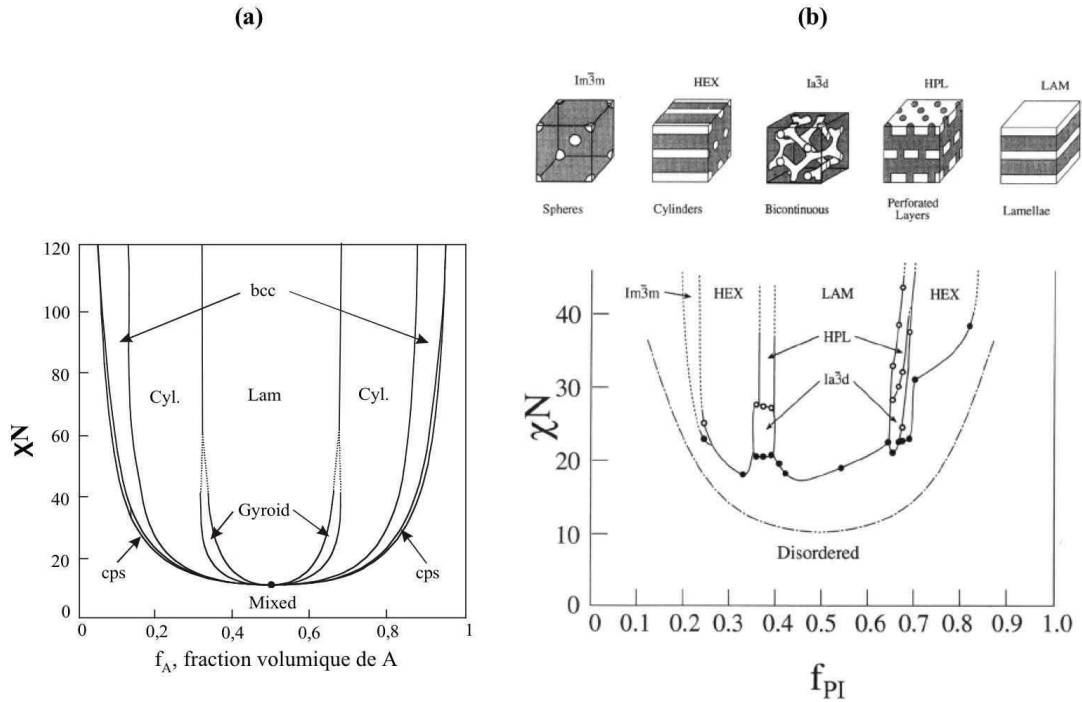


FIG. 1.7 – (a) diagramme de phases théorique d'un copolymère à bloc [59, 60] et (b) diagramme de phases expérimental pour le système PS-b-PI, où f désigne la fraction volumique [64]

En extrusion réactive, des copolymères greffés sont plus souvent formés que des copolymères à bloc (figure 1.2). Le copolymère greffé le plus simple est le copolymère en Y noté A_2B . L'effet de l'asymétrie d'architecture peut être perçu en considérant un copolymère A_2B de composition symétrique ($f_A = f_B$, figure 1.8). Un copolymère linéaire de même composition favoriserait une interface plane (phase lamellaire). Dans le cas du copolymère A_2B , la stabilisation d'une interface plane imposerait un étirement important des deux bras A afin de conserver une densité constante. Cette contrainte peut être relaxée en adoptant une interface courbée. Les transitions ordre/ordre sont donc généralement décalées vers des fractions volumiques de B plus élevées.

Le diagramme de phases de ce copolymère et plus généralement des copolymères étoiles à plusieurs branches a été calculé (figure 1.8) [65] et vérifié expérimentalement pour des copolymères de polystyrène et de polyisoprène (PS/PI) de différentes ar-

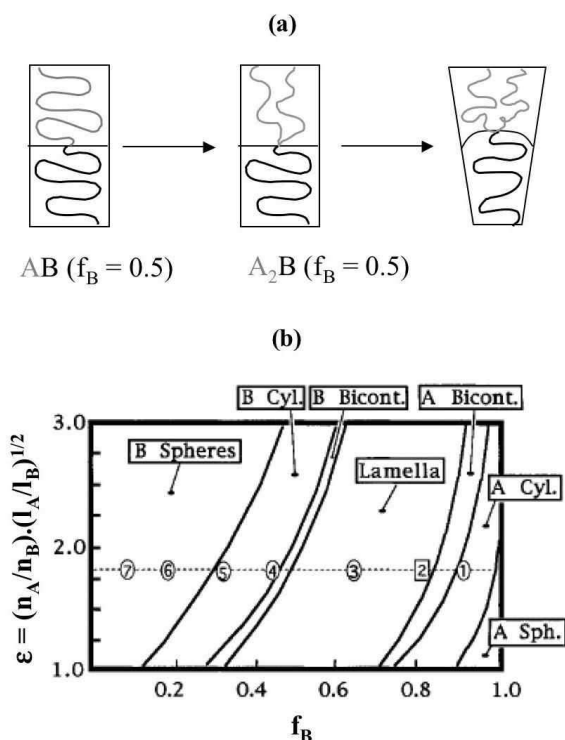


FIG. 1.8 – (a) Représentation schématique du rayon de courbure adopté par un copolymère A_2B symétrique en composition et (b) diagramme de phases théorique d'un copolymère $A_{n_A}B_{n_B}$ où $n_{A(B)}$ désigne le nombre de branches de $A(B)$ et $l_{A(B)}$ caractérise l'élasticité du polymère $A(B)$ et est définie comme le rapport entre le volume de la chaîne et son rayon de giration au carré [65]

chitectures et de polymolécularité bien contrôlée [66,67]. De nouvelles structures ont été observées expérimentalement pour les copolymères A_2B à des compositions où le système est frustré avec les bras A du côté concave de l'interface ("random oriented wormlike micelles") [66].

La morphologie de copolymères greffés plus complexes se rapproche fortement de celle d'une unité constitutive à un point de jonction, dans l'hypothèse où la distance entre points de jonction est suffisamment grande pour que ceux-ci se comportent de manière indépendante [68]. Par exemple, un copolymère multigreffé en peigne peut être apparenté à une succession de motifs A_2B (figure 1.9). Plus le nombre d'enchaînement est élevé, moins l'ordre à grande distance est préservé [69].

Un degré de liberté supplémentaire est apporté par la polydispersité qui est une donnée essentielle en extrusion réactive. Les polymères industriels présentent en effet une distribution de masse molaire des chaînes et une distribution de sites réactifs sur les chaînes. La formation de copolymères multigreffés introduit des hétérogénéités de composition et de structure des copolymères greffés. Une diminution de l'ordre à grande distance a été observée pour des copolymères aléatoirement greffés en plusieurs points de la chaîne (polybutadiène greffé polystyrène) [70]. Le système peut

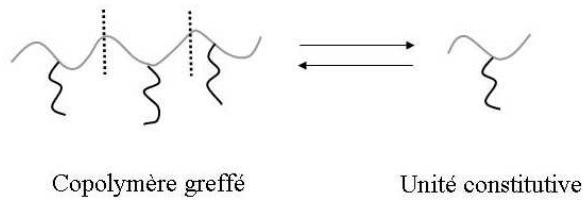


FIG. 1.9 – Représentation schématique du découpage d'un copolymère à 3 points de jonction en 3 unités élémentaires ne contenant qu'un seul point de jonction

également relaxer en changeant de rayon de courbure afin de conserver une densité de chaînes constante [71–73].

L'organisation de copolymères greffés obtenus par extrusion réactive devrait donc dépendre de la taille relative des greffons par rapport à la distance entre greffons sur le squelette. Les hétérogénéités résultant du processus de greffage et de la synthèse des copolymères devraient limiter l'ordre à grande distance et éventuellement affecter la nature de la phase stabilisée. L'extrusion réactive, même optimisée, ne permet pas forcément d'avoir un greffage total de toutes les espèces [24, 27], les homopolymères résiduels doivent donc être incorporés aux micro-domaines formés par les copolymères greffés.

1.3.2 Incorporation des homopolymères

Nous nous intéresserons tout d'abord aux mélanges binaires d'un copolymère et d'un homopolymère.

Cas des mélanges binaires copolymère/homopolymère

Dans le cas de mélanges riches en copolymères, il existe des interactions attractives de Van Der Waals entre les domaines dispersés qui tendent à favoriser une séparation de phase macroscopique alors que l'entropie de mélange tend à stabiliser la dispersion. Le facteur essentiel pour contrebalancer ces effets est la taille relative des homopolymères par rapport aux segments du copolymère de même nature [74, 75].

De Gennes a décrit l'incorporation de chaînes de polymère à des brosses de même nature greffées sur une surface. L'incorporation des homopolymères est d'autant plus difficile que les homopolymères sont longs et que la densité de brosses greffées est élevée [76]. Des observations théoriques [75] et expérimentales [77–81] réalisées sur des mélanges d'un copolymère dibloc symétrique avec un homopolymère de même nature qu'un des blocs ont mis en évidence 3 régimes de gonflement des domaines

de copolymères selon la taille relative de l'homopolymère par rapport au bloc de même nature. Ce rapport est noté α .

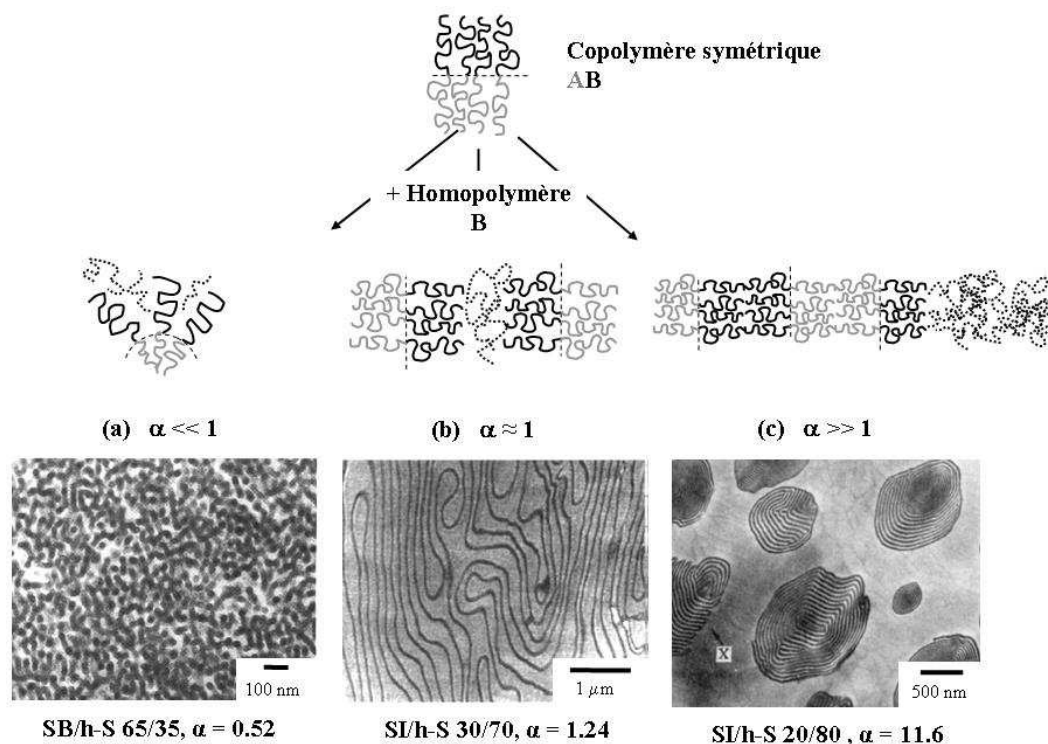


FIG. 1.10 – Représentation schématique de l'incorporation d'un homopolymère B à un copolymère dibloc AB symétrique selon la taille relative de l'homopolymère. Exemple d'incorporation de polystyrène monodisperse ($h-S$) à un copolymère symétrique monodisperse de SB (ou SI) (composition du mélange définie par $SB(I)/h-S$, TEM sur films obtenus par évaporation lente d'une solution puis recuit entre 130 et 150°C , PS apparaît en clair) d'après Koizumi et al. [80, 82] et Jeon et al. [81]

$\alpha \ll 1$, dit **régime wet brush** : les homopolymères gonflent les brosses dans les domaines microséparés. Lorsque la fraction en homopolymères est élevée, l'interface se courbe afin de minimiser la compression des blocs non gonflés et on observe une transition vers les phases gyroïdes, cylindriques et enfin micellaires pour une incorporation croissante d'homopolymères (figure 1.10a).

$\alpha \approx 1$, dit **régime dry brush** : les chaînes d'homopolymères sont solubilisées dans les microdomaines mais ne gonflent pas les brosses. Il n'y a pas de transition de phase mais l'ordre à grande distance disparaît. Dans le cas de la phase lamel-

laire, les plans s'écartent et peuvent finalement former des vésicules pour une teneur en homopolymère de plus en plus élevée (figure 1.10b).

$\alpha \gg 1$: la pénalité énergétique pour incorporer les chaînes d'homopolymère est trop forte. Une macroséparation de phase est observée dès que le mélange contient 10 à 15 % d'homopolymère. Deux phases en équilibre sont obtenues, une riche en copolymère et une riche en homopolymère (figure 1.10c).

Lorsque le copolymère à bloc est asymétrique et adopte un rayon de courbure spontané non nul, l'incorporation d'homopolymères du côté concave de l'interface est limitée quelque que soit le rapport des masses molaires [75, 77, 83]. Le changement de rayon de courbure conduirait en effet à un étirement défavorable du bloc majoritaire. La distribution en taille des chaînes à l'interface permet de mieux incorporer les homopolymères grâce à l'élargissement de l'interface segment greffé/chaîne d'homopolymère libre et à la relaxation de l'étirement des brosses [84, 85].

L'architecture du copolymère joue également un rôle sur la stabilisation des mélanges copolymère/homopolymère. Dans le cas d'un copolymère type A_2B , le gonflement par un homopolymère est en effet plus difficile du côté où il y a deux segments que du côté où il n'y a qu'un segment par point de jonction [86]. Les transitions de phases sont déplacées selon le côté de l'interface où les homopolymères s'incorporent. Par exemple, pour un copolymère I_2S , s'organisant en micelles cylindriques désordonnées (figure 1.11a), l'ajout de chaînes courtes de polyisoprène (I , $\alpha=0.19$) entraîne une transition de phase vers des vésicules, suite au mauvais gonflement des brosses greffées et ce malgré la faible valeur de α , (figure 1.11b) [86].

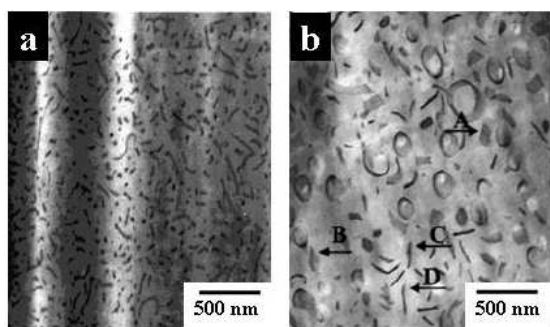


FIG. 1.11 – Morphologie d'un copolymère I_2S , fraction volumique de PS de 89 % (a) et d'un mélange du copolymère et de 6.8 % en masse de polyisoprène ($\alpha=0.19$) (b). Observation par TEM (isoprène en noir) de films obtenus par évaporation lente de solutions dans le toluène suivi d'un recuit de 2 semaines à $120^\circ C$, d'après Gido et coll. [86]. Les lettres sur le cliché (b) ne concernent pas notre étude

Stabilisation d'alliages ternaires

La présence des deux homopolymères de même nature que les segments constitutifs du copolymère est le cas le plus général en extrusion réactive. Pour des teneurs en copolymères élevées dans l'alliage ternaire, deux situations sont possibles. Si le copolymère accumulé à l'interface permet de diminuer suffisamment la tension interfaciale pour former une seule microphase, le copolymère peut structurer l'alliage à l'échelle nanométrique en incorporant les homopolymères. Les études résumées précédemment et des approches théoriques sur les mélanges ternaires suggèrent que cette situation n'est atteinte que pour un copolymère formant une microphase avec une courbure spontanée faible et des homopolymères de tailles relatives faibles [5, 83, 87]. En revanche, si le copolymère est asymétrique, il a tendance à quitter l'interface pour former des micelles dans une des phases et les homopolymères ne sont pas incorporés de manière satisfaisante [5, 83, 87]. Une séparation de phase macroscopique est alors observée.

Un alliage ternaire nanostructuré peut donc être obtenu si le copolymère est stable à l'interface et si les homopolymères sont bien incorporés dans les domaines de copolymères greffés. Ces conditions semblent être les mieux remplies pour un copolymère stabilisant une interface avec une courbure faible. Les phases lamellaires (interconnectées) ou les microémulsions bicontinues (phase éponges ou L_3 désordonnées) sont donc des phases très attractives.

Des microémulsions bicontinues ont été observées dans des mélanges symétriques d'homopolymères de faibles masses molaires ($\alpha \ll 1$) contenant de l'ordre de 10 % d'un copolymère à bloc symétrique (analogie avec les systèmes eau/huile/surfactant) [88–91]. Ce domaine d'existence très étroit en gamme de composition et de paramètres moléculaires est proche du point de Lifshitz (point tricritique de coexistence entre macroséparation de phase et microséparation de phase) [88–91]. Des études théoriques ont récemment montré que la polymolécularité des chaînes, l'utilisation d'homopolymères A et B de longueurs différentes ou de l'utilisation de copolymères triblocs au lieu de diblocs peuvent aider à stabiliser ce type de microphase en augmentant la flexibilité des bicouches [84, 92, 93]. Ceci a entre autre été confirmé expérimentalement par l'observation d'une phase éponge symétrique dans un mélange ABA/A (films obtenus par évaporation lente suivi d'un recuit) [94].

Une phase bicontinue a récemment été obtenue par extrusion réactive d'un mélange de polyéthylène (PE) et de polyamide-6 (PA-6) (figure 1.12). Le PE, d'indice de polymolécularité élevé (I_p de l'ordre de 5), est fonctionnalisé le long de la chaîne par des fonctions anhydride maléique. L'utilisation de greffons PA-6 mono-

aminés courts ($M_n = 2500$ g/mol) permet de combiner une réactivité élevée (couple anhydride/amine et taille du PA-6) avec un rapport de distance entre groupes réactifs et taille du greffon approprié à la stabilisation de microphases avec une courbure faible. Les hétérogénéités résultant par ailleurs du processus de greffage et de la synthèse des copolymères facilitent les fluctuations locales de courbure (flexibilité des bicouches) et participent à la stabilisation de la morphologie bicontinue observée (figure 1.12c). L'incorporation du PE libre est également facilitée par le greffage sélectif des chaînes les plus longues (i.e. les plus riches en sites réactifs) [2,3].

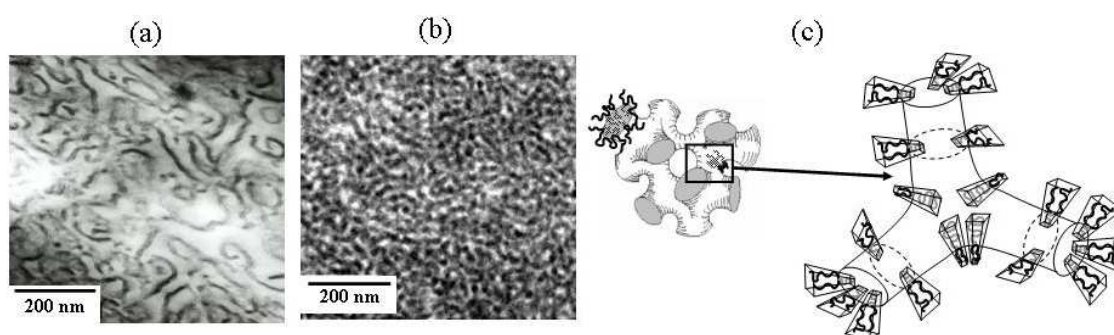


FIG. 1.12 – (a) *microémulsion bicontinue dans un mélange de PE ($M_n = 9300$ g/mol, $I_p \approx 5$, 1 mol% de groupes anhydride maléique) extrudé avec 20 % PA-6 (2500 g/mol) et (b) après extraction des homopolymères libres. Le PA apparaît en noir et le PE en blanc. (c) Représentation schématique du rôle de la polydispersité sur les variations de rayon de courbure et la stabilisation de phases bicontinues (PE en noir et PA en gris) [2, 3]*

1.4 Relation structure/propriétés

Les propriétés des mélanges de polymères dépendent dans une certaine mesure de leur morphologie. Dans le cas de polymères multigreffés, la formation de ponts moléculaires entre les microdomaines en quantité suffisante devrait permettre d'obtenir des propriétés améliorées par analogie aux propriétés des mélanges de polymères contenant des triblocs ou des pentablocs [95]. Cette idée est détaillée dans le cas des systèmes PE/PA-6 décrits précédemment [2,3]. Une phase micellaire gonflée ou une phase bicontinue gonflée peuvent être obtenues selon la fraction de fonctions anhydride sur le squelette PE. Les domaines de PA de la phase micellaire peuvent être connectés selon le schéma de la figure 1.13a. La formation d'une phase co-continue

(figure 1.13b), correspondant à une meilleure connectivité du PA-6, devrait permettre des associations de propriétés physiques optimales.

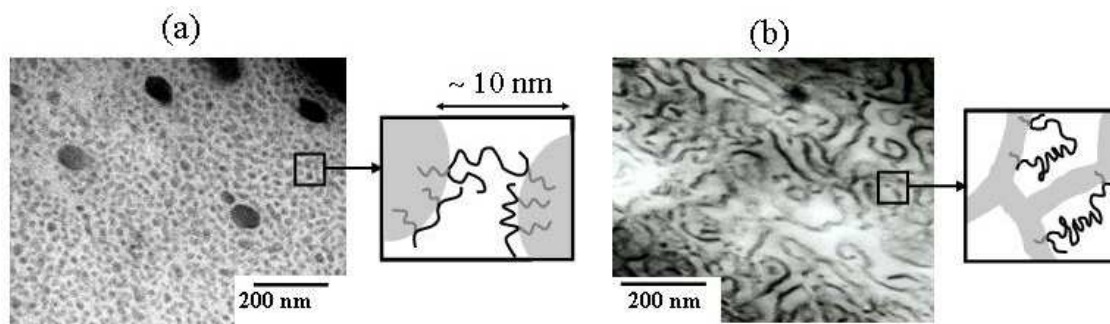


FIG. 1.13 – Alliages nanostructurés PE/PA-6 obtenus par extrusion réactive. Image TEM (PE blanc, PA noir) et représentation schématique des mécanismes de connectivité pour la phase micellaire gonflée (a) et de la phase éponge gonflée (PE noir, PA gris) (b) [2, 3]

La figure 1.14 représente l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour du PE massif, un mélange PE/PA-6 non réactif et deux mélanges réactifs (phase micellaire et bicontinue). Le PE et le mélange non réactif s'écoulent à la température de fusion du PE. Dans les systèmes réactifs, les matériaux ne s'écoulent totalement qu'après la fusion du PA-6. La présence de domaines de PA-6 interconnectés, soit par des ponts moléculaires, éventuellement combiné à une morphologie co-continue permet d'améliorer la tenue thermomécanique (présence d'un plateau de module). La valeur au plateau est d'autant plus élevée que le réseau de PA-6 au travers du matériau est robuste.

Dans cet exemple, les chaînes de PA-6 sont à peine enchevêtrées (masse entre enchevêtrement estimée à 2 000 g/mol [96]), ce qui présente l'avantage de favoriser la formation de copolymère et d'atteindre une teneur en copolymère greffé élevée dans le mélange. L'adhésion entre la phase PA-6 et le copolymère devrait en revanche être limitée. Ce défaut est toutefois contrebalancé par la cristallinité des chaînes de PA-6.

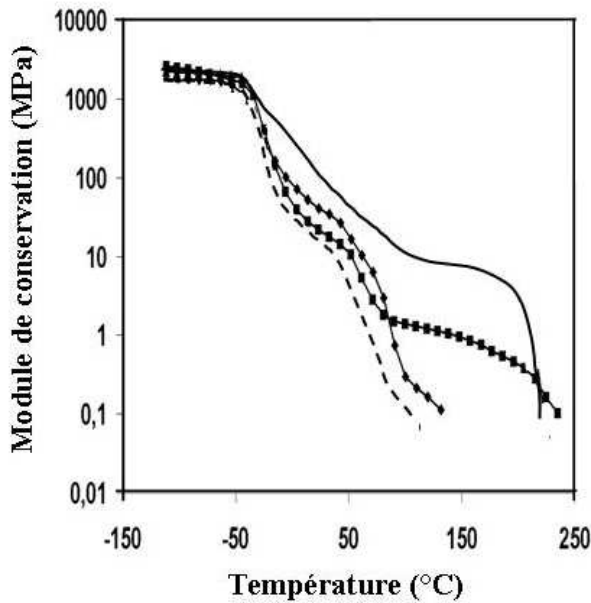


FIG. 1.14 – Evolution du module de conservation avec la température pour le polyéthylène (trait pointillé), un mélange PE/PA-6 non réactif (\diamond), un mélange PE/PA-6 organisé en phase micellaire gonflée (\blacksquare) ou en phase bicontinue gonflée (trait plein). Mesures par analyse mécanique différentielle (DMA) en tension pour une amplitude de déformation de 0.1 % (20 microns) à une fréquence d'1 Hz et un balayage en température de 3°C/min)

1.5 Position de l'étude

Notre étude concerne l'application de ces concepts à la synthèse de matériaux nanostructurés PMMA/PA. L'extrusion réactive devrait donc permettre de préparer un alliage de polymères conservant la transparence du PMMA et présentant des propriétés du PA. Les polyamides sont en effet résistants à la majorité des solvants et ont une température de fusion relativement élevée (de l'ordre de 200°C). Le PA principalement employé ici est le polyamide-6 ($T_f \approx 220^\circ\text{C}$) ; il est identique à celui utilisé dans l'étude des mélanges PE/PA (2500 g/mol) [2, 3]. Le PMMA employé porte des fonctions acide sur les chaînes. Un traitement thermique permet de contrôler la réactivité du PMMA en créant des groupes anhydride sur les chaînes, très réactifs avec la fonction amine du PA.

Des mélanges extrudés PMMA/PA sont décrits dans la littérature. Dedecker et al. ont étudié des mélanges PMMA/PA comtabilisés par des copolymères de styrène et d'anhydride maléique [57]. Dégée et al. ont étudié la rhéologie de mélanges P(MMA-co-MAA)/PA compatibilisés par neutralisation des groupes acide avec des cations ou formation *in-situ* de fonctions anhydride sur P(MMA-co-MAA) [22]. La société Rohm et Haas a également développé des mélanges de PA ($M_n \geq 18000$ g/mol) et copolymères méthacryliques contenant des groupes anhydride afin d'utiliser les copolymères formés comme additifs dans des formulations à base de poly-

amide [97,98]. Les auteurs observent que la soude ajoutée au mélange de polymères catalyse la réaction de greffage [97,98].

Dans notre étude, une méthode de caractérisation basée sur l'extraction sélective des chaînes de PMMA non greffées et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été développée afin de déterminer la fraction et la composition du copolymère formé. La morphologie des matériaux a par ailleurs été caractérisée par microscopie électronique en transmission (TEM) en sortie d'extrudeuse et après recuit au dessus de la température de fusion du polyamide. Nous pouvons ainsi déterminer les caractéristiques des chaînes de PMMA et de PA afin d'obtenir des matériaux PMMA/PA nanostructurés stables.

Ce concept est ensuite étendu à l'étude de mélanges à base d'un copolymère à bloc PMMA-b-PBA-b-PMMA, dont les blocs PMMA sont réactifs et de polyamide-6. Ce système devrait permettre d'obtenir des matériaux contenant des copolymères à blocs greffés présentant des morphologies et des propriétés originales.

Chapitre 2

Polymères employés et conditions d'extrusions

Les polymères employés dans cette étude et les conditions d'extrusion sont décrits dans ce chapitre. Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les polymères sont présentées dans les articles du chapitre 3 et résumées à l'annexe A.

Les analyses IRTF ont été réalisées au laboratoire selon le mode opératoire employé au laboratoire d'études des matériaux du CERDATO (ARKEMA, B. Ernst, R. P. Eustache) par M. Gonnin. Les analyses RMN ont principalement été réalisées au laboratoire d'études des matériaux du CERDATO (ARKEMA, B. Ernst, R. P. Eustache) par J.C. Chiajese.

2.1 PMMA fonctionnalisé

Le PMMA fonctionnalisé employé pour l'extrusion réactive doit porter des groupes très réactifs vis à vis de la fonction amine des chaînes de polyamide. Des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique (notés P(MMA-co-MAA)) ont été employés. Un traitement thermique permet de former des groupes anhydride sur ces chaînes [99], les fonctions anhydride sont en effet connues pour leur réactivité élevée avec les fonctions amine [13].

Les copolymères P(MMA-co-MAA) ont été synthétisés par ARKEMA par polymérisation en suspension. Les monomères (MMA et MAA) sont dispersés dans l'eau en présence d'un amorceur organosoluble. La stabilisation est assurée par l'agitation et un agent de suspension hydrosoluble (de type alcool polyvinylique ou polyacrylique), éliminé par la suite par lavage.

Des copolymères contenant 5 (5.4), 7.5 (8) et 10 (10.8) % en masse (nombre) de

monomères MAA ont été synthétisés. Ils sont notés PMMAx, où x désigne la fraction molaire en fonctions acide. Ils sont donc notés PMMA5, PMMA8 et PMMA10.

Un PMMA, fourni par ARKEMA, contenant des fonctions acide carboxylique et anhydride diméthylglutarique a également été employé. Il est noté PMMA8-Ah5.4 (également noté PMMA2 à la section 3.4) où 8 désigne la fraction molaire initiale estimée en fonction acide et 5.4 correspond à celle en fonction anhydride.

Un homopolymère de PMMA (fourni par ARKEMA, noté PMMA0) a également été utilisé comme témoin pour les extrusions réactives.

Les caractéristiques de ces copolymères sont données au tableau 2.1.

TAB. 2.1 – Caractéristiques des copolymères employés

PMMAx	Mn ^a (g/mol)	Ip ^a	analyse IRTF		analyse RMN					Tg ^e (°C)
			% mol anhydride ^b	% mol acide ^b	% mol acide ^c	% mol acide ^d	mm ^d	mr ^d	rr ^d	
PMMA0	24 000	2.1	0	0	0	0	8	42.5	49.5	115
PMMA8-Ah5.4	45 000	2.0	5.4	2.5	/	/	4.5	46	49.5	120
PMMA5	48 000	2.1	0.3	3.5	5	4.5	3	37	60	121
PMMA8	35 000	2.0	0.1	8.5	7	/	4 ^f	36 ^f	60 ^f	132
PMMA10	35 000	2.0	0.1	9.5	10	9.5	2.5	42	55.5	137

^adéterminés par SEC dans le THF (étalonnage universel)

^bdéterminés par IRTF en solution dans le chloroforme, ± 0.1 mol% pour les groupes anhydride et ± 0.8 mol% pour les groupes acide

^cdéterminé par RMN ¹H dans le CDCl₃ ou la d-pyridine

^ddéterminés par RMN ¹³C dans le CDCl₃

^edéterminé par DSC, évolution commentée à la section 3.3

^fdéterminé par RMN ¹H dans le CDCl₃

Le chauffage des copolymères PMMAx permet de promouvoir la formation de groupes anhydride sur les chaînes. Des groupes anhydride intramoléculaire diméthylglutarique (appelés pour simplifier anhydride glutarique) peuvent en effet se former à haute température (typiquement à partir de 180°C) par condensation d'un groupe acide avec le groupe voisin, soit acide, soit ester. La réaction de deux acides adjacents ou d'un acide et d'un ester voisin produit respectivement de l'eau (figure 2.1a, voie 1) et du méthanol (figure 2.1a, voie 2). Grassie et McNeill proposent l'intermédiaire réactionnel représenté schématiquement à la figure 2.1b pour la réaction dans le cas d'une réaction entre groupes acide et ester voisins [99, 100].

Les copolymères obtenus par traitement thermique sont désignés par PMMAx-Ahy, où x correspond à la fraction molaire en fonctions acide sur le copolymère avant traitement thermique et y désigne la fraction molaire en fonctions anhydride après

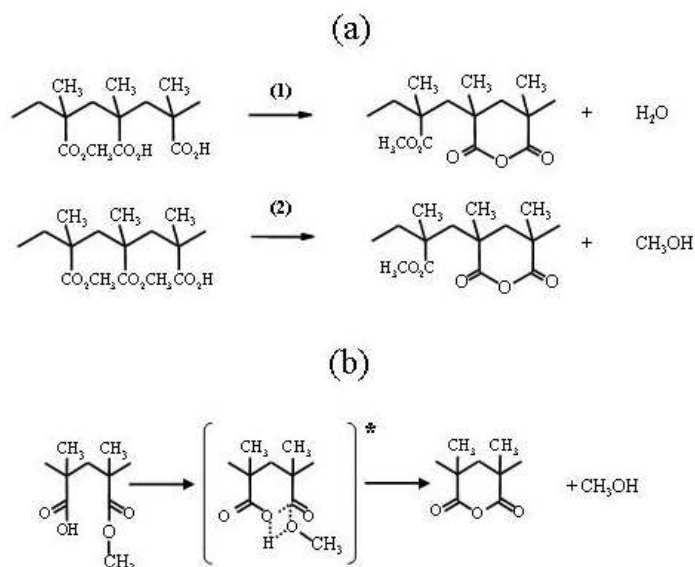


FIG. 2.1 – (a) voies de formation possibles de groupe anhydride sur les copolymères $P(\text{MMA-co-MAA})$ et (b) état de transition supposé de la réaction [99, 100]

traitement thermique (déterminés par IRTF). Lorsque le traitement thermique est réalisé en présence de soude, les copolymères obtenus sont notés PMMAx-AhyS.

2.2 Tribloc MBM fonctionnalisé

Le copolymère à bloc PMMA-b-PBA-b-PMMA symétrique, noté MBM, a été synthétisé par ARKEMA par polymérisation radicalaire contrôlée [101]. Il comporte un bloc central de polybutylacrylate entouré de deux blocs de PMMA de même taille. Le bloc polybutylacrylate est polymérisé sous balayage d'azote à partir d'un dialcoxyamine. Les blocs MMA sont ensuite polymérisés en solvant. Les blocs de PMMA contiennent des monomères MAA, ils sont donc fonctionnalisés. Les caractéristiques de ce copolymère sont données au tableau 5.1.

TAB. 2.2 – Caractéristiques de MBM

Mn ^a (g/mol)	Ip ^a	% mol BA ^b	% mol MMA ^c	% mol MAA ^c	% mol anhydride ^c
70 000	2.1	34	57	8	1

^adéterminés par SEC dans le THF (étalonnage universel)

^bdéterminé par RMN ¹H dans le CDCl₃

^cdéterminés par IRTF en solution dans le chloroforme

Afin de former des groupes anhydride supplémentaires, le copolymère MBM a

été chauffé à 195°C sous vide pendant 24 h. Les traitements thermiques n'ont pas été réalisés à plus haute température afin d'éviter la réticulation du bloc acrylate de butyle, observée pour des chauffages prolongés à 235°C sous vide. Le copolymère obtenu a une fraction molaire en fonctions anhydride de 2 % et acide de 6 %. Le copolymère MBM de cette composition a été utilisé pour les extrusions réactives avec le PA-6.

2.3 Polyamide

La majorité des polyamide-6 employés dans cette étude ont été synthétisés par ARKEMA. Le PA est obtenu par chauffage d'un mélange d'eau et de monomères ϵ -caprolactame, également appelés Lactame-6 (noté LA-6). L'ajout de laurylamine (dodécylamine) ou d'acide stéarique permet d'ouvrir le cycle de LA-6, de contrôler la masse molaire et la nature des bouts de chaîne. L'ajout de laurylamine ou d'acide stéarique permet d'obtenir des chaînes terminées respectivement alkyle/amine (voir figure 2.2, voie 1) ou alkyle/acide (figure 2.2, voie 2). L'ajout d'acide stéarique au début de la synthèse et de laurylamine à la fin de la synthèse permet d'obtenir un PA terminé alkyle/alkyle (figure 2.2, voie 3).

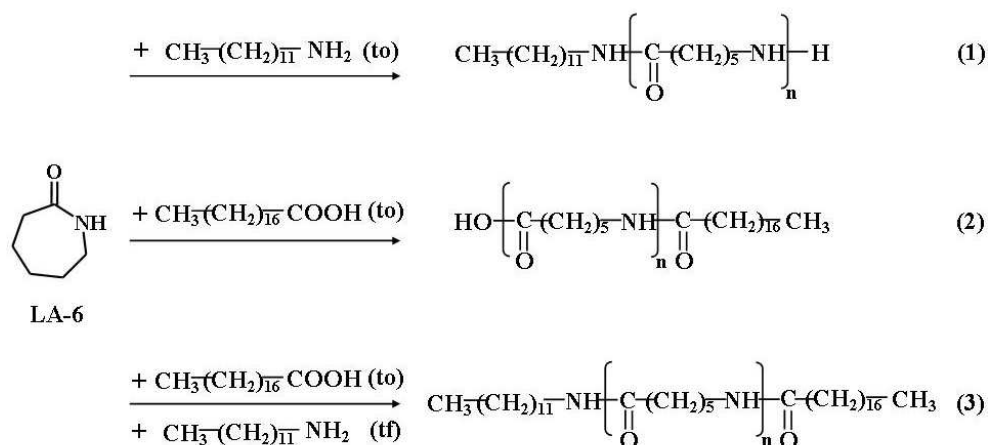


FIG. 2.2 – Les différentes synthèses et les différentes terminaisons des PA. (to) désigne le début de la synthèse et (tf) désigne la fin de la synthèse

Les différents PA employés dans l'étude sont décrits au tableau 5.2. Le PA terminé alkyle, et donc non fonctionnel, est noté PA-nf. Deux PA terminés alkyle/amine ont été synthétisés avec des masses molaires moyenne en nombre, estimées avec la

composition du milieu réactionnel, à 2500 et 6000 g/mol. Ils sont notés respectivement PA-2.5k et PA-6k. La terminaison alkyle des chaînes permet d'éviter la condensation des chaînes de PA par amidation lors de l'extrusion. Un PA-6 commercial de la société DOMO a également été employé (Domamid 27). Il est noté PA-15k et est terminé COOH/NH₂.

TAB. 2.3 – Caractéristiques des polyamide-6 employés

PA	dosage des bouts de chaînes ^a			analyse RMN		Tf ^d (°C)	Tc ^d (°C)	X _c ^d
	fraction	fraction	fraction	Mn ^b	Mn ^c			
	CH ₃	COOH	NH ₂	(g/mol)	(g/mol)			
PA-2.5k	41	12	47	3200	2550	218	185	35
PA-6k	38.7	6.8	54.5	2600	4220	219	180	33
PA-15k	0	57	43	17500	18800	222	178	32
PA-nf	92.5	7.5	0	/	2400	215	185	35

^adéterminés par RMN ¹H dans le CDCl₃ avec du TFA

^bdéterminé par RMN ¹H dans le CDCl₃ avec du TFA, dosage des bouts de chaîne amine

^cdéterminé par RMN ¹H dans le CDCl₃ avec du TFA, dosage des bouts de chaîne acide et méthyle

^ddéterminés par DSC

Les estimations de la masse molaire moyenne en nombre des PA par différentes techniques (voir annexe à la page 151) sont en accord pour PA-2.5k et PA-15k (tableau 5.2). Il y a un moins bon accord pour PA-nf et PA-6k. PA-6k contient vraisemblablement beaucoup de très petites chaînes aminées. Nous pouvons noter que malgré leur faible taille, les PA sont bien semi-cristallins (taux de cristallinité X_c donné au tableau 5.2).

Le taux de monomère résiduel (LA-6) est estimé à 7 % en nombre par RMN. Un séchage à 80°C sous vide pendant 24 heures permet d'obtenir une fraction molaire de LA-6 résiduel de l'ordre de 2 %.

2.4 Réaction de greffage et conditions d'extrusion

2.4.1 Réaction de greffage

La réaction de greffage se fait essentiellement entre les groupes anhydride et amine, la réaction entre groupes amine et acide carboxylique étant beaucoup plus lente [13]. La formation des liaisons amides sera négligée par la suite par rapport à la formation des liaisons imides.

La réaction entre fonctions anhydride et amine est bien connue. Elle a lieu en deux étapes, représentées schématiquement à la figure 2.3. Tout d'abord, le cycle anhydride s'ouvre pour former un acide amique. L'imide est formé dans un deuxième

temps. Des études sur des systèmes modèles (anhydride phtalique et benzylamine) en solvant montrent que la deuxième étape est l'étape limitante [102].

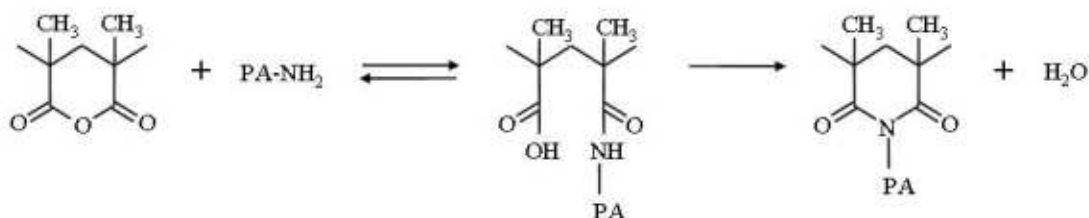


FIG. 2.3 – Réaction entre une fonction anhydride et une fonction amine

Dans notre étude, les copolymères greffés formés sont notés PMMA_x-Ahy-*g*-PA.

2.4.2 Conditions d'extrusion

Les mélanges PMMA/PA ont été réalisés au laboratoire dans une micro extrudeuse. Quelques mélanges ont par ailleurs été réalisés au CERDATO sur des extrudeuses en débit continu (10 à 15 kg/h), ces essais sont décrits à l'annexe C. La micro-extrudeuse principalement employée dans cette étude est une extrudeuse DACA corotative d'une capacité de 3 g. Un canal de recirculation permet d'ajuster le temps de mélangeage (figure 2.4). Les polymères, séchés au préalable à 80°C sous vide pendant 24h, sont introduits simultanément dans l'extrudeuse dans des proportions PMMA (MBM)/PA 80/20 à 50/50 en masse. Les mélanges PMMA/PA sont préparés à 225°C, température à laquelle le PA est fondu (tableau 5.2), pendant 10 minutes à 60 tours/minute. Les mélanges MBM/PA sont quant à eux réalisés à 250°C, 200 tours/minute en 6 minutes. Les mélanges sont réalisés sous balayage d'azote afin d'éviter la dégradation des composants des mélanges [103,104]. L'extrudeuse est équipée d'un capteur de force qui permet de mesurer la charge (N) lors de l'extrusion. L'évolution de la charge est représentative de l'évolution de la viscosité du mélange. Quelques extrusions ont été réalisées dans des conditions similaires dans une micro extrudeuse DSM de plus grande capacité (15 g).

La composition des mélanges en un ou plusieurs points de l'extrudat est vérifiée par SEC ou RMN. Les mélanges sont bien homogènes.

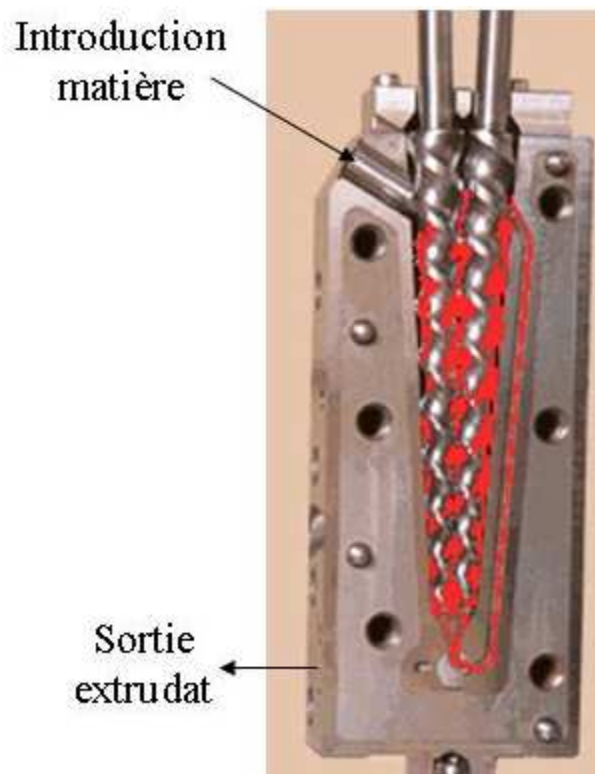


FIG. 2.4 – *Extrudeuse DACA*

Chapitre 3

Alliages PMMA/PA obtenus par extrusion réactive : contrôle du greffage et de la morphologie

3.1 Résumé des résultats

Cette section rassemble les principaux résultats concernant la synthèse de copolymères greffés et de matériaux nanostructurés PMMA/PA par extrusion réactive. La majorité des résultats sont présentés sous forme d'articles :

- **”Synthesis of graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 by reactive blending : control and characterization”**
par M Freluche, I Iliopoulos, M Milléquant, JJ Flat et L Leibler. Cet article s'intéresse à la formation contrôlée de groupes anhydride sur les chaînes de PMMA et présente une méthode de caractérisation des mélanges (composition du mélange ternaire et du copolymère greffé). Cette méthode est basée sur la SEC dans l'alcool benzylique combinée à l'extraction sélective des chaînes libres de PMMA. La teneur en copolymère greffé et sa composition sont ensuite étudiées en fonction de la composition du PMMA fonctionnalisé et de celle des mélanges. Il est noté ”article 1” (section 3.2).
- **”Morphological stability of reactive blends of polymethylmethacrylate and polyamide-6”**
par M Freluche, I Iliopoulos, JJ Flat et L Leibler. Cet article traite de la morphologie de quelques mélanges PMMA/PA 80/20 en sortie d'extrudeuse en fonction de la réactivité du système (composition du PMMA et longueur des greffons). La stabilité de ces différents systèmes, au cours d'un recuit au dessus de la température de fusion du PA, est ensuite discutée en fonction de

ces paramètres. Il est noté "article 2" (section 3.3).

– **"Self-organized materials and graft copolymers of Polymethylmethacrylate and Polyamide-6 obtained by reactive blending"**

par M Freluche, I Iliopoulos, JJ Flat, AV Ruzette et L Leibler, publié dans *Polymer* (2005, 46, 6554-6562). Cet article traite de la relation entre la fonctionnalité du PMMA et la morphologie des mélanges, à base d'un PA de faible masse molaire, en sortie d'extrudeuse et après recuit, afin d'étudier la stabilité du copolymère greffé à l'interface. Quelques propriétés des mélanges PMMA/PA liées à la structuration des alliages sont également décrites. Il est noté "article 3" (section 3.4).

Par souci de clarté, les principaux résultats des articles sont présentés au début de ce chapitre. Ils sont complétés par d'autres résultats présentés à l'annexe B. Les résultats sont ensuite discutés afin de dégager les paramètres qui contrôlent la réaction de greffage et par la même, la morphologie et les propriétés des alliages formés. Cette partie peut être lue indépendamment des articles et des compléments expérimentaux.

3.1.1 Contrôle de la réactivité du PMMA

Des PMMA portant des groupes anhydride intramoléculaires ont été obtenus par traitement thermique de copolymères P(MMA-co-MAA), notés PMMAx. Lorsque les PMMAx sont chauffés, typiquement au dessus de 180°C, les fonctions acide peuvent réagir avec le groupe voisin soit acide, soit ester, pour former des groupes anhydride glutarique (voir page 34) [99]. Les traitements thermiques ont été réalisés en extrudeuse (temps de séjour de quelques minutes) ou en étuve (temps de séjour de 0.5 à 48 heures) entre 180 et 300°C sous vide ou balayage d'azote (article 1). La composition des copolymères PMMAx-Ahy obtenus est déterminée par IRTF. La formation des fonctions anhydride peut être reliée à la distribution des monomères MAA sur les chaînes de PMMAx qui détermine la fraction de groupes anhydride obtenus par réaction entre deux groupes acide adjacents ou entre un acide et un ester voisins (estimation selon le modèle de Markov, article 1 et annexe B.1). L'évolution de la teneur en groupes acide en fonction de la formation des groupes anhydride est reportée à la figure 3.1 pour PMMA5 et PMMA10.

Le tableau 3.1 liste les caractéristiques des copolymères PMMAx-Ahy obtenus par traitement thermique. Aucune dégradation significative des chaînes n'est observée par SEC après un traitement thermique, même long (48 h à 235°C sous vide, voir PMMA5-Ah4 et PMMA10-Ah8.3 au tableau 3.1). Le taux d'anhydride formé dépend fortement de la température de chauffage. Une température élevée de l'ordre

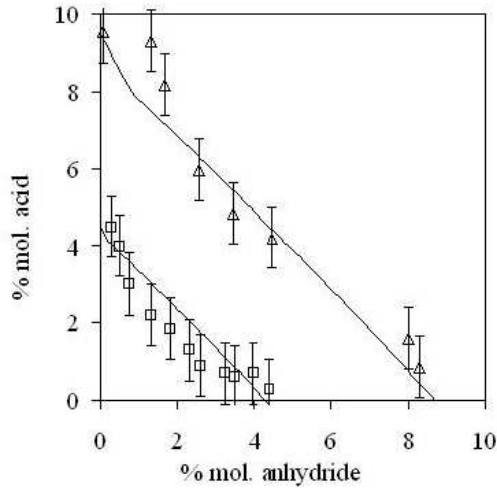


FIG. 3.1 – Evolution de la teneur en fonctions acide de PMMA10 (Δ) et PMMA5 (\square) en fonction de la formation des groupes anhydride par traitement thermique. Les courbes correspondent à l'estimation de cette teneur selon la distribution des monomères MAA sur les chaînes (loi de Markov du premier ordre) (article 1)

de 300°C est nécessaire pour obtenir plusieurs pourcents de fonctions anhydride en quelques minutes (PMMA10-Ah4.5 au tableau 3.1). La formation de groupes anhydride peut être catalysée par la soude (annexe B.2). Par exemple, 1 passage en extrudeuse à 300°C sous vide (1 min 30) permet de former 2.5 % molaire de groupes anhydride sur PMMA10 (PMMA10-Ah2.5) alors que 6.8 % molaire sont obtenus après un traitement thermique équivalent avec 600 ppm de soude (PMMA10-Ah6.8S). On peut supposer qu'après extrusion, la soude reste associée aux chaînes de PMMAx-AhyS sous forme de carboxylate de sodium.

Des groupes anhydride peuvent également être formés lors de l'extrusion réactive sur PMMAx et PMMAx-Ahy. Ceci peut être mis en évidence par extrusion des copolymères seuls dans les conditions appliquées lors de l'extrusion réactive (10 minutes à 225°C). La quantité de groupes anhydride formés dans ces conditions est d'autant plus élevée que la fraction molaire en fonctions acide sur le PMMA fonctionnalisé est élevée (tableau 3.1).

Les copolymères PMMAx et PMMAx-Ahy décrits au tableau 3.1 ont été utilisés dans les mélanges avec PA afin de balayer une grande gamme de composition des PMMA fonctionnels et des rapports variés distance entre groupes anhydride et longueur des greffons.

TAB. 3.1 – Caractéristiques des PMMA fonctionnalisés

PMMAx-Ahy	Traitement thermique	Mn ^a (g/mol)	Ip ^a	mol%		après extrusion seul ^c	
				anhydride ^b	acide ^b	mol % anhydride ^b	Mn entre anhydride ^d (g/mol)
PMMA5 ^e	/	48 000	2.1	0.3	4.5	0.5	20 000
PMMA5-Ah4	étuve, 235°C, 48 h	42 000	2.2	4.0	0.8	4.1	2500
PMMA10	/	35 000	2.0	0.1	9.5	1.1	9100
PMMA10-Ah2.5	extrusion, 300°C, 1.5 min	32 000	2.2	2.5	6.0	2.9	3500
PMMA10-Ah3.4	extrusion, 300°C, 3 min	32 000	2.3	3.4	5.0	3.8	2700
PMMA10-Ah4.5	extrusion, 300°C, 4.5 min	33 000	2.3	4.5	4.2	4.6	2200
PMMA10-Ah8.3	étuve, 235°C, 48 h	32 000	2.3	8.3	0.9	8.4	1200
PMMA5-Ah4.4S	extrusion, 300°C, 1.5 min, 600 ppm NaOH	44 000	2.1	4.4	0.2 (35) ^f	4.4	2300
PMMA10-Ah6.8S ^e	extrusion, 300°C, 1.5 min, 600 ppm NaOH	40 000	2.1	6.8	1.8 (10) ^f	7.5	1300
PMMA8-Ah5.4 ^e	/	42 000	2.0	5.4	2.5	5.7	1800

^adéterminés par SEC dans le THF (étalonnage universel)

^bdéterminés par IRTF en solution dans le chloroforme. Incertitude estimée à ± 0.1 % pour les groupes anhydride et ± 0.8 % pour les groupes acide

^cPMMAx-Ahy extrudé seul à 225°C pendant 10 minutes sous balayage d'azote (simulation des conditions d'extrusion réactive avec PA)

^dmasse molaire moyenne du segment de chaîne entre deux groupes anhydride (estimation pour une masse molaire moyenne de monomère à 100 g/mol)

^ePMMA5, PMMA8-Ah5.4 et PMMA10-Ah6.8S sont respectivement désignés par PMMA1, PMMA2 et PMMA3 dans l'article 3 (section 3.4)

^ffraction de groupes acide neutralisés par la soude, exprimée en pourcentage

3.1.2 Mise en évidence et caractérisation du greffage

Dans un premier temps, des mélanges non réactifs (PMMA0/PA-2.5k et PMMAx-Ahy/PA-nf) et des mélanges réactifs (PMMAx-Ahy/PA-2.5k) contenant 20 à 30 % en masse de PA sont comparés (article 2 et annexe B.3). Quelques observations préliminaires permettent de mettre en évidence la réaction de greffage entre PA et PMMA réactif.

- La charge mesurée sur l'extrudeuse (représentative de l'évolution de la viscosité) reste constante pendant le mélangeage des systèmes non réactifs alors qu'elle augmente fortement dès l'introduction des composants des systèmes réactifs (annexe B.3).
- Les extrudats des systèmes non réactifs sont blancs et correspondent à une dispersion hétérogène du PA en nodules de diamètre moyen supérieur au micron. Les joncs de PMMAx-Ahy/PA-2.5k sont en revanche translucides (article 2).

Cette dernière observation est en accord avec la taille moyenne des dispersions de PA-2.5k dans PMMAx-Ahy observées par TEM. Des clichés représentatifs de la morphologie de PMMA5/PA-2.5k 80/20 sont par exemple donnés à la figure 3.2 (a et b). Le PA, marqué, apparaît en noir et le PMMA en clair. Le PA est dispersé en nodules de taille moyenne de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres (figure 3.2a, coupe transversale de l'extrudat). La dispersion est déformée dans le sens de l'écoulement (coupe longitudinale, figure 3.2b). Dans la suite de cette étude, les images TEM représentatives de la morphologie des systèmes sont obtenues à partir de coupes transversales des extrudats.

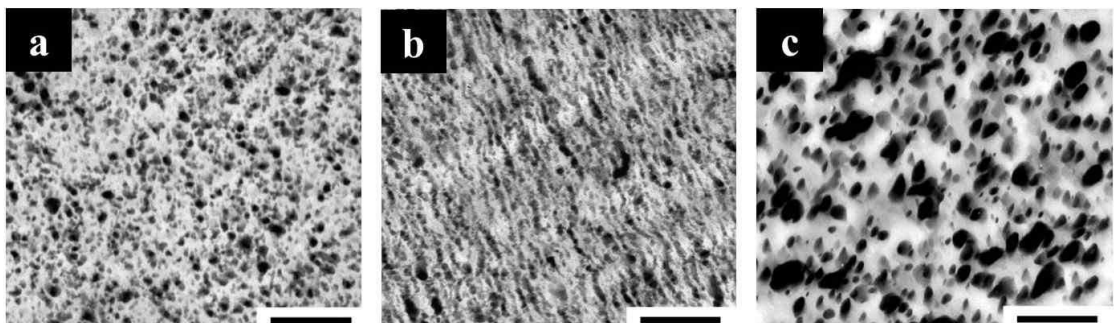


FIG. 3.2 – Image TEM représentative de la morphologie du mélange PMMA5/PA-2.5k 80/20 coupé perpendiculairement au sens de l'écoulement (a) et dans le sens de l'écoulement (b) et du mélange PMMA5/PA-15k 80/20, coupe transversale (c). La barre d'échelle correspond à 500 nm (article 2)

Lorsque la taille des greffons augmente (PA-6k puis PA-15k), les joncs sont moins translucides, voir opaques pour les mélanges avec PA-15k, quel que soit le PMMA réactif employé (article 2). L'opacité peut être corrélée à une dispersion de PA moins fine (figure 3.2c pour PMMA5/PA-15k 80/20). Par ailleurs, plus la masse molaire du PA est élevée, moins la charge augmente au cours de l'extrusion (annexe B.4). Ces observations suggèrent que la quantité de copolymère formé diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes de PA. La cinétique de la réaction de greffage dépend en effet de la taille des chaînes (section 1.2).

Bien que PMMA5 ne contienne qu'une faible fraction de groupes anhydride (0.5 mol%, tableau 3.1), la dispersion de PA-2.5k dans les mélanges est relativement fine. Le PA-2.5k a été utilisé par la suite ; il est plus simplement désigné par PA. Les mélanges PMMA/PA ont été caractérisés par extraction sélective des chaînes de PMMA non greffées avec du chloroforme et par chromatographie d'exclusion stérique (éluant : alcool benzylique à 130°C). Les différentes étapes de caractérisation sont représentées schématiquement à la figure 3.3 et détaillées dans l'article 1 (section 3.2). A notre connaissance, il n'y a pas de solvant sélectif du PA dans des mélanges PMMA/PA. Le copolymère greffé pur n'a donc pas pu être isolé des mélanges.

Les chaînes de PMMA extraites ont été caractérisées par IRTF (annexe B.5) et par SEC (article 1). Il n'y a pas de sélectivité significative des chaînes de PMMA selon leur longueur au cours du greffage. L'extraction sélective permet de déduire la fraction de chaînes de PMMA ayant réagi ($\pm 5\%$) et la chromatographie d'exclusion stérique, la fraction de chaînes de PA ayant réagi (± 5 à 15%). La combinaison de ces deux techniques permet d'estimer la composition de l'alliage ternaire et la composition moyenne du copolymère greffé (en masse, ± 5 à 7%). On peut finalement déduire de ces résultats la fraction moyenne de groupes anhydride ayant réagi sur les chaînes de PMMA greffées ($\pm 10\%$). Cette estimation prend en compte les fonctions anhydride formées au cours de l'extrusion réactive (tableau 3.1).

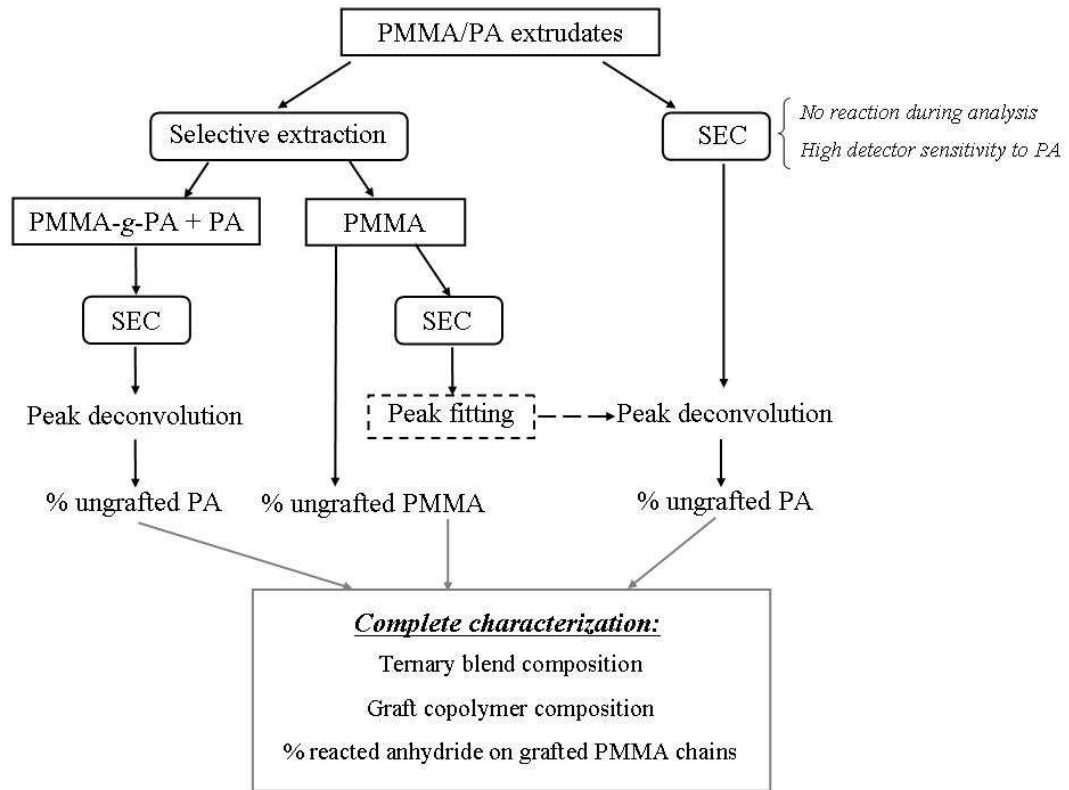


FIG. 3.3 – Description schématique de la méthode de caractérisation des mélanges PMMA/PA par extraction sélective des chaînes de PMMA non greffées (chloroforme) et par SEC dans l'alcool benzylique à 130°C (article 1)

3.1.3 Caractérisation des mélanges

Le tableau 3.2 donne les caractéristiques des mélanges PMMA_x-Ahy/PA obtenues par cette méthode. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'effet de la composition du PMMA fonctionnel et de la composition du mélange sur la formation de copolymère greffé et la morphologie du mélange en sortie d'extrudeuse (article 1 et article 2).

effet de la fraction d'anhydride sur PMMA_x et de la composition du mélange

L'évolution de la fraction de PMMA et de PA ayant réagi en fonction de la fraction molaire en groupes anhydride de PMMA a été étudiée dans un premier temps pour PMMA₁₀-Ahy extrudé avec 20 % de PA (figure 3.4a). La teneur en groupes anhydride employée prend en compte les groupes additionnels formés au

TAB. 3.2 – Caractéristiques des mélanges PMMA/PA

PMMAx-Ahy	teneur en PA	$\frac{NH_2}{\text{anhydride}}$	composition du ternaire			% PMMA-g-PA ^{a,b}	copolymère greffé	
			% PMMA libré ^a	% PA libré ^b	% PA ^c		% anhydride consommé ^d	
PMMA5	20	2	48	11	41	20	215 ^e	
PMMA5-Ah4	20	0.25	32	7	62	22	27	
PMMA5-Ah4.4S	20	0.23	44	3	53	32	42	
PMMA10	20	0.9	52	12	36	22	104	
PMMA10-Ah2.5	20	0.35	52	11	37	24	45	
PMMA10-Ah3.5	20	0.26	50	10	40	26	36	
PMMA10-Ah4.5	20	0.22	48	9	43	26	30	
PMMA10-Ah8.3	20	0.12	36	8	56	21	12	
PMMA10-Ah6.8S	20	0.13	60	7	33	40	36	
PMMA8-Ah5.4	20	0.2	32	8	60	20	16	
PMMA5	30	3.5	28	11	61	32	370 ^e	
PMMA5-Ah4	30	0.42	18	8	75	30	42	
PMMA5-Ah4.4S	30	0.39	30	7	63	37	53	
PMMA10-Ah4.5	30	0.37	39	11	50	37	55	
PMMA8-Ah5.4	30	0.32	14	10	76	27	26	
PMMA8-Ah5.4	40	0.5	6	15	79	32	34	

^adéterminés par extraction sélective des chaînes de PMMA non greffées, $\pm 5\%$

^bdéterminés par SEC dans l'alcool benzylique à 130°C, $\pm 3\%$

^cestimé à ± 5 à 7%

^destimé à $\pm 10\%$

^ele taux d'anhydride consommé est largement supérieur à la quantité disponible. Ceci pourrait être lié à la présence d'un excès de fonctions amine dans ces mélanges

cours de l'extrusion réactive (tableau 3.1). On ne prend pas en compte pour l'instant PMMA10-Ah6.8S contenant des groupes acide neutralisés par la soude.

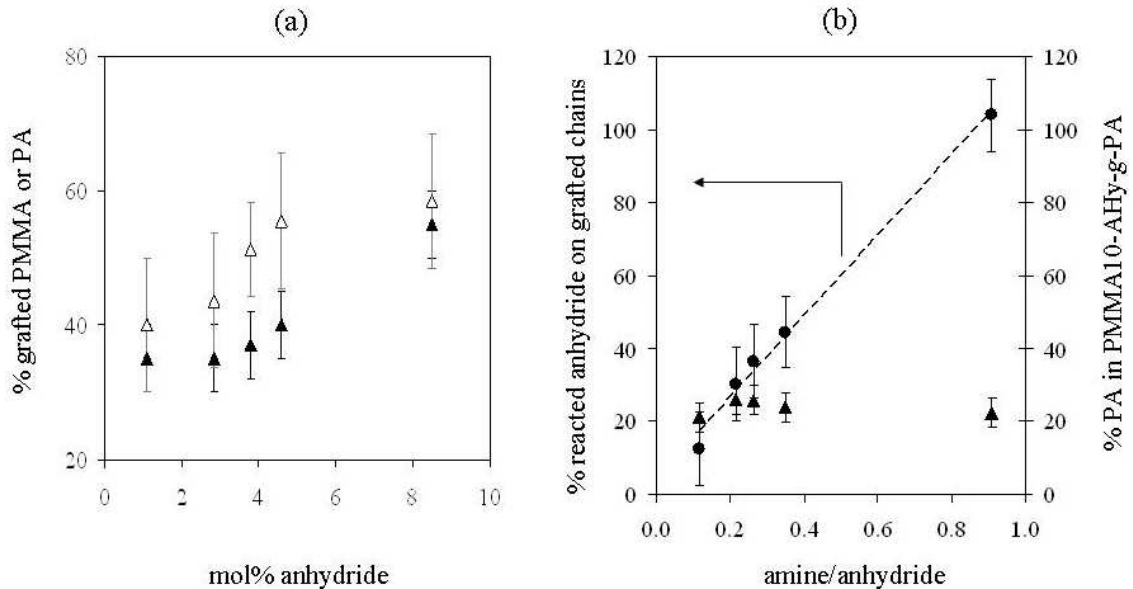


FIG. 3.4 – (a) Fraction de PMMA (▲) ou de PA (△) ayant réagi dans les mélanges PMMA10-Ahy/PA-2.5k 80/20 en fonction de la teneur en groupes anhydride. (b) Fraction de groupes anhydride ayant réagi sur les chaînes de PMMA10-Ahy greffées (●) et teneur en PA du copolymère greffé (▲), en fonction du rapport amine/anhydride (article 1)

Les taux de greffage augmentent avec la teneur en groupes anhydride sur les chaînes. Ils sont assez élevés, même pour un mélange avec un PMMA contenant peu de fonctions anhydride (35 % de PMMA et 40 % de PA greffés pour PMMA10/PA 80/20). La teneur en copolymère greffé, donnée au tableau 3.2, varie de 36 ± 5 % (PMMA10/PA 80/20) à 56 ± 5 % (PMMA10-Ah8.3/PA 80/20). L'augmentation de la fraction en groupes réactifs peut en effet améliorer la cinétique de la réaction de greffage.

La teneur en copolymère greffé peut être corrélée à la morphologie des mélanges¹. Des images TEM de la morphologie de PMMA10/PA 80/20, PMMA10-Ah4.5/PA 80/20 et PMMA10-Ah8.3/PA 80/20 sont par exemple données à la figure 3.5. La taille de la dispersion diminue avec l'augmentation de la fraction molaire en groupes anhydride sur PMMA10-Ahy et donc avec la teneur en copolymère greffé.

¹La viscosité des PMMA fonctionnalisés (rhéologie capillaire) dans les conditions d'extrusion réactive (225°C, 10 à 1000 s⁻¹) ne dépend pas significativement de la composition des chaînes. La

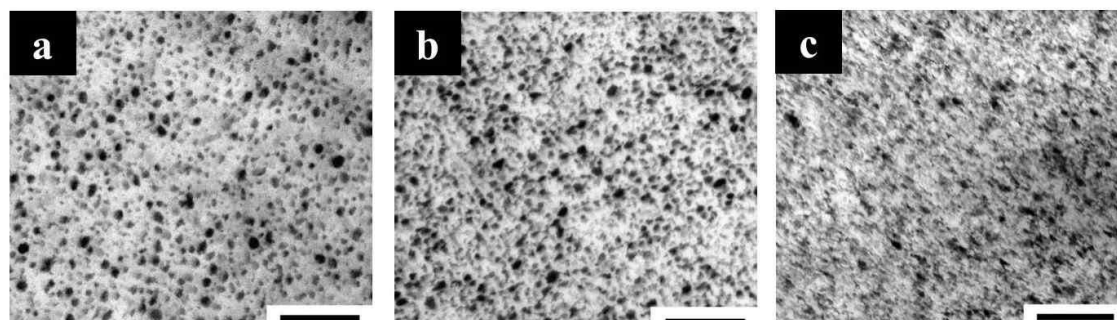


FIG. 3.5 – Image TEM représentative de la morphologie du mélange PMMA10/PA-2.5k 80/20 (a), PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k 80/20 (b) et PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k 80/20 (c) en sortie d'extrudeuse. La barre d'échelle correspond à 500 nm (article 2)

Bien que la série PMMA5-Ahy/PA ne comporte que deux points, les mêmes tendances sont observées (figure 3.6 et tableau 3.2).

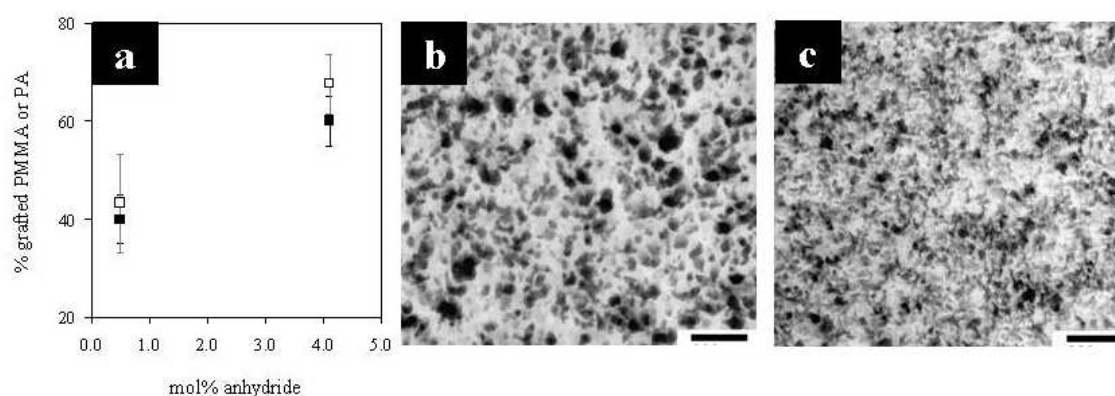


FIG. 3.6 – (a) pourcentage de PMMA (■) ou de PA (□) ayant réagi dans les mélanges PMMA5-Ahy/PA-2.5k 80/20. Morphologie de PMMA5/PA-2.5k 80/20 (b) et PMMA5-Ah4/PA-2.5k 80/20 (c) en sortie d'extrudeuse. La barre d'échelle correspond à 200 nm (article 1)

morphologie observée dépend donc principalement de la formation de copolymère greffé à l'interface PMMA/PA.

Les fonctions amine sont le plus souvent en défaut dans les mélanges étudiés, le greffage total des chaînes de PA n'est cependant jamais observé (tableau 3.2). Le taux d'anhydride moyen ayant réagi sur les chaînes de PMMA10-Ahy greffées (déduit des résultats précédents) et la composition moyenne du copolymère greffé obtenu (teneur moyenne en PA) sont représentés en fonction du rapport amine/anhydride à la figure 3.4b pour les mélanges PMMA10-Ahy/PA 80/20. Le greffage incomplet du PA peut s'expliquer par la consommation totale des fonctions anhydride de PMMA10 pour le mélange PMMA10/PA. La consommation des groupes anhydride est cependant loin d'être totale dans les autres mélanges PMMA10-Ahy/PA (figure 3.4b). On peut remarquer que la composition du copolymère formé ne varie quasiment pas avec la fraction en groupes anhydride sur PMMA10-Ahy, les copolymères contiennent entre 20 et 26 ± 5 % de PA dans les mélanges 80/20 (figure 3.4b et tableau 3.2). La même observation peut également être faite pour les mélanges PMMA5-Ahy/PA (tableau 3.2)².

En conclusion, à une teneur en PA donnée dans le mélange, des copolymères greffés de compositions relativement proches sont obtenus malgré les différences de composition des PMMA fonctionnels.

L'extrusion d'un PMMA fonctionnalisé avec une quantité plus élevée de PA (par rapport aux mélanges 80/20 précédemment décrits) conduit à la formation d'un copolymère greffé plus riche en PA et en quantité plus importante. Par exemple, l'extrusion de PMMA10-Ah4.5 avec 30 % de PA permet d'obtenir 50 % d'un copolymère greffé contenant en moyenne 37 % de PA. Ceci est à comparer au mélange 80/20 correspondant où 43 % d'un copolymère contenant 26 % de PA est obtenu (tableau 3.2, ± 5 % et article 1). L'augmentation de la fraction de PA dans le mélange permet en effet d'augmenter la concentration en unités réactives et la quantité d'interface disponible pour la réaction. On déduit également de ces observations que le greffage du PA sur PMMAx-Ahy n'est pas limité par les contraintes stériques.

Dans les mélanges PMMA/PA (en l'absence de groupes acide neutralisés par la soude), la composition estimée du copolymère greffé est relativement proche de la composition initiale du mélange considéré, quelque soit le PMMA fonctionnalisé employé (tableau 3.2 et figure 3.4b). Ceci pourrait résulter d'une compétition entre

²L'incertitude sur la détermination du taux de PA greffé est plus élevée dans ces mélanges (article 1). Le taux d'anhydride consommé sur les chaînes de PMMA5 greffées dans les mélanges est largement supérieur au nombre de groupes anhydride disponibles (estimés par l'extrusion de PMMA5 seul). Les fonctions amine étant en large excès dans ces mélanges, elles pourraient catalyser la formation d'anhydride supplémentaire ou éventuellement réagir directement avec les fonctions acide.

la réactivité des groupes fonctionnels et le cisaillement, responsables de la quantité d'interface disponible pour la réaction. Lorsque la réaction entre groupes réactifs est suffisamment rapide, la composition d'un copolymère formé dépend de la teneur en unités réactives des chaînes [52]. Une fois, une chaîne greffée en un point, il existe en effet une compétition entre le regreffage de cette chaîne et le greffage d'une nouvelle chaîne, dans la mesure où celle-ci peut accéder à l'interface. Dans notre cas, la réaction amine/anhydride glutarique conduit à la formation d'un copolymère multigreffé mais la réactivité de ce système, légèrement plus faible que celle du couple amine/anhydride maléique³, pourrait limiter le greffage. En conséquence, les copolymères formés dans les différents mélanges ont des compositions relativement proches à une composition de mélange donnée.

On peut finalement remarquer que la méthode de caractérisation employée dans cette étude ne renseigne pas sur la répartition des greffons PA sur le squelette PMMA. La répartition des greffons peut être fonction de la fraction molaire en groupes anhydride (tailles moyennes des segments de PMMA entre groupes anhydride données au tableau 3.1).

effet des groupes acide et acide neutralisé sur PMMAx-Ahy

La figure 3.7 résume les fractions de PMMA et de PA ayant réagi dans les mélanges 80/20 préparés à partir des différents PMMAx-Ahy obtenus en l'absence et en présence de soude (quantité catalytique, tableau 3.1).

Le pourcentage de chaînes de PA ayant réagi dans les mélanges à base d'un PMMA fonctionnalisé contenant des groupes acide neutralisés (PMMA5-Ah4.4S et PMMA10-Ah6.8S) est plus élevé que dans les mélanges contenant PMMAx-Ahy (à teneur en groupes anhydride voisine). La fraction de PMMA ayant réagi dans ces mélanges est en revanche plus faible (figure 3.7). La formation de copolymère est donc influencée par la présence de cations Na^+ , bien qu'ils soient présents sur les chaînes de PMMA en très faible quantité. La fraction de copolymère formée est plus faible que dans les autres mélanges mais le copolymère formé est en revanche plus riche en PA (tableau 3.2, PMMA5-Ah4.4S et PMMA10-Ah6.8S à comparer aux PMMAx-Ahy à une composition donnée). On peut par exemple comparer les mélanges contenant PMMA5-Ah4.4S et PMMA5-Ah4. Ces copolymères ont en effet des compositions voisines (ils contiennent respectivement 4.4 et 4 mol% de fonctions

³ce point est abordé dans l'article 1 et mentionné ou décrit dans différentes études [46,105,106]. Par ailleurs, les groupes anhydride glutarique sont très stables ne se sont pas hydrolysés au cours de l'étude.

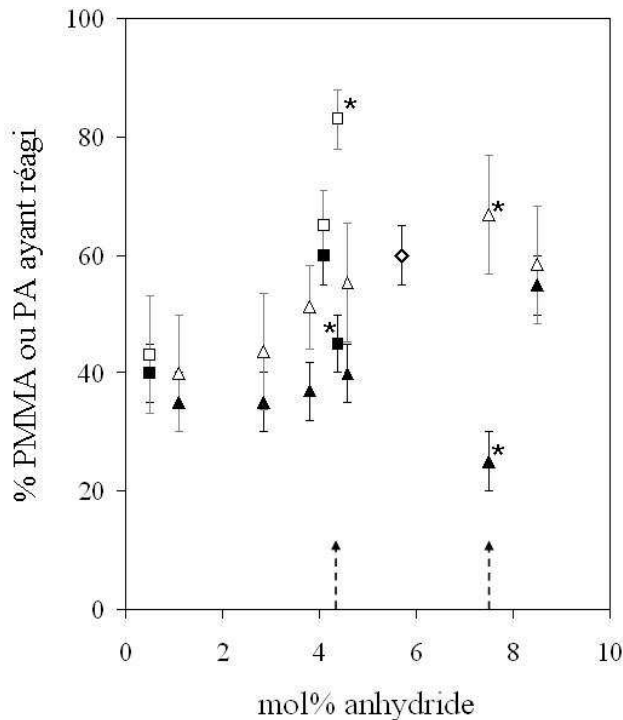


FIG. 3.7 – Pourcentage de PMMA (symbole plein) ou de PA (symbole creux) ayant réagi dans des mélanges 80/20 à base de PMMA5-Ah4 (carré), PMMA10-Ah4 (triangle) et de PMM8-Ah5.4 (losange) en fonction de la fraction molaire en groupes anhydride. Un astérisque marque les échantillons contenant des groupes acide neutralisés par la soude

anhydrides et 0.2 et 0.9 mol% de groupes acide). Le copolymère PMMA10-Ah4.5 a une teneur en groupes anhydride voisine à celle de PMMA5-Ah4 mais une teneur en groupes acide (4.2 mol%) très différente de celle de PMMA5-Ah4 (moins de 1 %). Les compositions des mélanges ternaires et des copolymères greffés obtenus dans les mélanges 80/20 et 70/30 à base de PMMA5-Ah4, PMMA5-Ah4.4S et PMMA10-Ah4.5 sont données à la figure 3.8. On peut déduire de ces résultats que la présence de groupes acide sur les chaînes de PMMA10-Ah4.5 semble affecter la formation de copolymère greffé de manière similaire à la présence de groupes acide neutralisés.

On peut finalement noter que le mélange 80/20 à base de PMMA10-Ah6.8S, correspondant à la présence simultanée de groupes acide (1.8 % molaire) et de groupes acide neutralisé (fraction de 10 %) sur le squelette PMMA (tableau 3.1), contient la plus petite quantité de copolymère greffé (33 ± 5 % de copolymère). Celui-ci a en revanche la teneur en greffons PA la plus élevée parmi les mélanges 80/20 étudiés (40 ± 5 %, tableau 3.2).

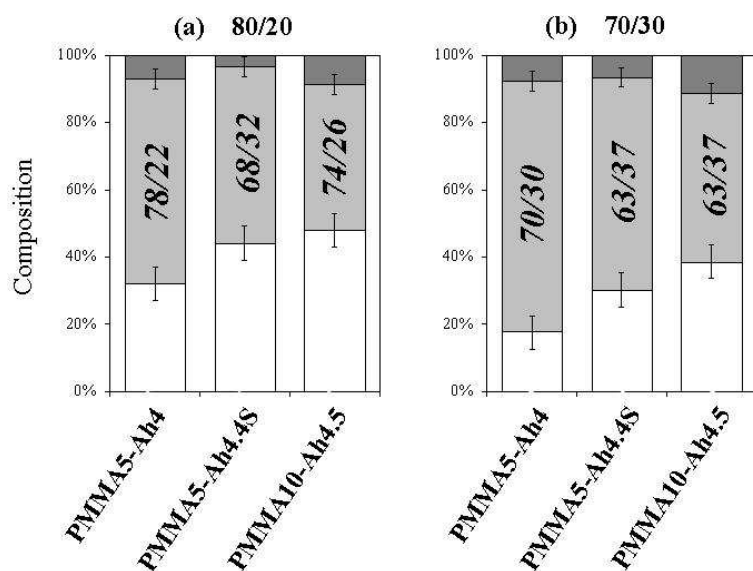


FIG. 3.8 – Composition des mélanges (a) 80/20 et (b) 70/30 contenant PMMA5-Ah4, PMMA5-Ah4.4S et PMMA10-Ah4.5. PMMA libre (blanc), PA libre (gris foncé) et copolymère greffé (gris clair). Les valeurs sur les histogrammes correspondent à la composition massique du copolymère greffé PMMA/PA à $\pm 5\%$

La réaction de greffage est donc affectée par la présence de groupes acide et de groupes acide neutralisés par la soude. Ces groupes permettent de promouvoir le greffage des chaînes de PA au détriment de celui des chaînes de PMMA. Différents effets peuvent à priori expliquer ce résultat.

Les groupes acide sur PMMAx-Ahy peuvent former des groupes anhydride supplémentaires lors de l'extrusion mais cela ne correspond qu'à un apport mineur (article 1, tableau 3.1). Des amides peuvent être formés par réaction entre groupes acide neutralisé et amine [107, 108]. La très faible teneur en groupes acide neutralisé de PMMA5-Ah4.4S (inférieure à 0.1 %) permet d'écarter cette hypothèse pour notre système. Quelques études mentionnent finalement le rôle possible des cations métalliques comme catalyseurs de réactions chimiques [23, 98].

Nous nous sommes également intéressés aux interactions attractives réversibles qui pourraient s'établir entre les chaînes de PMMAx-Ahy et de PA en présence de groupes acide ou acide neutralisés par la soude. Des interactions attractives type liaison hydrogène ou type acide/base peuvent s'établir entre les fonctions acide de PMMAx-Ahy et les groupes amide et amine de PA, respectivement [22, 109]. Des interactions attractives peuvent également s'établir entre les groupes amide du PA et les cations Na^+ [19, 21, 22]. Ces interactions attractives réversibles peuvent contribuer à la compatibilisation des mélanges de polymères (section 1.1). Quelques observations sur des mélanges non réactifs PMMA5/PA-nf et PMMA5-Ah4.4S/PA-nf (DMA, TEM, annexe B.3) suggèrent en effet que la présence de groupes acide ou acide neutralisé contribueraient à la compatibilisation des mélanges PMMA/PA.

Les interactions attractives réversibles entre espèces peuvent affecter leur diffusion [110]. En conséquence, le temps de séjour des copolymères greffés à l'interface peut augmenter. En conséquence, l'accès à l'interface des chaînes non greffées, en particulier de PMMA, peut être plus difficile. De plus, la quantité plus élevée de greffons de PA pourrait également résulter du temps de séjour plus long à l'interface mais aussi d'une interface plus diffuse grâce aux interactions attractives entre PMMA et PA [111].

optimum de composition de PMMAx-Ahy

Nous avons vu précédemment que la formation de groupes anhydride sur PMMAx permet d'améliorer la formation de copolymère greffé. La figure 3.7 met cependant en évidence qu'un taux d'anhydride trop élevé ne permet pas de former plus de copolymère. Le mélange PMMA10-Ah8.3/PA 80/20 contient en effet 56 % de copolymère alors que celui de PMMA5-Ah4/PA 80/20 en contient 62 % (± 5 %). Ce résultat assez surprenant n'est pas attribué à la réactivité du système. On peut en revanche s'interroger sur le comportement du copolymère greffé PMMA10-Ah8.3-g-PA à l'interface ou à son voisinage. C'est en effet un paramètre qui peut affecter la poursuite de la réaction.

On peut finalement remarquer que le copolymère PMMA8-Ah5.4 permet d'obtenir une quantité élevée de copolymère lorsqu'il est extrudé avec le PA (figure 3.7 et tableau 3.2).

Les résultats précédents mettent en évidence que les taux de greffage dépendent de la composition du mélange et de la fraction de groupes anhydride sur les chaînes de PMMAx-Ahy. La réaction de greffage est également influencée par les interactions inter-chaînes attractives (liaison hydrogène ou interactions électrostatiques). La fraction et la composition des copolymères greffés obtenus par extrusion réactive correspond donc à un équilibre entre la réactivité des chaînes de PMMA et les interactions inter-chaînes.

La section suivante traite de l'évolution de la morphologie des mélanges au cours du recuit (article 2 et article 3).

3.1.4 Evolution des mélanges au cours du recuit

Phénomènes mis en jeu au cours du recuit

La stabilité du copolymère greffé à l'interface peut être étudiée en réalisant un recuit au dessus de la température de fusion du polyamide (étuve sous vide à 235°C). L'évolution de la morphologie des mélanges est ensuite suivie par TEM. Elle devrait

permettre d'observer l'organisation spontanée des mélanges sans l'influence du cisaillement (article 2 et article 3). L'évolution de la morphologie des mélanges au cours du recuit est illustrée à la figure 3.9 par l'exemple du mélange PMMA8-Ah5.4/PA 70/30.

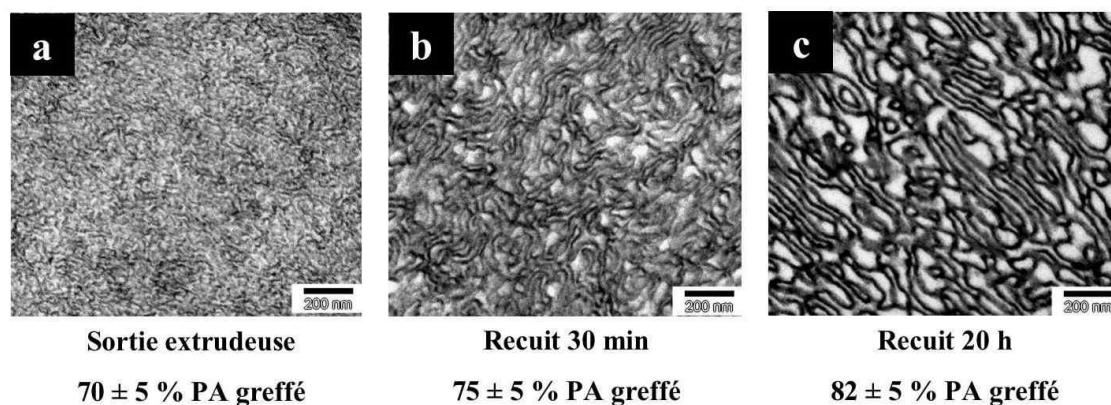


FIG. 3.9 – Image TEM représentative de la morphologie du mélange PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 en sortie d'extrudeuse (a), après un recuit à 235°C de 30 min suivi d'une trempe (b) ou de 20 h suivi d'un refroidissement lent (1°C/min) jusqu'à température ambiante (c). La barre d'échelle correspond à 200 nm. Le taux de PA greffé pour chaque échantillon est également précisé

En sortie d'extrudeuse, une dispersion très fine, probablement de feuillets de PA interconnectés, est observée (figure 3.9a). Au cours du recuit, ces feuillets se réorganisent très rapidement en phase lamellaire gonflée (figure 3.9b après 30 minutes et figure 3.9c après 20 h de recuit). D'autres exemples d'évolution de la morphologie au cours du recuit (à différents temps) sont présentés dans l'article 2 (PMMA10/PA 80/20 et PMMA10-Ah8.3/PA 80/20).

Lors du recuit, la réorganisation des systèmes peut s'accompagner de formation de groupes anhydride supplémentaires sur les PMMA fonctionnalisés et de greffage additionnel. La quasi totalité des fonctions acide de PMMAx peuvent en effet se transformer en groupes anhydride en 20 h à 235°C sous vide (article 1). A l'issue du recuit, les copolymères PMMA5-Ahy, PMMA8-Ah5.4 et PMMA10-Ahy contiennent respectivement de l'ordre de 4.4, 8 et 8.7 % de groupes anhydride, quelle que soit la valeur de départ de y (article 1). Les chaînes de PA libre peuvent alors réagir avec les fonctions anhydride résiduelles à l'issue de l'extrusion ou avec les fonctions anhydride formées au cours du recuit. On estime qu'en moyenne 10 % de PA en plus est greffé

après un recuit de 20 h à 235°C (figure 3.9 et article 1). La cinétique de la réaction étant beaucoup plus lente en statique (recuit) qu'en dynamique (extrusion) [41], on suppose que le greffage additionnel est principalement limité aux chaînes de PMMA déjà greffées. Dans cette hypothèse, la teneur en PA du copolymère greffé PMMA8-Ah5.4-*g*-PA, formé dans le mélange 70/30, est estimée à 31 ± 5 % après 20 h de recuit (au lieu de 27 ± 5 %, tableau 3.2).

Relation entre morphologie et fonctionnalité du PMMA

La morphologie des mélanges après recuit dépend de l'organisation spontanée du copolymère greffé et de sa capacité à incorporer les homopolymères résiduels. La morphologie devrait donc dépendre de la fonctionnalité des chaînes de PMMA qui fixe le rapport de la distance entre greffons et taille du greffon. Dans notre cas, la morphologie à l'issue du recuit résulte de la compétition entre réorganisation et regreffage. Les résultats suivants concernent des recuits de 20 heures suivi d'un refroidissement lent (1°C/min) jusqu'à température ambiante. Les évolutions décrites correspondent le plus souvent aux mélanges 80/20. Auquel cas, les morphologies des mélanges contenant 30 % de PA sont présentées à l'annexe B.6.

Evolution de la morphologie des mélanges PMMA5-Ah_y/PA

Des images TEM représentatives de la morphologie des mélanges PMMA5/PA 80/20, PMMA5-Ah4/PA 80/20 et PMMA5-Ah4.4S/PA 80/20 recuits sont données respectivement aux figures 3.10a, 3.10b et 3.10c.

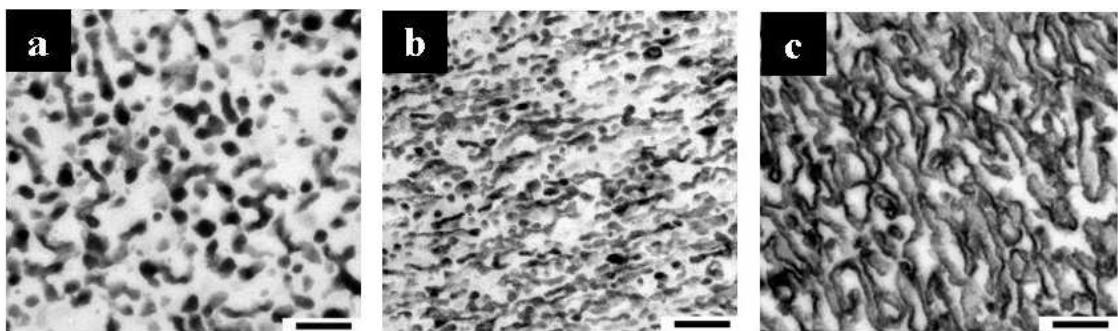


FIG. 3.10 – Image TEM représentative de la morphologie PMMA5/PA-2.5k 80/20 (a), PMMA5-Ah4/PA-2.5k 80/20 (b) et PMMA5-Ah4.4S/PA-2.5k 80/20 (c) recuits 20 h à 235°C sous vide refroidissement lent. La barre d'échelle correspond à 200 nm

Dans les différents mélanges, la dispersion de PA dans PMMA observée en

sortie d'extrudeuse, à la figure 3.6, se réorganise lors du recuit. Dans le mélange PMMA5/PA 80/20, une partie des nodules de PA coalescent ou s'organisent en tubes ou feuillets. La coalescence du PA libre peut résulter de la solubilité limitée des homopolymères du côté concave de l'interface [75, 77, 83]. La concentration en domaines allongés augmente avec la teneur en groupes anhydride du PMMA5 fonctionnalisé (figure 3.10b). Des feuillets de PA dispersés dans le PMMA sont finalement observés dans le mélange PMMA5-Ah4.4S/PA 80/20, où les groupes acide neutralisés par la soude permettent d'augmenter significativement le nombre de greffons PA par chaînes de PMMA greffées (figure 3.10c).

Evolution de la morphologie des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k

Des images TEM des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA recuits sont données aux figures 3.11a, 3.11b et 3.11c pour les mélanges contenant respectivement 20, 30 et 40 % de PA. Le copolymère greffé PMMA8-Ah5.4-g-PA a tendance à stabiliser une interface plane. L'extraction des chaînes de PMMA8-Ah5.4 libre du mélange 70/30 permet de mettre en évidence la phase lamellaire correspondante (figure 3.11d et article 3). La concentration en bicouche augmente avec le taux de PA dans le mélange et les quelques nodules de PA observés dans le mélange 80/20 disparaissent. Les homopolymères restants sont en effet d'autant mieux incorporés que l'interface tend à être plane [5, 83].

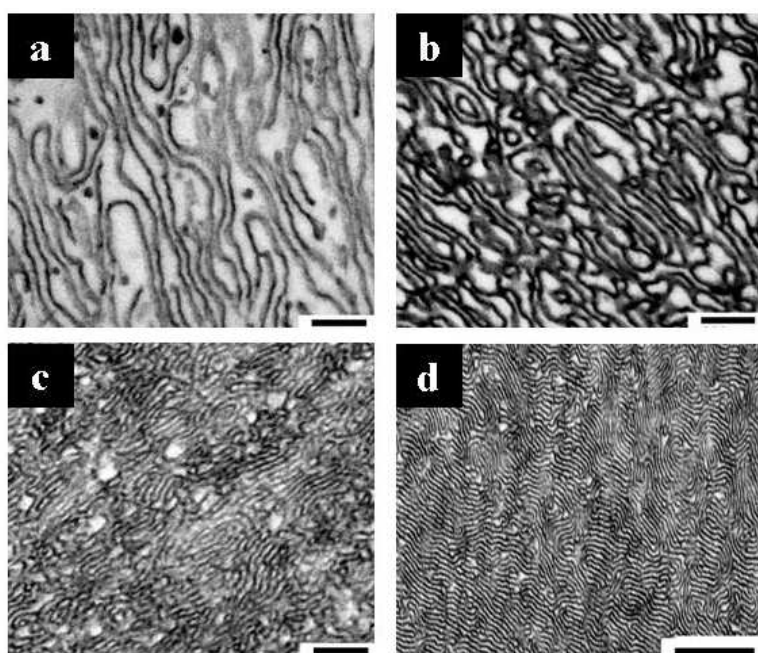


FIG. 3.11 – Image TEM représentative de la morphologie des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 80/20 (a), 70/30 (b) et 60/40 (c) et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 où le PMMA8-Ah5.4 non greffé a été extrait (c) recuits 20 h à 235°C sous vide et refroidis lentement. La barre d'échelle (a), (b) et (c) correspond à 200 nm et (d) à 500 nm (article 3)

Evolution de la morphologie des mélanges PMMA10-Ahy/PA-2.5k

Des images TEM des mélanges recuits PMMA10/PA 80/20, PMMA10-Ah4.5/PA 80/20 et PMMA10-Ah8.3/PA 80/20 sont données respectivement aux figures 3.12a, 3.12b et 3.12c.

Dans tous les mélanges PMMA10-Ahy/PA 80/20 présentés à la figure 3.12, la dispersion de PA dans le PMMA observée en sortie d'extrudeuse évolue, au cours du recuit, en feuillets de copolymères inhomogènement dispersés dans le PMMA (annotés 2 sur la figure 3.12), d'où les homopolymères de PA sont majoritairement exclus (annotés 1 sur la figure 3.12). La morphologie après recuit reflète les tendances observées précédemment pour les mélanges en sortie d'extrudeuse. Le mélange contenant PMMA10, initialement moins réactif que les autres PMMA fonctionnels, correspond en effet à une dispersion plus grossière.

Les copolymères PMMA10-Ahy-*g*-PA ont tendance à favoriser une interface plane. La densité de greffons PA semble cependant être suffisamment élevée pour que l'étirement des chaînes greffées de PA perturbe l'incorporation des homopolymères de PA [76]. En conséquence, les chaînes de PA non greffées sont expulsées des domaines de copolymères greffés. De plus, les segments de PMMA entre greffons sont visiblement trop courts pour que les homopolymères de PMMA soient bien incorporés. En conséquence, selon la teneur en copolymère des mélanges PMMA10-Ahy/PA 80/20, les feuillets de copolymères greffés ont tendance à être dispersés (PMMA10-Ah8.3/PA, 56 % de copolymère, figure 3.12c) ou connectés (PMMA10/PA, 36 % de copolymère, figure 3.12a) [86, 112]. Ces morphologies sont plus longuement décrites dans l'article 2. On peut également remarquer que le copolymère formé dans le mélange PMMA10-Ah4.5/PA 80/20 a tendance à s'agréger (figure 3.12b). Ceci peut être attribué à la composition du copolymère formé dans ce mélange. La teneur en PA de PMMA10-Ah4.5-*g*-PA est en effet supérieure à celle de PMMA10-Ah8.3-*g*-PA (variation de 21 à 26 ± 5 % de PA dans le copolymère, tableau 3.2). Dans le mélange PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k, l'incorporation des homopolymères de PMMA est donc rendue plus difficile par l'augmentation de la densité de PA sur les chaînes greffées. Finalement, une fraction de PA encore plus élevée sur le copolymère formé *in-situ*, observée dans le mélange PMMA10-Ah6.8S/PA (40 %, tableau 3.2), se traduit par une tendance plus marquée du copolymère greffé à former sa propre phase en excluant les homopolymères résiduels (figure 3.12b).

Ces résultats suggèrent par ailleurs que le regreffage au cours du recuit ne perturbe pas notre compréhension du système. On peut néanmoins supposer que la stabilisation d'une interface plane dans le mélange PMMA10/PA 80/20 résulte de la compétition entre regreffage et réorganisation.

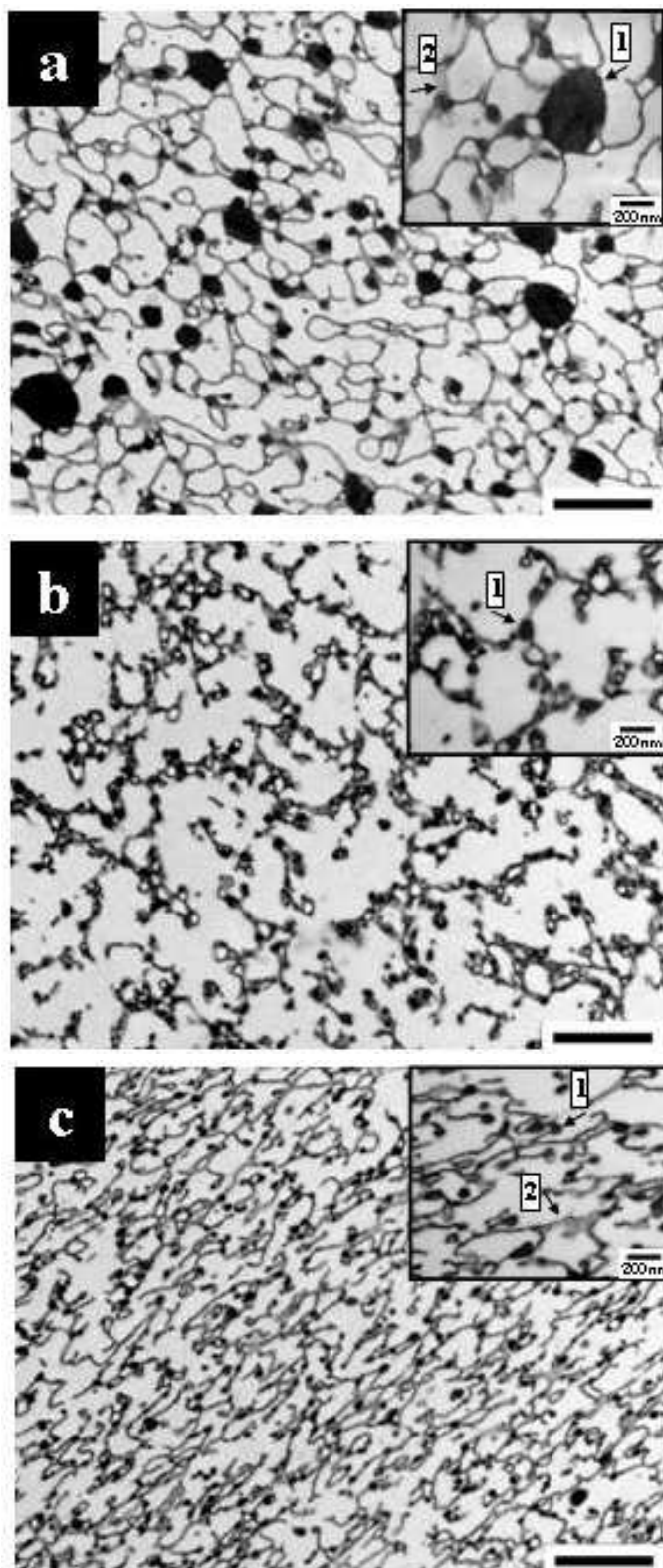


FIG. 3.12 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA10/PA-2.5k 80/20 (a), PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k 80/20 (b) et PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k 80/20 (c) recuits 20 h à 235°C sous vide et refroidis lentement. Les flèches 1 désignent les domaines de PA libres et les flèches 2, les feuillets de copolymères. La barre d'échelle correspond à 1000 nm (article 2)

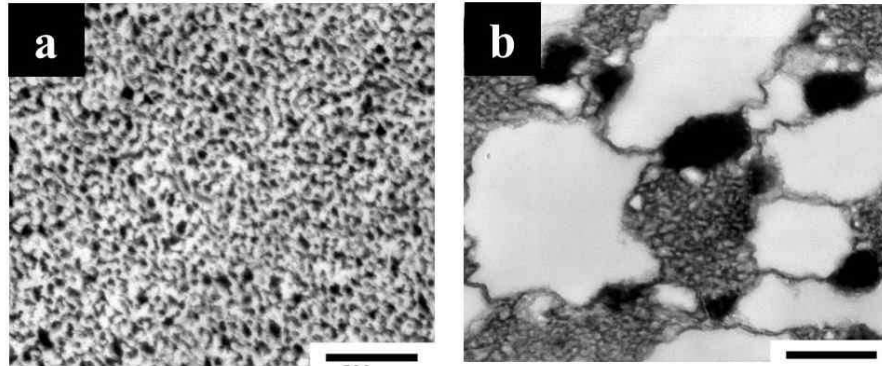


FIG. 3.13 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 en sortie d’extrudeuse (a) et après recuit (b) (20 h à 235°C sous vide, refroidissement lent). La barre d’échelle correspond à 500 nm (article 3)

Tendances observées

Au cours du recuit, les systèmes se réorganisent, des groupes anhydride supplémentaires sont formés et du greffage additionnel de PA est mis en évidence par SEC. Des évolutions similaires à celles des mélanges en sortie d’extrudeuse sont observées, malgré ces deux derniers phénomènes (teneur en copolymère greffé par rapport aux homopolymères). La compréhension du système ne devrait donc pas être affectée par le regreffage ayant lieu au cours du recuit.

A une composition de mélange donnée, des morphologies très différentes sont observées dans les mélanges recuits étudiés, bien que les copolymères greffés aient le plus souvent des compositions relativement proches (tableau 3.2). L’évolution de la morphologie peut être corrélée au rayon de courbure spontané du copolymère. Celui-ci est fixé par la distance moyenne entre les greffons de PA et, donc dans une certaine mesure, par la taille moyenne des segments de PMMA entre sites anhydride. Notons que ce raisonnement suggère que le greffage de PA sur le PMMA fonctionnalisé est un processus hétérogène. La taille moyenne des segments de PMMA entre groupes anhydride est donnée au tableau 3.1 pour les PMMA fonctionnalisés employés dans les mélanges.

Une faible teneur en groupes anhydride (par exemple sur PMMA5) permet de stabiliser une interface courbée vers le PA (PMMA5/PA, figure 3.10a). Lorsque la distance entre groupes anhydride diminue, le rayon de courbure a tendance à augmenter et une interface plane peut être stabilisée (PMMA8-Ah5.4/PA, figure 3.11). La courbure peut finalement être inversée (interface concave vers le PMMA) pour

une distance entre sites anhydride trop faible (observé pour une densité de greffon élevée : PMMA10-Ah6.8S/PA, figure 3.13). Cette évolution du rayon de courbure avec la structure du copolymère greffé est représentée schématiquement à la figure 3.14.

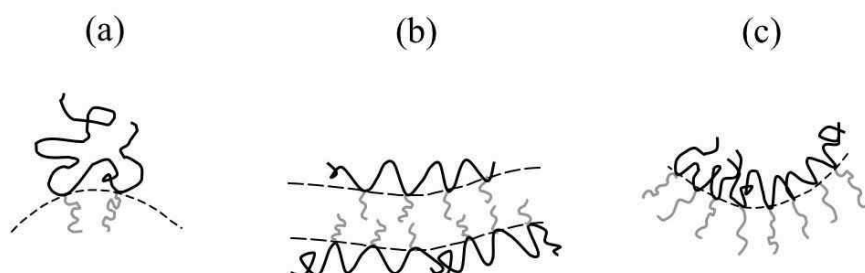


FIG. 3.14 – Représentation schématique de la courbure de l'interface en fonction de la densité des greffons (article 3)

Tout paramètre permettant d'augmenter la teneur en greffons PA lors de la formation du copolymère dans l'extrudeuse (présence de groupes acide ou acide neutralisé ou un mélange plus riche en PA) permet selon les cas :

- la ségrégation accentuée du copolymère greffé dans les mélanges de la série PMMA10-Ahy/PA (PMMA10-Ah6.8S par rapport à PMMA10-Ah8.3, figures 3.13b et 3.12c),
- la stabilisation d'une interface plane dans les mélanges PMMA5-Ahy/PA (PMMA5-Ah4.4S par rapport à PMMA5-Ah4, figures 3.10b et 3.10c).

Finalement, la courbure moyenne imposée par la structure du copolymère greffé contrôle également l'incorporation des homopolymères résiduels. La situation optimale correspond à la stabilisation d'une interface plane et est limitée ici aux mélanges PMMA8-Ah5.4/PA ou PMMA5-Ah4.4S/PA. Dans les mélanges PMMA10-Ah8.3/PA, le copolymère greffé a également tendance à stabiliser une interface plane. La densité de greffons PA sur les chaînes de PMMA est en revanche trop élevée pour que les homopolymères soient bien intégrés dans la phase de copolymère greffé. Cet exemple met en évidence la plage de stabilité réduite de la phase lamellaire gonflée dans ce système.

3.1.5 Discussion et conclusion

Cette étude cherche à optimiser les paramètres moléculaires d'un mélange PMMA/PA afin d'obtenir des matériaux nanostructurés stables. Des études répertoriées dans la littérature (section 1.2) mettent en évidence le rôle de la taille des chaînes sur la réaction de greffage. Nous avons tout d'abord confirmé ce point et poursuivi l'étude avec des chaînes de polyamide-6 de faible masse molaire (2 500 g/mol, 22 monomères environ). La réactivité des chaînes de PMMA fonctionnalisés acide est contrôlée par différents traitements thermiques permettant de former des groupes anhydride glutarique. L'emploi d'une quantité catalytique de soude permet de catalyser leur formation. L'utilisation de copolymères PMMAx de compositions différentes permet de faire varier la composition des copolymères PMMAx-Ahy sur une gamme de composition comprise entre 0 et 10 % de groupes acide et anhydride (tableau 3.1) et donc d'explorer différentes structures et compositions de copolymères greffés.

Une méthode de caractérisation a été développée afin de pouvoir caractériser le copolymère formé lors de l'extrusion réactive (fraction et composition). La caractérisation des mélanges est complétée par l'étude de la morphologie des mélanges par TEM en sortie d'extrudeuse et après un recuit de 20 h au dessus de la température de fusion du polyamide suivi d'un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.

La formation de copolymère greffé au cours de l'extrusion réactive a été étudiée en fonction de différents paramètres tels que la composition du mélange (20 à 40 % de PA) et la fonctionnalité du PMMA. Des taux de greffage relativement élevés sont obtenus, même lorsque la teneur en groupes anhydride du PMMA est faible (inférieure à 1 %). Le taux de copolymère formé augmente avec la teneur en groupes anhydride sur un PMMAx donné. Différentes observations peuvent également être faites. A une composition de mélange donnée, la composition du copolymère semble être indépendante de la fraction de groupes anhydride sur les chaînes de PMMA, en l'absence de groupes acide neutralisés par la soude, et elle est relativement proche de la composition du mélange décrit. Ce résultat assez surprenant n'est pas attribué aux contraintes stériques mais pourrait être liée à la réactivité du système. La réaction entre groupes anhydride glutarique et amine aliphatique est très rapide comme l'atteste la formation de dispersions fines (de quelques dizaines de nanomètres). On peut cependant penser qu'elle n'est pas suffisamment rapide pour former des copolymères très riches en PA.

Par ailleurs, la formation de copolymère greffé est influencée par l'environnement chimique sur la chaîne de PMMA. La présence de groupes acide ou acide neutralisé par la soude affecte la réaction de greffage même lorsque que ces groupes sont

présents en très faibles quantités (par exemple, moins de 0.1 % pour les groupes acide neutralisés par la soude). Des copolymères plus riches en PA sont formés en moins grande quantité. Ce résultat peut être attribué au temps de séjour plus long du copolymère à l'interface et à une interface plus diffuse sous l'effet d'interactions attractives réversibles (liaison H, ion-dipole, ...). Nous pouvons supposer que l'effet de ces interactions est d'autant plus marqué que les groupes concernés sont au voisinage de l'interface, c'est à dire lorsque la chaîne fonctionnelle contient suffisamment de groupes anhydride pour être greffée en plusieurs points (figure 3.15).

La formation de copolymères greffés (fraction et composition) par extrusion réactive correspondrait donc à un équilibre entre la réactivité du système et les interactions inter-chaînes possibles.

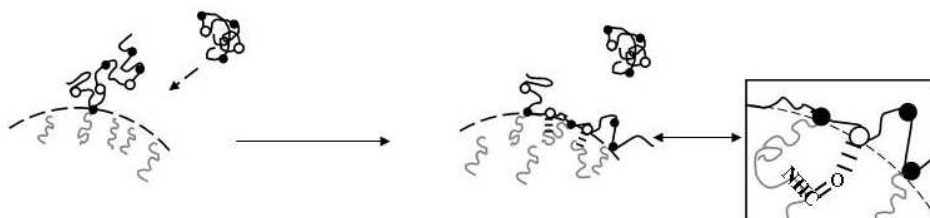


FIG. 3.15 – Représentation schématique du processus à l'interface pour un PMMA fonctionnalisé contenant des groupes acide ou acide neutralisé résiduels (○) et des groupes anhydride (●) en quantités suffisantes

On peut cependant remarquer que la combinaison de la SEC et de l'extraction sélective renseigne sur la composition moyenne du copolymère greffé mais pas sur la répartition des greffons de PA sur la chaîne. Les observations de microscopie permettent cependant de penser que le greffage n'a pas lieu de manière statistique sur la chaîne. La morphologie des mélanges recuits est en effet liée à la composition du PMMA fonctionnel employé. Ceci suggère un greffage hétérogène des chaînes de PMMA réactives, éventuellement combiné à une tendance à greffer les sites anhydride voisins des chaînes de PMMA fonctionnalisés. L'évolution de la morphologie au cours du recuit dépend donc de la structure du copolymère formé lors de l'extrusion réactive. Il faut cependant également prendre en compte la fraction de groupes acide résiduels sur les chaînes. Ces groupes peuvent en effet former des groupes anhydride supplémentaires au cours du recuit et ainsi contrôler la taille minimale des segments de PMMA entre groupes réactifs. Ceci peut influencer le rayon de courbure de l'interface finalement stabilisé à l'issue du recuit (formation de groupes anhydride et greffage de PA possibles) et l'incorporation des homopolymères.

La morphologie des systèmes après recuit nous renseigne également sur la stabilité des copolymères à l'interface. Ceci peut jouer un rôle sur la réaction à l'interface, entre autre au niveau de l'accessibilité de l'interface pour les chaînes libres. Les copolymères formés dans les mélanges PMMA10-Ah y /PA ont par exemple tendance à être incompatibles avec les homopolymères de PA et de PMMA. On peut alors supposer que le copolymère, une fois expulsé de l'interface, aura tendance à se localiser à son voisinage, ce qui pourrait limiter la poursuite de la réaction. Cette hypothèse peut être corrélée aux quantités voisines de copolymères formés dans les mélange PMMA10-Ah8.3/PA 80/20 et PMMA5-Ah4/PA 80/20 (56 et 62 %, respectivement, tableau 3.2) ainsi qu'à la faible quantité de chaînes de PMMA greffées dans le mélange PMMA10-Ah6.8S/PA 80/20 (25 % de PMMA greffé).

La structure du copolymère greffé jouerait donc un rôle sur le taux de copolymère formé résultant du compromis entre vitesse de couverture de l'interface et accumulation du copolymère entre les phases d'homopolymères.

Finalement, le copolymère PMMA8-Ah5.4 semble correspondre à un optimum de composition du PMMA. Une quantité importante de copolymère est formée (de 60 à 80 ± 5 % selon la composition du mélange, tableau 3.2). Celui ci stabilise de plus une interface plane (figure 3.11). Les homopolymères sont bien incorporés à cette microstructure et des mélanges nanostructurés sont obtenus. Une quantité élevée de copolymère multigreffé et une interface plane devraient permettre d'atteindre un niveau élevé de connectivité du PA au travers du matériau par une combinaison de ponts moléculaires et de plans de PA interconnectés (co-cocontinuité). L'étude des propriétés thermomécaniques et de résistance aux solvants des alliages PMMA8-Ah5.4/PA permet de confirmer ceci (article 3, section 3.4).

L'annexe C complète ces résultats par une étude des conditions d'extrusion réactive.

La partie suivante s'intéresse à la cristallisation du polyamide dans les mélanges extrudés. La cristallisation est en effet affectée par le confinement dans des microdomaines. Quelques propriétés des matériaux inhérentes à la cristallinité du polyamide mais aussi à la structuration des mélanges sont également présentées.

3.2 Article 1

Synthesis of graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 by reactive blending : control and characterization

M. Freluche^a, I. Iliopoulos^a, M. Milléquant^a, JJ. Flat^b, L. Leibler^a

^aSoft Matter and Chemistry (ESPCI - CNRS, UMR 7167), ESPCI, 10 rue
Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

^bARKEMA, CERDATO, 27470 Serquigny, France.

Abstract

Recently, it has been shown that reactive blending can be efficient to synthesize large fractions of graft copolymers and nanostructured blends with interesting properties. The characterization of such blends and graft copolymers remains however a challenge. In this work, we are interested in blends of polymethylmethacrylate and polyamide-6. Blends are characterized by SEC. Hence, we can investigate the parameters controlling the grafting reaction at the interface between PMMA and PA. PMMA chains bear some randomly distributed acid groups (5 to 10 mol%). To enhance their reactivity towards amino end-groups of polyamide, they were subjected to isothermal treatments prior blending. Intramolecular anhydride groups were formed during isothermal treatments (typically above 180°C) by reaction of acid groups with their neighbor either ester or acid. We investigate here how to get controlled amount of anhydride groups without degradation of PMMA chains. The resulting blends are characterized by size exclusion chromatography in benzyl alcohol at 130°C and selective extraction of ungrafted PMMA chains. Combining these techniques, we were able to estimate the fraction and the average composition of the graft copolymers synthesized *in-situ*. The effects of blend composition and PMMA functionality (anhydride and acid group contents) were investigated. A higher amount of graft copolymer is obtained by increasing the amount of PA in the blend and increasing the anhydride content in a functionalized PMMA. Although full conversion is not reached, the graft copolymers obtained *in-situ* have, in most cases, a composition close to the composition of the initial blend. Optimum grafting between PMMA and PA depends on the fraction of anhydride groups but also on possible inter-chain interactions between remaining acid groups on PMMA chains and PA at the interface, like Hydrogen bonding.

1. Introduction

Polymer blends can be compatibilized either by addition or in-situ formation of copolymers with various architectures [1]. The latter occurs when the polymers bear mutually reactive groups. In-situ graft copolymer formation, not only depends on the kinetics of the reaction between functional groups [2] but also on polymer lengths, incompatibility between polymers, and the number and position of reactive groups [1, 3-7]. Furthermore, the interface, between the components, has to remain accessible to ungrafted chains for further grafting. Copolymers can leave the interface spontaneously providing that they are short enough and interdiffusion of the graft copolymer from the interface is possible [3, 8-10]. As a consequence, grafting yields can range from a few percents to almost complete reaction [3, 7, 8, 11]. Moreover, new nanostructured polymer materials with high potential have been obtained recently by reactive blending [3, 7, 8, 11].

In this work, we investigate how to design a polymethylmethacrylate/polyamide system to synthesize large amounts of graft copolymer during the blending process. Functionalized PMMA can be obtained by copolymerization of methylmethacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) monomers. Acid groups do not react fast enough with the amino-end groups of polyamide to obtain high grafting yields within blending time [2]. However, upon heating, typically above 180°C, methacrylic acid units can react with their neighbors either acid or ester to form intramolecular six-membered cyclic anhydride groups, designated as glutaric anhydride (figure 3.16) [15-18]. These anhydride groups present significant interest as they are much more reactive than carboxylic acid groups toward amino groups [2, 19]. As a result, multigraft copolymers can be obtained in these systems. We focus here on the characterization of the graft copolymers formed *in-situ* and on parameters controlling the grafting efficiency. We may wonder if all anhydride groups on a chain will be grafted and whether grafting can be enhanced by groups on PMMA chains able to interact with PA at the interface?

Fractions of grafted species in reactively compatibilized polymer blends are usually deduced from selective extraction of ungrafted chains of each component (mass balance). This method also allows recovery of pure graft copolymer for further analysis when selective solvents are available. For instance, blends of polyethylene and polyamide were completely characterized using chloroform and formic acid as selective solvents [7, 12]. To our knowledge, there is no selective solvent to recover PA chains from PMMA/PA mixtures. An alternative for blends containing PA is the hydrolysis of polyamide chains upon treatment with hydrochloric acid [12, 13]. Here, the blends and, thus, the graft copolymers were characterized by SEC.

Size Exclusion Chromatography (SEC) is an alternative to characterize grafting

reactions in polymer blends [3, 7-9, 11, 14]. SEC can give access to grafting yields and/or molecular weight evolution (grafted species or precursor polymers). SEC is a relevant technique as far there is enough resolution between the average molecular weight of the components and no additional grafting occurs during the analysis. For instance, when blends of aminated and maleinated polymers were characterized by SEC; phenyl isocyanate has to be added prior to the analysis to quench remaining amino groups and avoid additional grafting during the analysis [11]. For some mixtures, SEC detectors can be highly sensitive to one component. As a consequence, low amounts of grafted species can be detected. For instance, PMMA chains in THF present almost no signal on UV detectors while polystyrene is known for its strong signal under UV detection [14]. High detector response can also be achieved with fluorescent labels grafted on polymers and use of a fluorescence detector [9].

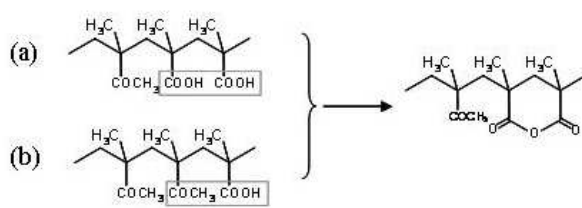


FIG. 3.16 – *Formation of a glutaric anhydride group from two neighboring acid functions (a) or from one acid and one ester group (b)*

In this work, we use a combination of SEC and selective extraction to fully characterize blends of PMMA and polyamide-6 (PA) and to estimate the composition of the graft copolymer formed in-situ. Ungrafted PMMA chains are extracted using chloroform as a selective solvent. SEC in benzyl alcohol is thus used to evaluate the amount of ungrafted PA chains in extruded blends.

First, we study how to tune the functionality of P(MMA-co-MAA) copolymers using thermal treatments. The functionalized PMMA as modified are then blended with PA chains of relatively low molecular weight. In a second part, we discuss the relevance of SEC for probing the grafting reaction in PMMA/PA blends. Fractions of graft copolymer formed during reactive blending are then investigated as a function of PMMA chain functionalities and blend compositions. The effect of annealing the blend above the melting point of PA on the yield of the grafting reaction is finally studied.

2. Experimental section

2.1. Materials

P(MMA-co-MAA) copolymers, designated by PMMA_x where x stands for the fraction of MAA, and a PMMA homopolymer, designated by PMMA0, were provided for this study by ARKEMA. Characteristics of these polymers are listed in table 3.3. A mono-aminated polyamide-6 (Mn=2500 g/mol), designated by PA, was also provided by ARKEMA.

TAB. 3.3 – Characteristics of P(MMA-co-MAA)

Polymer	Mn ^a (g/mol)	PDI ^a	% mol acid ^b	% mol anhydride ^b	Tg ^c (°C)	% racemic dyad ^d
PMMA0	24 000	2.1	0	0	115	71
PMMA5	48 000	2.1	4.5	0.3	121	78
PMMA10	35 000	2.0	9.5	0.1	137	77

^adetermined by SEC in THF (universal calibration), PDI=polydispersity index

^bdetermined by FTIR in chloroform

^cdetermined by DSC

^ddetermined by ¹³C NMR in CDCl₃

2.2. P(MMA-co-MAA) thermal treatment

To promote the formation of anhydride groups, P(MMA-co-MMA) copolymers were either extruded or heated. Extrusions were performed either with a COPE-RION WERNER and PFLEIDERER ZSK30 twin-screw extruder at 300°C under vacuum with a residence time of 1.5 min (total treatment time depends on the number of runs in the extruder) or with a DACA micro-extruder for 10 min at 225°C under a N₂ atmosphere. The DACA micro-extruder (DACA instrument) is a 3 g capacity co-rotating twin-screw extruder ; a feedback channel permits cyclic extrusion of the melt and is used to fix blending time. Isothermal treatments were performed in an oven at 180°C or 235°C for 0.5 to 48 h under reduced pressure (10⁻² mm Hg). The resulting copolymers are designated hereafter by PMMA_x-Ahy where x stands for the molar fraction of MAA monomers on the starting material and y stands for the mol% of anhydride units on the chains at the end of the thermal treatment.

2.3. Reactive blending

Functionalized copolymers were blended with 20 to 30 wt% of PA using the DACA micro-extruder. The two polymers were heated at 80°C under reduced pressure overnight prior to blending. They were introduced simultaneously at 225°C and blended at 60 rpm under N₂ atmosphere for 10 minutes. Under such blending conditions, the remaining acid groups could react directly with amino groups. However,

this reaction is very slow compared to the reaction between anhydride and amino groups [2]; grafting via amide bonds will thus be neglected with respect to grafting via imide bonds.

2.4. Characterization of PMMAx-Ahy copolymers

Anhydride and carboxylic acid contents on PMMAx-Ahy copolymers were determined by Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectroscopy using a BRUKER spectrometer equipped with a KBr cell of 135 mm thickness for 32 scans and a resolution of 2 cm^{-1} . Anhydride and acid contents (in mol%) were estimated using calibration curves established with copolymers of known compositions. The confidence interval was estimated at 0.1 mol% for anhydride groups and 0.8 mol% for acid groups.

Average molecular weights and polydispersity index (PDI) of functionalized PMMA were determined by Size Exclusion Chromatography (SEC) in THF at 40°C , using universal calibration. Copolymers with a high fraction of acid groups (i.e. PMMA10 and PMMA10-Ahy with low anhydride group content) had to be dried several days under vacuum at 80°C to be soluble in THF.

The glass transition of functionalized PMMA was measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC measurements were performed on 10 mg samples, using a TA Instrument DSC Q1000 apparatus. Specimens were heated from room temperature to 250°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.5. Characterization of blends and graft copolymers

Blends were characterized by a combination of selective extraction of ungrafted functionalized PMMA chains and size exclusion chromatography (SEC) in benzyl alcohol as presented schematically in figure 3.17.

Extractions of ungrafted PMMA chains were removed by soxhlet extraction into chloroform for 48 hours on c.a., 5 g of samples and repeated three times for some blends. The confidence interval for the evaluation of the amount of ungrafted functionalized PMMA was evaluated at $\pm 5\%$. The fraction of grafted PMMA was then deduced from the mass of polymer extracted.

SEC experiments were performed on a GPCV2000 Waters apparatus using 4 styragel columns (HT2, HT3, HT4 and HT5) and a refractive index detector (flow rate : $1\text{ml}/\text{min}$). Samples were dissolved in benzyl alcohol at 130°C for 2 hours prior to the analysis (about $4\text{mg}/\text{ml}$). The overall signal was multiplied by -1 for convenience, polyamide-6 has therefore a positive signal and most signals of functionalized PMMA are negative in the figures that follow. The intensity of the refractometer signal is given by $Ri = K(\text{dn}/\text{dC})C_i$ where K depends on the apparatus

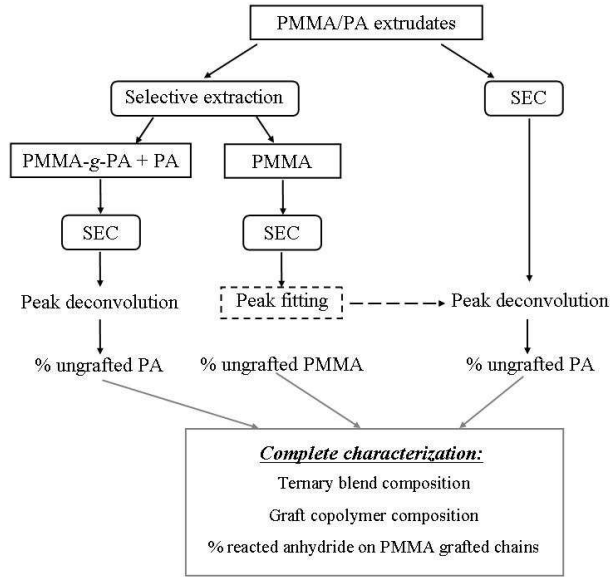


FIG. 3.17 – Characterization method of extruded blends and graft copolymers by SEC in benzyl alcohol and selective extraction in chloroform

and dn/dC is the variation of refractive index with the polymer concentration. The refractometer sensitivity to a polymer (arbitrary units), designated hereafter by A_C ($A_C = Ri/Ci = K(dn/dC)$), corresponds to the area of the signal normalized by the concentration of the solution. SEC traces were decomposed into Gaussian distributions, corresponding to components of the blends (free PA, free functionalized PMMA and PMMA-*g*-PA graft copolymer), defined by equation 3.1.

$$G(Ve) = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{(Ve - Ve_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.1)$$

where a is the amplitude, Ve the elution volume, Ve_c the elution volume corresponding to the maximum of the distribution and σ the standard deviation. Note that a log normal distribution was used for some functionalized PMMA. Free parameters were adjusted to optimize the decomposition (using least square method). When possible, Gaussian parameters of ungrafted PMMA determined experimentally were used in the decomposition (figure 3.17). The decomposition gives information on the amount of ungrafted PA from which we estimate the fraction of grafted PA. The confidence interval ranges from ± 5 to ± 15 % depending on the functionalized PMMA used (the higher the absolute value of AC is, the higher the confidence interval is).

The average molecular weights of graft copolymers were not estimated since a small variation in the position of the graft copolymers signal (as estimated by the decomposition) leads to a substantial variation of the estimated molar mass. Ternary blend composition (wt%) and average graft copolymer composition ($w_{PMMA,g}$ and

$w_{PA,g}$ in wt%, confidence interval ± 5 to 7 %) were also estimated from these results. The fraction of reacted anhydride on grafted PMMA chains was finally deduced from equation 3.2 (confidence interval ± 10 %), taking into account anhydride groups synthesized during blending. $\overline{Mn_{monomer}}$ corresponds to the average molecular weight of a monomer of PMMAx-Ahy and is estimated at 100 g/mol.

$$\frac{w_{PA,g} \cdot \overline{Mn_{monomer}}}{w_{PMMA,g} \cdot \overline{Mn_{PA,y}}} \quad (3.2)$$

3. Results

3.1. Anhydride formation during thermal treatment

P(MMA-co-MAA) copolymers were heated to temperatures ranging from 180 to 300°C under vacuum or under nitrogen atmosphere to promote anhydride group formation. SEC analysis after thermal treatment does not reveal any significant chain degradation. As an example, the average molecular weight and polydispersity indices of PMMA10-Ahy copolymers are listed in table 3.4. Samples after isothermal treatment exhibit twin-peaks in FTIR at 1805 and 1760 cm^{-1} , characteristic of glutaric anhydride (figure 3.16) [17]. We found no evidence of formation of isobutyric anhydrides between chains.

TAB. 3.4 – Characteristics of PMMAx-Ahy copolymers

n°	Isothermal treatment			%mol anh. ^a	%mol acid ^a	Mn ^b (g/mol)	PDI ^b	Tg ^c (°C)	Abbreviation
	Type	T(°C)	duration						
	/	/	/	0.1	9.5	35 000	2.0	137	PMMA10
1	Oven	180	24 h	1.7	8.1	32 000	2.15	136.4	/
2	Oven	235	24 h	8.0	1.6	33 000	2.3	125.5	/
3	Oven	235	48 h	8.3	0.9	32 000	2.3	125	PMMA10-Ah8.3
4	Extruded	300	1.5 min	2.5	6.0	32 000	2.2	131.5	PMMA10-Ah2.5
5	Extruded	300	3 min	3.4	5.0	32 000	2.3	129.8	PMMA10-Ah3.4
6	Extruded	300	4.5 min	4.5	4.2	33 000	2.3	128.5	PMMA10-Ah4.5
7	Extruded	220	10 min	1.1	9.0	33 000	2.15	134.2	/

^adetermined by FTIR in chloroform

^bmeasured by SEC in THF (universal calibration), PDI=polydispersity index

^cdetermined by DSC

Monitoring of anhydride and acid group content on PMMA5 as a function of time (heating at 235°C under reduced pressure) is displayed in figure 3.18. It reveals that the reaction is fast at the beginning of the process and progressively slows down as acid groups are consumed. As expected, acid condensation appears to be strongly temperature dependent. Heating PMMA10 for 24 hours at 180°C produces 1.7 mol%

of anhydride groups (table 3.4, experiment 1) while the same treatment at 235°C (table 3.4, experiment 2), results in the formation of 8 mol% of anhydride groups. At even higher temperature, namely 300°C, a few minutes are enough to yield several mol% of anhydride groups on PMMA10 (table 3.4, experiments 4, 5 and 6).

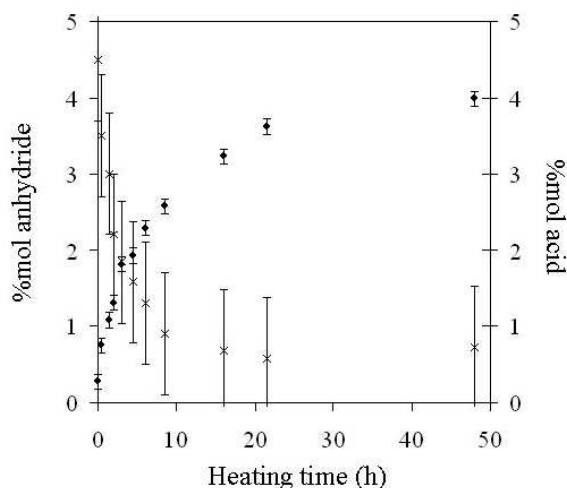


FIG. 3.18 – *Formation of anhydride (●) and consumption of acid (×) groups on PMMA5 with heating time (235°C under vacuum)*

Long heating times at 235°C (table 3.4, experiment 3 and figure figure 3.18) lead to almost complete acid condensation ; 4 and 8.3 mol% of anhydride units are obtained on PMMA5 and PMMA10, respectively [20]. The maximum anhydride group content depends on the distribution of acid groups (i.e. methacrylic acid monomers) on the P(MMA-co-MAA) backbone [21]. The number of acid/acid dyads corresponds to the maximum number of anhydride units obtained by acid/acid condensation (figure 1a). Remaining acid groups can only react with ester groups via methanol formation (figure 1b). To investigate this, the dyad composition of P(MMA-co-MAA) copolymers was estimated using a first order Markov law and reactivity ratios values of 0.95 and 0.6 for MAA and MMA monomers, respectively [22]. These are average values from data reported in literature for radical copolymerization of MAA and MMA monomers [23-26]. The average mol% of adjacent acid groups was estimated at 0.4 mol% for PMMA5 and 1.7 mol% for PMMA10. Consumption of acid units as a function of anhydride formation is then estimated assuming that neighboring acid functions will first condense (figure 3.16a) and that further condensation will proceed by acid/ester reaction (figure 3.16b) [15]. Figure 3.19 displays the fraction of acid groups as a function of anhydride group content of PMMA5 (figure 3.18) and PMMA10 (table 3.4) after thermal treatments. The results of the estimation, as described above, are also presented in figure 3.19 as continuous lines for both copolymers and are in good agreement with the experimental data. The maximum

anhydride unit content of PMMA5 and PMMA10 was estimated at 4.3 and 8.7 mol%, respectively.

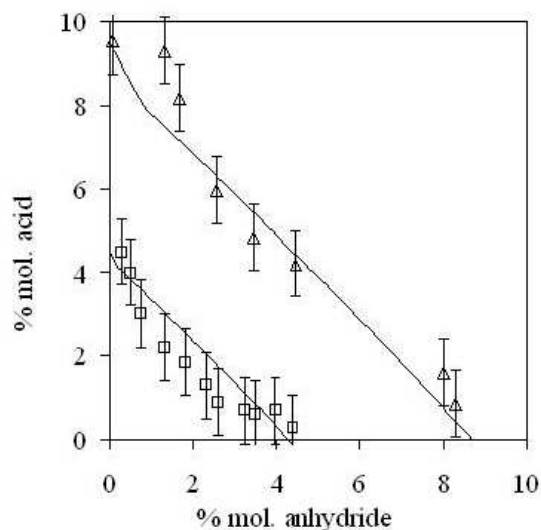


FIG. 3.19 – . Evolution with thermal treatment of the acid group content of PMMA10 (Δ) and PMMA5 (\square) copolymers as a function of the anhydride group content. Symbols correspond to experimental data and lines correspond to the consumption of acid groups with anhydride formation calculated for statistical copolymers (microstructure based on the first order Markov law).

The evolution of PMMA10 glass transition temperatures after thermal treatment was studied by DSC and listed in table 3.4. The high Tg of PMMA10 results from inter or intramolecular associations of acid groups via hydrogen bonds [16]. The Tg of the material decreases with increasing anhydride formation from 137 (PMMA10) to 125°C for almost complete acid conversion. This value remains higher than that of a PMMA homopolymer of almost similar tacticity (i.e. 115°C for PMMA0). The anhydride ring indeed contributes to the rigidity of the chain.

We have seen so far that functionalized PMMA with a controlled amount of anhydride units can be obtained by thermal treatment. These polymers are then blended with PA at 225°C for 10 minutes. Under these conditions, some extra anhydride formation can occur which provides more reactive units for grafting with PA. 0.5 and 1.1 mol% of anhydride groups are evidenced on PMMA5 and PMMA10 chains, respectively (see for instance the experiment 7 in table 3.4 for PMMA10). Additional anhydride formation is limited in other PMMAx-Ahy polymers (= 0.4 mol% for PMMA10-Ahy). Nevertheless, this additional fraction of anhydride groups is taken into account in the discussion that follows.

3.2. Characterization of the materials obtained by reactive blending

The functionalized PMMA used for blending with PA are listed in table 3.5.

Figure 3.20 displays SEC traces of neat PA (normalized to 30 % of its intensity) and a neat functionalized PMMA (normalized to 70 % of its intensity). The refrac-

TAB. 3.5 – Characteristics of functionalized PMMA used for reactive blending

Polymer	Mn ^a (g/mol)	PDI ^a	% mol anhydride ^b	% mol acid ^b	A _C ^c
PMMA5	48 000	2.1	0.5	4.0	-2.7
PMMA5-Ah4	42 000	2.2	4.0	0.8	-1.7
PMMA10	35 000	2.0	1.1	8.5	-0.9
PMMA10-Ah2.5	32 000	2.2	2.9	5.5	-1.3
PMMA10-Ah3.4	32 000	2.3	3.8	4.7	-1.0
PMMA10-Ah4.5	33 000	2.3	4.6	4.1	-1.1
PMMA10-Ah8.3	32 000	2.3	8.3	0.9	1.1

^adetermined by SEC in THF (universal calibration), PDI=polydispersity index

^bdetermined by FTIR in chloroform, values corresponds to fraction of acid and anhydride groups on functionalized PMMA chains extruded alone under the blending conditions with PA

^cdetermined by SEC in benzyl alcohol

tomers is clearly much more sensitive to PA than to PMMA as confirmed by the A_C values (see table 3.5 for functionalized PMMA, A_C=-3 for PMMA0 and A_C=6.8 for PA). This feature will be very useful as both signals tend to overlap and PA is the minor component of the blends (20 to 30 wt%). The amplitude of the signal from functionalized PMMA varies with respect to acid group content or anhydride group content especially in the range of 5 to 10 mol% (table 3.5).

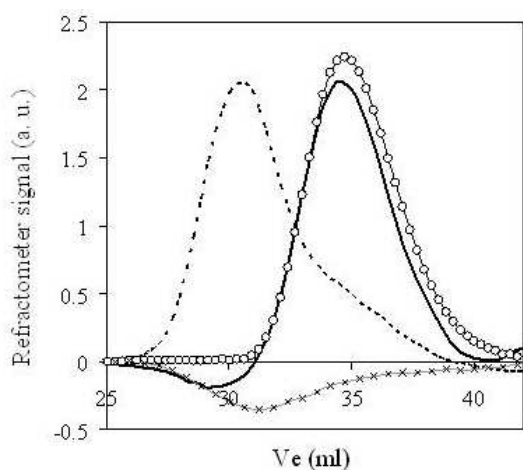


FIG. 3.20 – Experimental SEC traces of PA normalized to 30 % (o), of a functionalized PMMA normalized to 70 % (×) and of the resulting 70/30 blend at the end of the blending process (dashed line). Full line corresponds to the SEC trace of a mixture of the same composition in benzyl alcohol prepared prior to the analysis

The SEC trace of a 70/30 functionalized PMMA/PA blend at the end of the blending process is also displayed in figure 3.20. Upon blending, the signal from free PA chains significantly decreases and an intense positive signal appears at lower elution volume, overlapping with the weak negative signal from remaining ungrafted

PMMA chains. This signal corresponds to the graft copolymer and appears positive, due to the contribution of PA grafts. A mixture of the same polymers at the same composition was prepared in benzyl alcohol prior to the analysis. The corresponding SEC trace, displayed in figure 3.20, is similar to the sum of the traces of neat PA and functionalized PMMA. This result reveals that no significant grafting occurs during the analysis. It also indicates that glutaric anhydride is less reactive than maleic anhydride since the latter reacts with aliphatic amino groups under milder conditions and quenching of remaining amino groups seems to be required prior to SEC analysis in that case [11]. Therefore, SEC in benzyl alcohol is a relevant technique to characterize the grafting reaction.

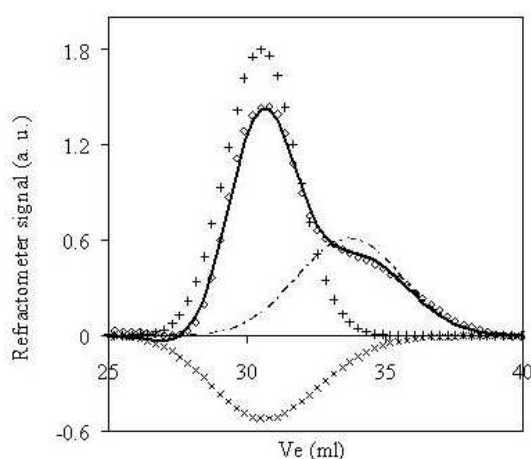


FIG. 3.21 – Experimental SEC traces of the 70/30 PMMA10-Ah4.5/PA blend (\diamond) and its decomposition in ungrafted PMMA10-Ah4.5 (\times), ungrafted PA (dotted line) and PMMA10-Ah4.5-g-PA copolymer (+) signals. The full line corresponds to the sum of these 3 distributions

Figure 3.21 provides the Gaussian decomposition of the SEC trace of the 70/30 PMMA10-Ah4.5/PA blend as an example. Figure 3.17 summarizes the method used for the analysis of the blends. Use of this method reveals some characteristic trends. The positions of free PA distributions seem to shift to lower elution volume as compared to neat PA (figure 3.22). This suggests that PA chains of lower average molecular weight grafts first. In addition, no PA chain scission was detected [12, 27].

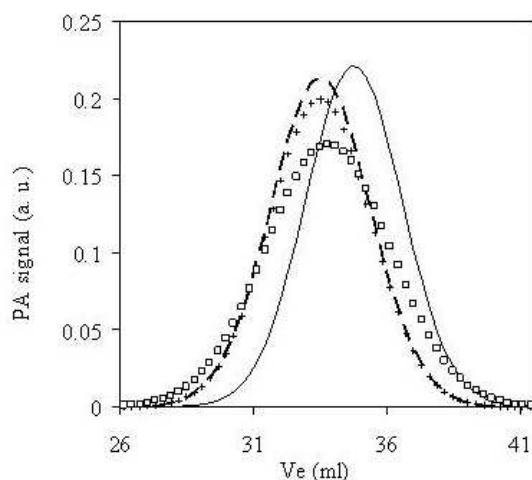


FIG. 3.22 – Normalized PA deconvoluted peak in 80/20 blends (after extraction of ungrafted PMMA chains) containing PMMA10-Ah3.5 (+), PMMA10-Ah4.5 (□) and PMMA10-Ah8.3 (dashed line) as compared to the Gaussian distribution of neat PA (full line)

Ungrafted PMMA chains, recovered by selective extraction, were characterized by SEC. Figure 3.23 displays, for instance, SEC traces of neat and recovered PMMA10-Ah4.5 (from the 80/20 blend). A slight change in the position of the signal was observed as compared to corresponding neat functionalized PMMA, possibly indicating only a slight selectivity of PMMA chains according to their length during reactive blending.

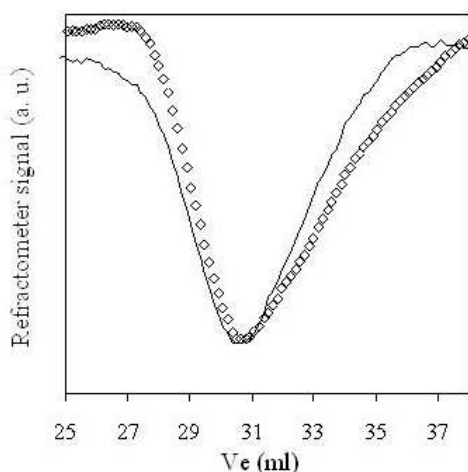


FIG. 3.23 – SEC traces of PMMA10-Ah4.5 chains (full line) and PMMA10-Ah4.5 chains extracted from the 80/20 (o) blends with PA

3.3. Parameters controlling grafting : PMMA functionality and blend composition

Table 3.6 summarizes the ternary blend and graft copolymer compositions in all investigated blends. To investigate the effect of PMMA functionality on the grafting reaction, we focus on blends containing 20 wt% of PA. Fractions of grafted

PMMA and PA as a function of the effective anhydride content on PMMA10-Ahy are displayed in figure 3.24a. Grafting yield is substantial even for the lowest content of anhydride groups (i.e. PMMA10, figure 3.24a).

TAB. 3.6 – Characteristics of the blends

Blend	Ternary blend composition				Graft copolymer	
	fraction PA	fraction free PMMA ^a	fraction free PA ^b	fraction PMMA-g-PA ^c	fraction PA ^c	fraction reacted anhydride ^d
PMMA5	20	48	11	51	20	215 ^e
PMMA5-Ah4	20	32	7	62	22	27
PMMA10	20	52	12	36	22	104
PMMA10-Ah2.5	20	52	11	37	24	45
PMMA10-Ah3.4	20	50	10	40	26	36
PMMA10-Ah4.5	20	48	9	43	26	30
PMMA10-Ah8.3	20	36	8	56	21	12
PMMA5-Ah4	30	18	8	75	30	42
PMMA10-Ah4.5	30	39	11	50	37	55

^adetermined by selective extraction, ± 5 %

^bdetermined by SEC in benzyl alcohol, ± 3 %

^c ± 5 %

^d ± 10 %

^eamino groups are in excess in this blend which could explain this high PA grafting yield and subsequent high reacted anhydride fraction

Higher grafting yields for both components are obtained with increasing anhydride content on PMMA10. For almost complete anhydride formation, 55 ± 5 % of PMMA chains and 58 ± 10 % of PA chains are grafted (PMMA10-Ah8.3, figure 3.24a). Graft copolymers in PMMA10-Ahy/PA blends bear 20 to 26 ± 5 % of PA in average (table 3.6). The fraction of reacted anhydride is plotted as a function of the amine/anhydride ratio (figure 3.25). Note that amino group is the limiting reagent in these blends. Except in the PMMA10/PA blend, only a low fraction of anhydride group has reacted on PMMA10-Ahy chains although no complete grafting of PA is observed (figure 3.25). Fractions of grafted functionalized PMMA and PA as a function of anhydride content on PMMA5-Ahy are displayed in figure 3.24b. Although data for only two blends are available, the trends are the same as those previously observed for increasing functionality of PMMA5 chains. Similar evolution was observed for blends containing 30 wt% of PA (data not shown).

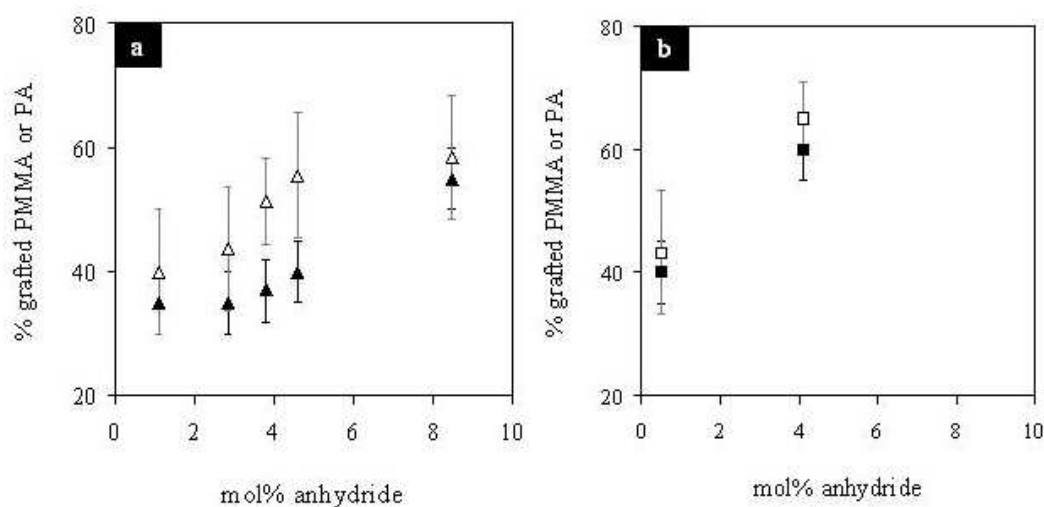


FIG. 3.24 – Fractions of grafted PMMA (full symbols) and grafted PA (open symbols) in 80/20 functionalized PMMA/PA blends as a function of the amount of anhydride groups on PMMA10 (a) and PMMA5 (b). The mol% of anhydride groups takes into account the formation of additional anhydride units formed under blending conditions

Finally, the effect of blend composition on PMMA and PA grafting yields was finally investigated by comparing SEC traces of 80/20 and 70/30 PMMA10-Ah4.5/PA blends (figure 3.26a). The 70/30 signal is much more intense and shows more free PA chains than the 80/20 signal. When ungrafted PMMA is removed, the same trends are observed (figure 3.26b). The compositions of both blends and the average compositions of graft copolymers are listed in table 3.6. 43 ± 5 % of a copolymer containing 26 ± 5 % of PA is obtained in the 80/20 blend while 50 ± 5 % of a copolymer containing 37 ± 5 % of PA is obtained in the 70/30 blend. Both the graft density and the total amount of grafted chains increase when the fraction of PA in the blend is increased. The same trends were also shown for PMMA5-Ah4/PA blends (table 3.6).

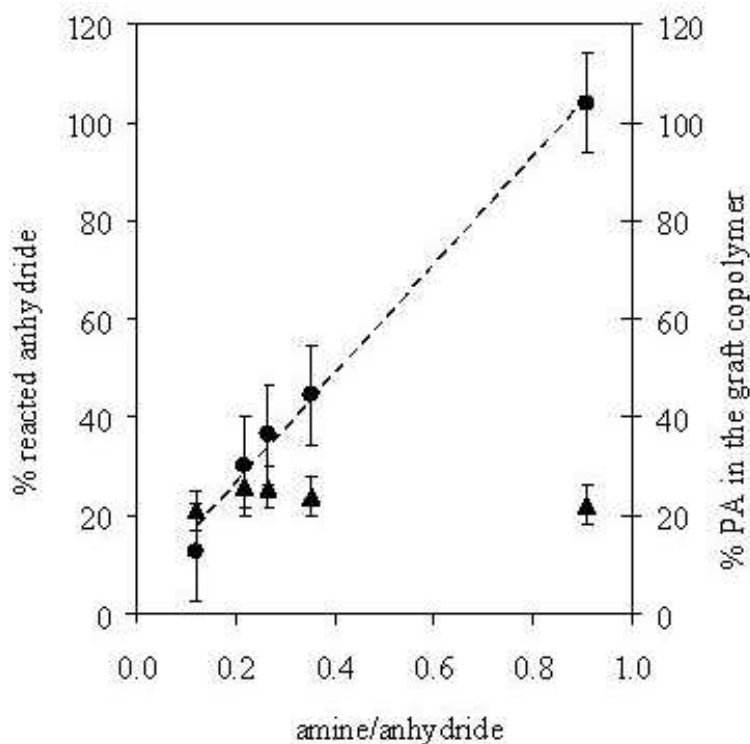


FIG. 3.25 – Fraction of reacted anhydride groups on grafted functionalized PMMA chains (●) and fraction of PA in the graft copolymer (▲) as a function of the amine/anhydride ratio in 80/20 PMMA10-Ahy/PA blends

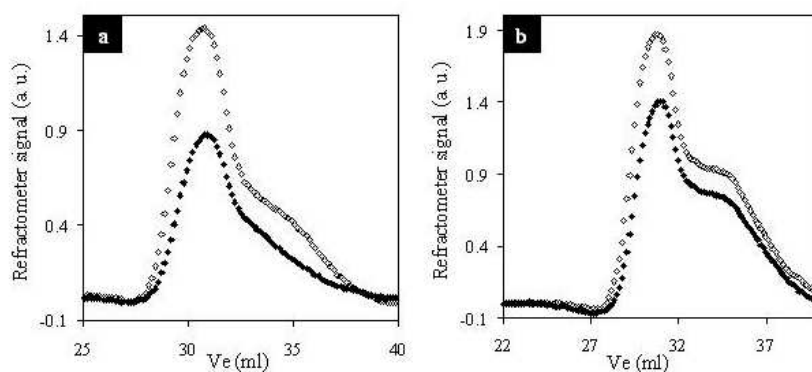


FIG. 3.26 – Chromatogram of 80/20 (◆) and 70/30 (◇) PMMA10-Ah_{4.5}/PA blends at the end of the blending process (a) and after selective extraction of ungrafted PMMA10-Ah_{4.5} chains (b)

3.4. Effect of annealing

A previous study on PMMA/PA blends focused on blends morphology [28]. Blends were annealed above the melting point of PA, at 235°C, under reduced pressure (10^{-2} mm Hg) for 20 hours. Annealing induced strong reorganization of the blends. We investigate here whether additional grafting occurs during annealing. Under these conditions, almost all remaining acid groups on PMMA chains react to form additional anhydride groups. PMMA5-Ahy and PMMA10-Ahy should contain about 4.4 and 8.7 mol% of anhydride groups, respectively, after 20 hours of annealing (table 3.4 and figure 3.18). Figure 3.27a displays the amount of grafted PA in 80/20 PMMA10-Ahy/PA blends at the end of the blending process and after annealing. Figure 3.27b displays the fractions of grafted PA in 70/30 PMMA10/PA blend as a function of annealing time. Most additional grafting seems to occur at the beginning of annealing. 5 % of additional PA is grafted after 30 minutes and 10 % after 20 hours (figure 3.27b). Under static annealing (without shear), the reaction proceeds more slowly than during blending (with shear) and progressively slows down [9, 10]. Additional grafting is limited and should mainly occur on PMMA chains already close to the interface, i.e. mostly those already partially grafted.

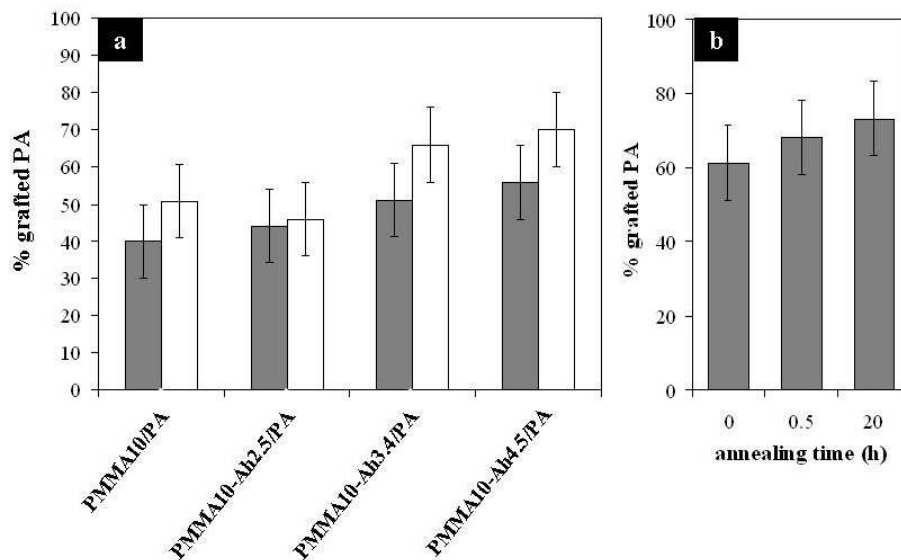


FIG. 3.27 – (a) Amounts of grafted PA in the 80/20 PMMA10-Ahy/PA blends at the end of the blending process (shaded) and after annealing at 235°C under reduced pressure during 20 h. (b) Amount of grafted PA in 70/30 PMMA10/PA blends as a function of heating time at 235°C under reduced pressure during 20 h

4. Discussion

PMMA functionality can be controlled by heating P(MMA-co-MAA) copolymers under reduced pressure. Size Exclusion Chromatography combined with selective extraction of ungrafted PMMA chains is a relevant method to characterize the grafting reaction between the as obtained functionalized PMMA chains and short mono-aminated PA chains (figure 3.17). Our results show that PA chains of lower molecular weight may graft first while there is no significant selectivity of functionalized PMMA chains. Selectivity might arise from slight segregation of shorter chains to the interface in polydisperse polymers system [29].

Substantial grafting yields are achieved for both species (figure 3.24). Although the amino group is the limiting reagent in most blends, complete PA grafting is never achieved (table 3.6). Higher fractions of PA and increasing pre-formed anhydride group content on functionalized PMMA lead to a higher fraction of graft copolymer in blends within a given PMMA_x series (i.e. PMMA5-Ahy or PMMA10-Ahy).

At a constant blend composition, a higher concentration of reactive groups should enhance the grafting reaction rate and a higher amount of graft copolymer is expected. Interestingly, the composition of graft copolymers does not seem to depend very much on the anhydride group content. For instance, blends of PMMA5 or PMMA5-Ah4 with 20 wt% PA lead to copolymers containing 20 or 22 ± 5 % of PA, respectively (table 3.6). Similarly, the graft copolymers formed in 80/20 PMMA10-Ahy/PA blends contain 21 to 26 ± 5 % of PA (figure 3.25 and table 3.6). This trend can not be ascribed to steric hindrance effects since copolymers with higher graft density are obtained in blends containing 30 wt% of PA (table 3.6) [30]. Note also that, the graft copolymer composition is quite similar to the blend composition (table 3.6 and figure 3.25).

Even low anhydride fraction on PMMA chains leads to substantial grafting (table 3.6). This suggests that fine and homogeneous dispersions are formed quickly in 80/20 PMMA/PA blends (PA nodules with average mean diameter smaller than 100 nm) [28]. The constant graft copolymer composition might arise from the balance between reactivity of functional groups and applied shear, both responsible for the amount of interface available. Once a chain is grafted, there is indeed a competition between further grafting on the same chain and grafting of a new chain, which depends on the reactivity of functional groups [31] as well as on the access of ungrafted chains to the interface.

Unfortunately, the characterization of the blends provides no information on the distribution of PA grafts on the copolymer chains. Though, at constant blend composition, graft copolymers have quite similar compositions, their structure might be different depending on the functionalized PMMA backbone used. These consi-

derations may also explain similarities, in terms of graft copolymer content and composition, observed for blends based on PMMA5-Ah4 or PMMA10-Ah8.3.

Another interesting feature of the grafting reaction in PMMA/PA system is the effect of the remaining acid units of PMMA chains on the grafting efficiency, as shown by the comparison of blends based on PMMA5-Ah4 and PMMA10-Ah4.5. Both copolymers have almost the same anhydride content but PMMA10-Ah4.5 bears 4.2 mol% of remaining acid groups while PMMA5-Ah4 contains only a few (0.8 mol%). Whatever the blend composition, less graft copolymer is formed in blends based on the functionalized PMMA with the higher acid group content and the resulting graft copolymer contains more PA grafts. For instance, 70/30 PMMA5-Ah4/PA contains 75 ± 5 % graft copolymer consisting of 30 ± 5 % PA while 70/30 PMMA10-Ah4.5/PA contains 50 ± 5 % graft copolymer consisting of 37 ± 5 % PA (table 3.6). This result may be attributed to possible interchain interactions between the acid groups of PMMA and the terminal amino group or the amide groups of PA, most probably via hydrogen bonding [32, 33]. Note that other studies indicate acid/base interactions between P(MMA-co-MAA) and short aliphatic amines [34].

Theoretical studies reveal that the diffusion of polymer chains is affected by reversible interactions [35]. Hence, graft copolymer containing enough acid groups may spent longer time at the interface than copolymers without acid groups, thus preventing access of ungrafted chains to the interface. Increased residence time at the interface, with the possibility to create new anhydride groups, and increased interfacial width in the presence of attractive interactions between polymers [29] could explain the higher graft density of the resulting PMMA10-Ah4.5-*g*-PA copolymers compared to PMMA5-Ah4-*g*-PA. We can thus propose that reversible attractive interactions at the interface affect grafting yields of both components of the blend. We speculate that this effect is probably more pronounced for acid groups localized in the vicinity of the interface, namely those on PMMA segments between grafts. In this respect, we might also wonder on the possible contribution of ionic effects (for instance when acid groups are partially neutralized by alkali) [36].

5. Conclusion

In this study, we investigated the effects of controlled backbone functionality and blend composition on the formation of graft copolymer in PMMA/PA blends. Functionalized PMMA chains were obtained by thermal treatment of PMMA chains containing randomly distributed methacrylic acid units. Control over the amount of intramolecular anhydride groups on PMMA chains was obtained by varying the temperature and the duration of isothermal treatments and the content of acid groups on PMMA chains. Grafting between functionalized PMMA and short mono-aminated

PA chains has been characterized by SEC in benzyl alcohol and combined with selective extraction of ungrafted PMMA chains in chloroform. SEC is a relevant technique in the present case as no significant grafting occurred during the measurement and the refractometer detector is quite selectively sensitive to the minor component (i.e., polyamide). We observed that substantial amounts of graft copolymers are obtained. Increasing anhydride group content on functionalized PMMA chains and also increasing the fraction of PA in the blend led to enhanced graft copolymer yield. Finally, the optimum grafting between a multi-functionalized backbone and end-functionalized chains not only depends on the reactivity of the backbone (nature and fraction of reactive groups) but possibly also on reversible interchain interactions, like hydrogen bonding, contributing to the stabilization of the interface.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge ARKEMA, CNRS and ESPCI for financial support. We thank J. Lesec for contribution to SEC characterization and A. V. Ruzette and A. Bonnet for helpful discussions. M. F. would like to acknowledge JC Chiajese and M. Gonnin for help with functional PMMA characterization.

References

- (1) Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. *Prog Polym Sci* 1998 ; 23 : 707.
- (2) Orr CA, Cernohous JJ, Guegan P, Hirao A, Jeon HK, Macosko CW. *Polymer* 2001 ; 42 : 8171.
- (3) Yin C, Koulic C, Pagnouille C, Jerome R. *Macromolecules* 2001 ; 34 : 5132.
- (4) Yin Z, Koulic C, Jeon HK, Pagnouille C, Macosko CW, Jerome R. *Macromolecules* 2002 ; 35 : 8917.
- (5) Jeon HK, Macosko CW, Moon B, Hoye TR, Yin Z. *Macromolecules* 2004 ; 37 : 2563.
- (6) Jones TD, Schulze JS, Macosko CW, Lodge TP. *Macromolecules* 2003 ; 36 : 7212.
- (7) Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. *Nature Mater* 2002 ; 1 : 54.
- (8) Steurer A, Hellmann GP. *Polym Adv Technol* 1998 ; 9 : 297.
- (9) Yin C, Pagnouille C, Jerome R. *Langmuir* 2003 ; 19 : 453.
- (10) Jiao J, Kramer EJ, De Vos S, Möller M, Koning C. *Macromolecules* 1999 ; 32 : 6261.
- (11) Orr CA, Adedeji A, Hirao A, Bates FS, Macosko CW. *Macromolecules* 1997 ; 30 : 1243.
- (12) Van Duin M, Aussems M, Borggreve RJM. *J Polym Sci : Part A : Polym Chem* 1998 ; 36 : 179.
- (13) Dedecker K and Groeninckx G. *Macromolecules* 1999 ; 32 : 2472.

-
- (14) Guegan P, Macosko CW, Ishizone T, Nakahama S. *Macromolecules* 1994; 27 : 4993.
- (15) Jamieson A, McNeill IC. *Europ Polym J* 1974; 10 : 217.
- (16) Mansur C, Monteiro E. *J Appl Polym Sci* 1998; 68 : 345.
- (17) Grant DH, Grassie N. *Polymer* 1960; 1 : 125.
- (18) Geuskens G, Hellinckx E, David C. *Eur Polym J* 1971; 7 : 561.
- (19) Bortnick N, Hallden-Abberton M, Queenan R, Goldman T. EP 0500361, USA, 1992.
- (20) The stereoconfiguration of anhydride groups could not be determined. PMMA5 and PMMA10 copolymers are mainly composed of racemic dyads (table 3.3); most anhydride groups should thus have racemic stereoconfigurations. The reaction is not limited by the tacticity of the polymer but is faster in case of the isotactic polymers [18].
- (21) Georgiev GS, Iliev SB, McNeill IC. *Polym Degrad and Stab* 1996; 52 : 81.
- (22) Odian G. *Principles of polymerization* 3rd edition. Wiley-Interscience publication. p 452.
- (23) Klesper E, Gronski W. *Polymer Letters* 1969; 7 : 727.
- (24) Britton DJ, Lovell PA. *Abstracts of papers of the American Chemical Society* 1996; 211 : 424.
- (25) Smets G, Van Gorp R. *Eur Polym J* 1969; 5 : 15.
- (26) Georgiev GS, Dakova IG. *Eur Polym J* 1994; 30 : 1417.
- (27) Marechal P, Coppens G, Legras R, Dekoninckx. *J Polym Sci : Part A : Polym Chem* 1995; 33 : 757.
- (28) Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruzette AV, Leibler L. *Polymer* 2005; 46 : 6554.
- (29) Broseta D, Fredrickson GH, Helfand E, Leibler L. *Macromolecules* 1990; 23 : 132.
- (30) Similar results were reported for blends of poly(styrene-co-maleic anhydride) and PA where increasing amounts of imide groups were obtained with increasing fraction of PA in the blend [8, 13]. However, in those studies, there was no information on the composition of the graft copolymers obtained *in-situ*.
- (31) Pagnouille C, Jerome R. *Macromolecules* 2001; 34 : 965.
- (32) Degée P, Vankan R, Teyssié P, Jerome R. *Polymer* 1997; 38 : 3861.
- (33) He Y, Zhu B, Inoue Y. *Prog Polym Sci* 2004; 29 : 1021.
- (34) Smith P, Goulet L. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys* 1993; 31 : 327.
- (35) Leibler L, Rubinstein M, Colby RH. *Macromolecules* 1991; 24 : 4701.
- (36) Nyrkova IA, Khoklov AR. *Macromolecules* 1994; 27 : 4220.

3.3 Article 2

Morphological stability of reactive blends of polymethylmethacrylate and polyamide-6

M. Freluche^a, I. Iliopoulos^a, JJ. Flat^b, L. Leibler^a

^aSoft Matter and Chemistry (ESPCI - CNRS, UMR 7167), ESPCI, 10 rue
Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France.

^bARKEMA, CERDATO, 27470 Serquigny, France.

Abstract

Reactive blending is a useful tool to prepare blends of PMMA and polyamide-6 (PA-6) containing a high fraction of graft copolymer. Functionalized PMMA bear glutaric anhydride and acid groups randomly distributed along the backbone. We focus here on the morphological stabilization of 80/20 PMMA/PA-6 reactive blends at the end of the blending process and after annealing under vacuum above the melting point of polyamide-6. Finer dispersions of polyamide-6 in PMMA are achieved at the end of the blending process in case of increasing anhydride group content on PMMA chains and shorter polyamide-6 chains (PA-6 nodules smaller than 100 nm). This result can be correlated to the grafting rate. The stability upon static annealing depends on the amount of graft copolymer in the blend and on the spontaneous self-assembly of the *in-situ* formed graft copolymer. In some cases, annealed blends exhibit disordered bilayers dispersed in the PMMA phase; remaining polyamide-6 is however excluded from the domains of graft copolymers.

1. Introduction

Blending of immiscible polymers is a powerful route to get materials with improved properties. Compatibilization is however required to control phase morphology, phase stabilization and interfacial adhesion between the components of the blend. Synergy of the individual components properties in the blends strongly depends on these parameters. In an immiscible polymer blend, the morphology generation during melt-mixing results from shearing of the polymer phases into sheets and ribbons, followed by breakup in smaller droplets and coalescence of the droplets in larger ones [1-3]. The final blend morphology depends on the balance of the components fraction and viscosity, interfacial properties and blending conditions (stress and shear rate conditions) [1]. Most of the reduction in particle size is observed during the early stage of mixing, namely within a few minutes [2, 3].

Compatibilized blends are obtained either by addition of a pre-made copolymer or by *in-situ* formation of copolymer at the interface using polymer chains with mutually reactive groups. The presence of copolymer at the interface leads to a reduction in the average droplet size of dispersed phase and a narrower size distribution due to the decrease of the interfacial tension and the suppression of coalescence [4-7]. Restriction of coalescence plays the main role in the reduction of the particle size [5, 7]. The steric barrier formed by the copolymer layer at the interface, the loss of mobility of the interface [4, 5] and the hydrodynamic repulsion arising from concentration gradients in these layers (Marangoni forces) [7] are responsible for the retardation and even the inhibition of the coalescence.

Reactive blending is often used to stabilize polymer blends as the compatibilizer is directly located at the interface. Since the interfacial area is mainly generated in the early stage of blending, reaction at the interface has to be fast to stabilize fine dispersions. Recent studies have evidenced that nanostructured blends can be achieved thanks to reactive blending [8-11]. Fast coverage of shear generated interface is required. Orr et al. however speculate that additional interface has to be generated to achieve nanometer scale dispersions [8]. Studies on static reactive interfaces reveal that very low interface tension due to high interfacial coverage [12] and thermal fluctuations [13] can be responsible for interfacial generation. Roughening of the interface and formation of microemulsions are even observed providing that the grafting rate is high enough, namely for a fast reaction between functional groups and short polymer chains [12, 14, 15]. In reactive blending, the size of the dispersion is thus controlled by the rate of formation of the copolymer that will help to inhibit coalescence and directly contributes to interface generation.

In this work, we investigate the size reduction of the dispersed phase in blends of functionalized PMMA and mono-aminated PA as a function of the fraction of reactive groups on PMMA backbones and of the PA length. These two parameters should indeed affect the efficiency of the graft copolymer formation. Functionalized PMMA contain acid groups randomly distributed along the chains. The reactivity of functionalized PMMA toward amino groups of PA is enhanced by isothermal treatments described elsewhere, typically above 180°C. Intramolecular glutaric anhydride groups are indeed formed at high temperature via condensation of acid groups with their neighbor either acid or ester [16].

In a first part, the morphology of PMMA/PA blends at the end of the blending process is discussed and correlated qualitatively or quantitatively, when possible, to the amount of graft copolymer formed *in-situ*. The stability of the blends upon static annealing is then discussed.

2. Experimental section

2.1. Materials

Functionalized PMMA are the same as those polymethylmethacrylate-co-poly-methacrylic acid copolymers described elsewhere submitted to isothermal treatments [16]. They are designated by PMMAx-Ahy where x stands for 5 or 10, depending on the molar fraction of methacrylic acid monomers on the starting material and y stands for the mol% of anhydride units on the chains at the end of the thermal treatment. Three samples of mono-NH₂ terminated polyamide-6, designated hereafter by PA, of different average molecular weights were provided for this study by ARKEMA. For the sake of comparison, blends were also prepared with a non-reactive PMMA (PMMA0) provided by ARKEMA. The characteristics of these polymers are listed in table 3.7.

TAB. 3.7 – Characteristics of PMMAx-Ahy and PA

Polymer	Mn (g/mol)	PDI	% mol acid ^a	% mol anhydride ^a	Tm ^b (°C)
PMMA0	24 000 ^c	2.1 ^c	0	0	/
PMMA5	48 000 ^c	2.1 ^c	4.0	0.5	/
PMMA10	35 000 ^c	2.0 ^c	8.5	1.1	/
PMMA10-Ah4.5	33 000 ^c	2.0 ^c	3.9	4.6	/
PMMA10-Ah8.3	32 000 ^c	2.0 ^c	0.9	8.3	/
PA-2.5k	2550 ^d	/	/	/	218
PA-6k	4220 ^d	/	/	/	219
PA-15k	17500 ^d	/	/	/	222

^adetermined by FTIR in chloroform, ± 0.1 % for anhydride groups and ± 0.8 % for acid groups

^bdetermined by DSC

^cdetermined by SEC in THF (universal calibration), PDI=polydispersity index

^ddetermined by ¹H NMR in CDCl₃ in presence of trifluoroacetic anhydride

2.2. Blends preparation

PMMAx-Ahy copolymers were blended with 20 wt% of PA in a DACA micro-extruder. The two polymers were heated at 80°C under reduced pressure overnight and then introduced simultaneously at 225°C and blended at 60 rpm under N₂ atmosphere for 10 minutes. Under such blending conditions, two reactions could occur in addition to the grafting reaction (anhydride/amine). The remaining acid groups on functionalized PMMA backbones can further react with their neighbors to form additional anhydride groups [16]. The extent of this reaction was determined by extruding functionalized PMMA alone under the same conditions as for reactive blending. The corresponding slight increases in anhydride group content of functio-

nalized PMMA are taken into account in the values listed in table 3.7. In addition, the remaining acid groups could react directly with amino groups however this reaction is very slow compared to the reaction between anhydride and amino groups [17]. Grafting via amide bonds will thus be neglected with respect to grafting via imide bonds.

2.3. Characterization of PMMA x -Ahy copolymers and blends with PA

The ternary blend composition and the graft copolymer composition were determined by a combination of selective extraction of ungrafted PMMA chains into chloroform and size exclusion chromatography (SEC) in benzyl alcohol at 130°C described elsewhere [16]. This technique is relevant for PMMA x -ahy/PA-2.5k blends but cannot be used for PMMA x -Ahy/PA-6k or PMMA x -Ahy/PA-15k blends as there is not enough resolution between PMMA and PA-6k or PA-15k SEC traces.

Transmission Electron Microscopy was used to study the blends morphology. Ultrathin sections (ca. 60 nm thick) were microtomed from the extrudates at room temperature with a diamond knife and collected on gold grids. Polyamide was then selectively stained with phosphotungstic acid. Grids are deposited on the surface of a 2 wt% aqueous phosphotungstic acid solution and left for 30 min at 60°C. Imaging was done on a ZEISS electron microscope operated at 100 kV.

3. Results and discussion

3.1. Morphology at the end of the blending process

A non reactive blend composed of PMMA0 and 20 wt% of PA-2.5k is first studied.

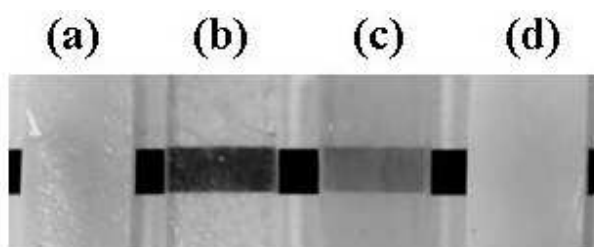


FIG. 3.28 – Pictures of melt-pressed 80/20 blends of PMMA0/PA-2.5k (a), PMMA5/PA-2.5k (b), PMMA5/PA-6k (c) and PMMA5/PA-15k (d)

A white extrudate is obtained (figure 3.28a). A TEM micrograph representative of the morphology of this blend is displayed in figure 3.29a. PA appears in black and PMMA in light grey on TEM micrographs. The white part at the interface between PMMA and PA corresponds to holes created during the sample preparation or the TEM observation, resulting from the poor interfacial adhesion between PMMA and PA phases. As expected from the macroscopic observation of the sample, a coarse dispersion of PA in PMMA is observed. The average diameter of PA domains ranges

from about 100 nm (see also figure 3.29b) to several microns (figure 3.29a).

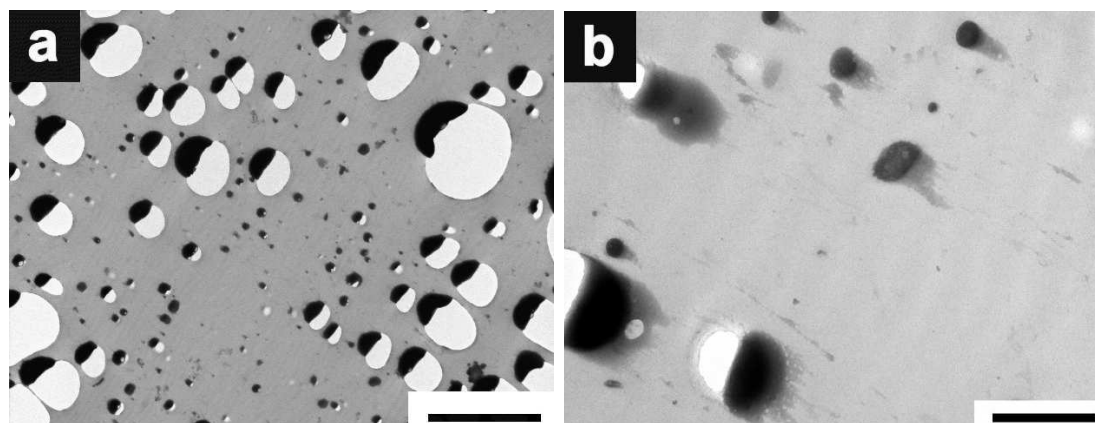


FIG. 3.29 – TEM micrographs of the 80/20 PMMA0/PA-2.5k blend at the end of the blending process for two magnifications, the scale bar in (a) corresponds to 5 microns and in (b) to 500 nm. Samples sliced perpendicular to the flow direction. PA appears in black, PMMA in grey. Holes in the sample appear white

The non reactive blend is then compared to a blend of similar composition containing PMMA5 and PA-2.5k. First, the efficiency of the grafting reaction can be evidenced qualitatively by the transparency of the extrudate (figure 3.28b). A TEM micrograph representative of the morphology of the PMMA5/PA-2.5k blend is displayed in figure 3.30a. In this case, PA is dispersed in much more homogenous nodules, smaller than 100 nm, as compared to the non reactive blend. The length of PA chains is then increased from 2500 g/mol (PA-2.5k) to 6000 g/mol (PA-6k) and finally 15 000 g/mol (PA-15k). Corresponding TEM micrographs are displayed in figures 3.30a to 3.30c. In each blend, a homogeneous dispersion of PA in PMMA is achieved. However, increasing the graft length at constant blend composition results in an increase of the size of PA nodules dispersed in PMMA and consequently to a loss of transparency (figure 3.28 b to 3.28d). The same trend is observed for blends based on PMMA containing a higher fraction of anhydride groups or for blends containing higher amounts of PA (30 %).

In reactive PMMAx-Ahy/PA-2.5k blends, the size of the dispersion also depends on the fraction of anhydride groups of functionalized PMMA chains. Figures 3.31a and 3.31b display TEM micrographs representative of the 80/20 PMMA10/PA-2.5k (1.1 mol% anhydride) and of the PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k (8.3 mol% anhydride) blends morphologies, respectively. A fine homogeneous dispersion of PA is achieved in each blend and its average mean diameter decreases to a few tens of nanometer with increasing anhydride group content on the PMMA backbone.

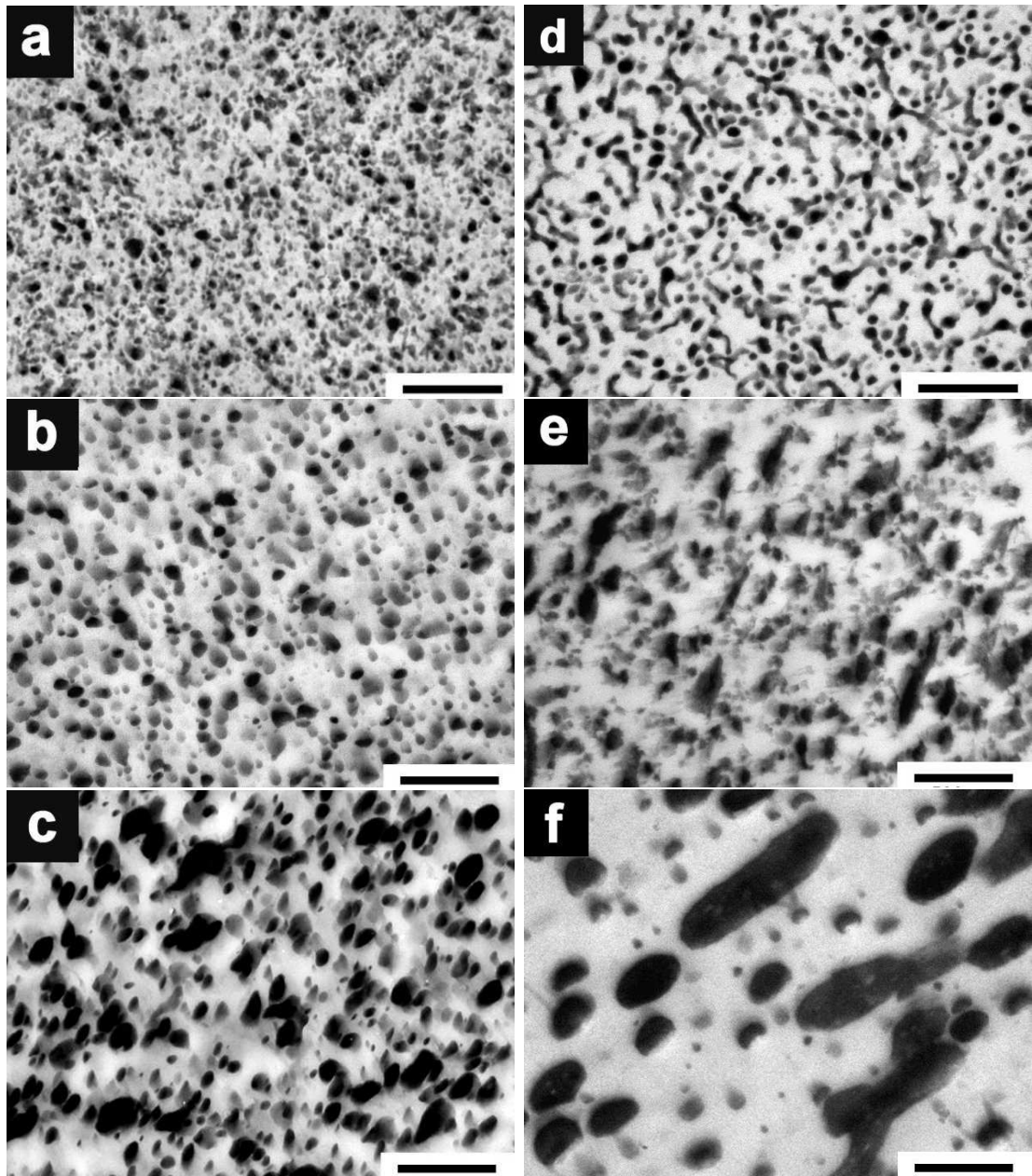


FIG. 3.30 – TEM micrographs of 80/20 PMMA5/PA blends containing mono-aminated PA with average molecular weight of 2500 (a), 6000 (b) and 15 000 (c) g/mol at the end of the blending process and after 20 hours annealing at 235°C under reduced pressure followed by slow cooling to room temperature (d), (e) and (f), respectively. Samples sliced perpendicular to the original flow direction. The scale bars correspond to 500 nm

The comparison of non reactive and reactive blends illustrates the effect of the copolymer at the interface. Its main contribution is to prevent coalescence and to stabilize a dispersion of a polymer in another immiscible one. In non reactive blends, the shear applied during blending is obviously strong enough to create PA domains of relatively small sizes (figure 3.29b). Coalescence of these droplets is then responsible for the coarse dispersion observed (figure 3.29a). In reactive blends, PA nodules dispersed in PMMA are observed whatever the length of PA chains and the composition of PMMA chains are. The average size of the PA dispersion varies with respect to both parameters. The morphology gets finer for blends containing shorter PA grafts and PMMA backbones with increasing amount of anhydride groups. Can this trend be related to the amount of graft copolymer formed *in-situ*? 80/20 PMMA10/PA-2.5k and PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blends contain, for instance, 36 and 56 ± 5 % of graft copolymer, respectively (table 3.8). The 80/20 PMMA5/PA-2.5k blends contains 41 ± 5 % of graft copolymer (table 3.8). Increasing amounts of graft copolymer thus leads to finer dispersions. The amount of graft copolymer formed *in-situ* in blends of PMMA5 with either PA-6k or PA-15k was not determined. However numerous theoretical [18] and experimental [1, 10, 14, 19] studies suggest that copolymers formation slows down with increasing polymer chains length. At that point, it is important to establish if these homogenous dispersions correspond to an equilibrium situation. Reactive blends are thus annealed above the melting point of polyamide.

TAB. 3.8 – Compositions of ternary blends and graft copolymers obtained in 80/20 PMMA_x-Ah_y/PA blends

PMMA _x -Ah _y	Ternary blend composition			Fraction PA in PMMA- <i>g</i> -PA ^c
	fraction free PMMA ^a	fraction free PA ^b	fraction PMMA- <i>g</i> -PA ^c	
PMMA5	48	11	41	20
PMMA10	52	12	36	22
PMMA10-Ah8.3	36	8	56	21
PMMA10-Ah4.5	48	9	43	26

^adetermined by selective extraction, weight fraction, ± 5 %

^bdetermined by SEC in benzyl alcohol, weight fraction, ± 3 %

^cweight fraction, ± 5 %

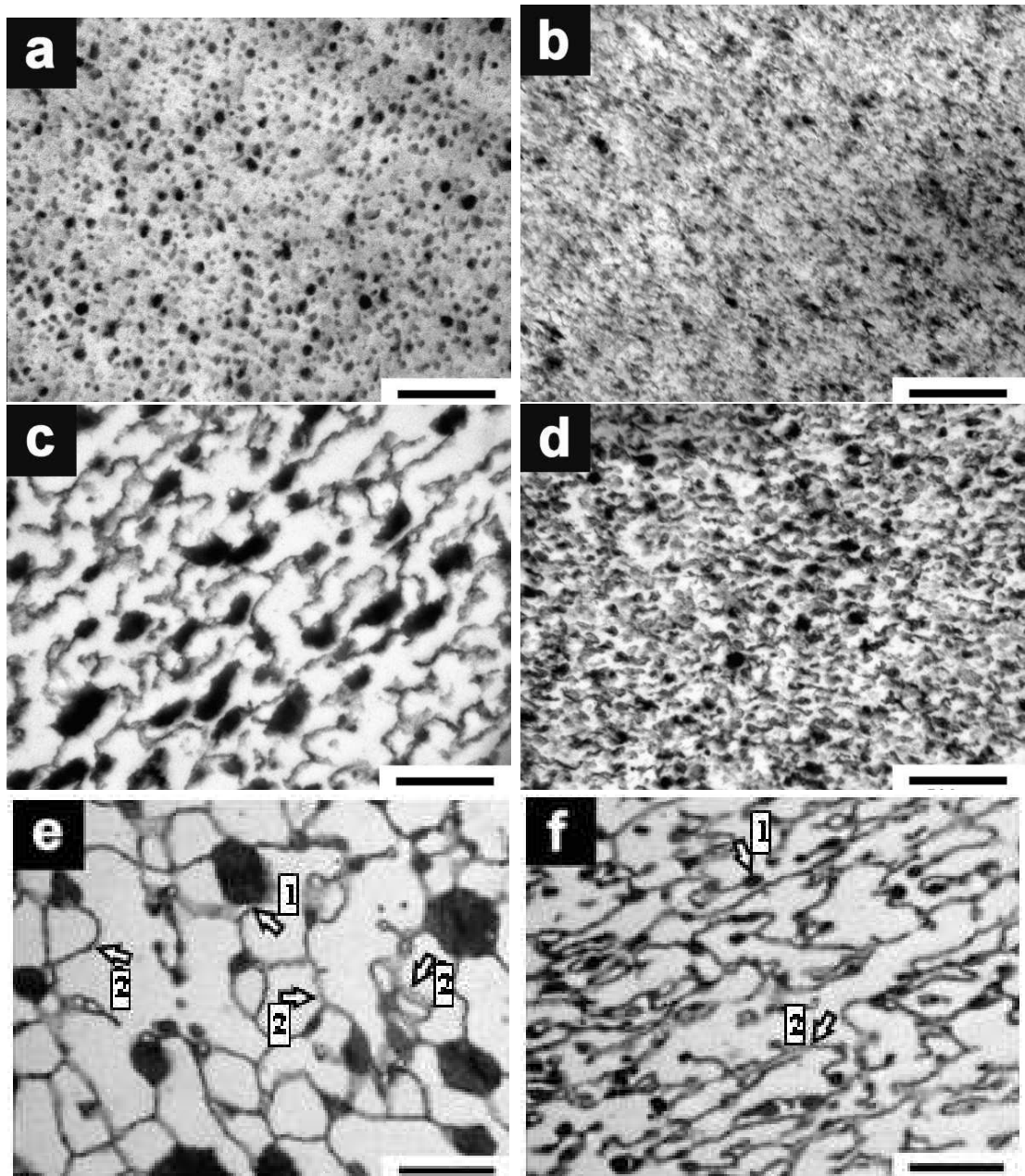


FIG. 3.31 – TEM micrographs of the 80/20 PMMA10-Ahy/PA-2.5k extrudates (sliced perpendicular to the flow direction) for PMMA10 and PMMA10-Ah8.3 (almost no remaining acid groups) at the end of the blending process (a) and (b), respectively, after 30 min annealing (c) and (d), respectively and after 20 h annealing (e) and (f), respectively. The scale bars correspond to 500 nm

3.2. Stability upon annealing

Reactive blends are annealed above the melting point of PA, namely at 235°C, in an oven under reduced pressure during 20 hours and then cooled slowly to room temperature (1°C/min). We first focus on the effect of annealing on 80/20 PMMA5/PA blends containing PA grafts of increasing length. The morphologies of annealed blends can be compared to the ones obtained prior to annealing in figure 3.30. Coalescence of PA nodules can be observed but its extent varies with respect to the length of PA chains. Part of the aggregates in PMMA5/PA-2.5k (figure 3.30a) tends to organize in rods and some coalesce (figure 3.30d), since the solubility of homopolymers on the concave side of the interface is limited [20, 21]. However, the morphologies prior to and after annealing have similar characteristic sizes. On the contrary, PA dispersions in PMMA5/PA-6k and PMMA5/PA-15k blends are not as stable and pronounced coalescence occurs (figures 3.30e and 3.30f). These results suggest that the amount of graft copolymer formed during reactive blending, and therefore the interfacial coverage, is high enough to inhibit dynamic coalescence during the process but not during prolonged heating [6, 20]. Coalescence may also result from the tendency of the graft copolymer to form aggregates in a phase. There is however no indication of copolymers aggregates on TEM micrographs corresponding to annealed PMMA5/PA-6k and PMMA5/PA-15k blends (figures 3.30e and 3.30f).

The stability of functionalized PMMA/PA-2.5k blends upon annealing is then studied as a function of the fraction of anhydride groups on PMMA backbones for 80/20 PMMA10-Ahy/PA-2.5k blends. TEM micrographs representative of the morphology after 30 min. and 20 h annealing are displayed in figures 3.31c and 3.31e for the PMMA10/PA-2.5k blend and in figures 3.31d and 3.31f for the PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blend (the latter contains almost no remaining acid groups). TEM micrographs at lower magnification of PMMA10/PA-2.5k and PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blends are displayed in figures 3.32a and 3.32b, respectively. Note that samples annealed for 30 min. were quenched in liquid nitrogen while those annealed for 20 h were cooled slowly to room temperature (1°C/min). Annealing obviously induces strong reorganization of the blends, which can be clearly observed at intermediate annealing times (30 minutes, figures 3.31c and 3.31d). Both systems exhibit segregation of ungrafted PA chains in domains becoming coarser with increasing annealing times. PA domains range from several hundred nanometers in PMMA10/PA-2.5k blend to several tens nanometers in PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blend after 20 hours annealing (indicated by the arrows n°1 in figures 3.31e and 3.31f). The graft copolymers tend to organize in bilayers dispersed in PMMA (indicated by the arrows n°2 in figures 3.31e and 3.31f). The thickness of these bilayers is estimated at about 10

nm on TEM micrographs.

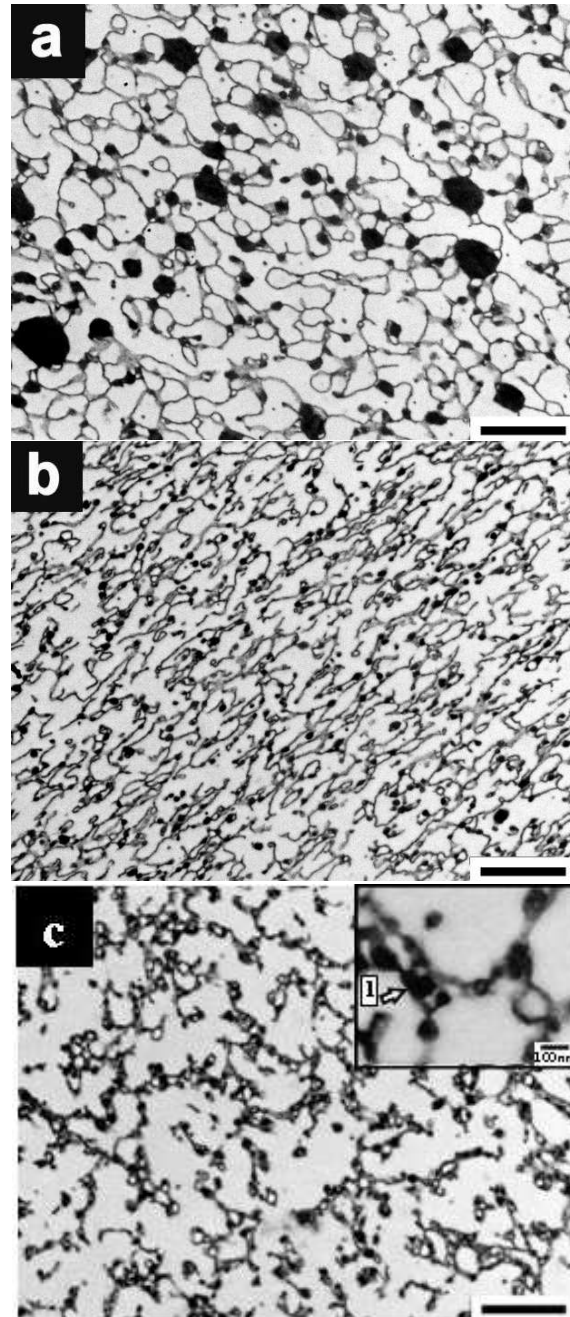


FIG. 3.32 – TEM micrographs of 80/20 blends of PMMA10/PA-2.5k (a), PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k (b) and PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k (c) after 20 hours annealing at 235°C under reduced pressure and slow cooling to room temperature (sliced perpendicular to the flow direction). The scale bars correspond to 1000 nm

A previous study has shown that long annealing (235°C, 20 h) leads to some limited additional PA grafting [16]. That additional grafting does not only concern PMMA10-Ah8.3 (fully functionalized) chains but also PMMA10. Almost complete formation of anhydride groups on functionalized PMMA chains can indeed be achieved under long annealing conditions [16]. Comparison between reactive blending and static annealing reveals that grafting reaction rate is much slower without shear and progressively slows down [12-14]. Therefore, we propose that additional grafting occurring during annealing should be mainly limited to chains already located at the interface, i.e. those already partially grafted. The blends morphology after annealing then results of the competition between reorganization and grafting. As a result, morphologies of annealed PMMA10/PA-2.5k and PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blends exhibit similar features (bilayers of graft copolymers and excluded PA domains, figures 3.32a and 3.32b). The final morphology however depends on the starting material as PMMA10, initially less reactive than PMMA10-Ah8.3, leads to blends with coarser morphology (figure 3.32a).

The fraction of ungrafted PA in the blend can be estimated on TEM micrographs corresponding to the blend morphology after 20 hours of annealing (estimation of the volume of black domains) and correlated to the blend characterization (table 3.8). For instance, in the PMMA10/PA-2.5k blend, the fraction of ungrafted PA is estimated at 9 % using TEM micrographs (figure 3.32a) and at 12 % from the blend characterization (table 3.8). Taking into account the contribution of additional grafting, this estimation seems realistic and suggests that most PA chains are expelled from the graft copolymer self-assembly during annealing. The graft density of PMMA-*g*-PA copolymers seems to be high enough to induce high chain stretching of PA grafts and consequently, expulsion of PA homopolymers from the graft copolymer self-assembly [21]. In both blends, graft copolymers tend to favor a flat interface. Lower solubility of homopolymers on the side of PMMA arms [22] and PMMA segments between PA grafts not extended enough to incorporate PMMA homopolymers [23-25] lead to the stabilization of bilayers. Depending on the amount of graft copolymer in the blend, disordered bilayers, quite similar to a bicontinuous phase, are observed (PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k blend, 56 % of copolymer, figure 3.32b and table 3.8) while a lower fraction of graft copolymer results in a higher fraction of connected bilayers (PMMA10/PA blend, 36 % of copolymer, figure 3.32a and table 3.8). The interconnected bilayers in the annealed PMMA10/PA blend exhibits some features observed previously in some polymer blends, quite similar to those of foams [26]. Inherent polydispersity of such graft copolymers (molar mass of PMMA and PA, distribution of reactive groups along the PMMA backbone, as well as randomness in attachment of the grafts) should allow local fluctuations of

the curvature, which should be favorable to the swelling of the lamellar-like phase by unreacted chains [9, 27]. Such effects seem to be compensated by the high graft density in PMMA10-Ahy/PA blends. In a previous study, we obtained PMMA/PA blends containing graft copolymers organized in a lamellar phase where remaining homopolymers were well incorporated [28]. Note that in that case the thickness of PA layers is about 14 nm while it was estimated at about 10 nm in annealed 80/20 PMMA10-Ahy/PA blends. In the blend presenting a swollen lamellar phase, the length of PMMA segments between reactive units on functionalized PMMA chains was slightly higher than on PMMA10-Ahy chains employed here. The window of stability of such swollen lamellar-like phase is thus quite narrow.

3.3. Effect of PMMA functionality on the evolution of the morphology during annealing

Though, quite similar morphologies were observed at the end of the blending process in PMMA/PA blends (with characteristic sizes dependent on the reactivity of the system), blends strongly reorganize during annealing above the melting point of PA. When the amount of graft copolymer formed *in-situ* is high enough, namely for blends containing PA-2.5k, the blend reorganizes according to the graft copolymer spontaneous organization and its ability to incorporate remaining homopolymers. Note that, in all investigated blends, the average composition of the graft copolymers formed *in-situ* is quite similar. For instance, PMMA5-*g*-PA-2.5k and PMMA10-*g*-PA-2.5k copolymers contain in average 20 and 22 ± 5 % of PA, respectively (table 3.8). These blends morphology nevertheless evolve quite differently during annealing (figures 3.30d and 3.31e). In PMMA5/PA-2.5k blends, PMMA loops between grafts are obviously extended enough to stabilize an interface curved towards PA and thus, a relatively good incorporation of remaining homopolymers is observed (figure 3.30d). On the contrary, a tendency to stabilize a flat interface and poor incorporation of remaining homopolymers is observed in the annealed PMMA10/PA-2.5k blend (figure 3.31e). In these systems, the local distribution of PA grafts may vary and depends on the fraction of reactive groups on PMMA chains. An increase of the anhydride group fraction then results in smaller PMMA segments between grafts and thus a tendency to stabilize interface with higher mean curvature. In addition, the fraction of remaining acid groups at the end of the blending process can influence the self-assembly. Under long annealing, acid groups are likely to form anhydride groups, which may change the PA grafts distribution on PMMA chains in case of further PA grafting.

The comparison of 80/20 PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k and PMMA10-Ah8.3PA-2.5k blends further illustrates the major role of the graft copolymer structure (local dis-

tribution of PA grafts) on the morphology of the blend after annealing. TEM micrographs of PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k and PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k blends after 20 hours of annealing are displayed in figures 3.32b and 3.32c, respectively. As expected, ungrafted PA chains are excluded from the graft copolymer self-assembly in both cases (see arrows n°1 in figure 3.32c), graft copolymers however tend to aggregate in the PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k blend. This feature can be attributed to the higher PA content of the PMMA10-Ah4.5-*g*-PA-2.5k copolymer (26 ± 5 %, table 3.8), as compared to the PMMA10-Ah8.3-*g*-PA-2.5k copolymer (21 ± 5 %, table 3.8). Graft copolymers hence tend to aggregate since the incorporation of PMMA homopolymers becomes more difficult [20].

4. Conclusion

In this work, we focused on the morphology of 80/20 PMMA/PA blends obtained by reactive blending. The combination of coalescence inhibition and interface generation thanks to graft copolymer formation allows the formation of homogeneous fine dispersions of PA in PMMA. Increasing fractions of reactive anhydride groups on PMMA backbone and shorter PA grafts lead to finer dispersions. Annealing above PA melting point reveals some characteristics of the different systems. Blends containing long PA chains tend to coalesce, most probably as a result of a too low interfacial coverage by graft copolymers. Blends containing short PA grafts, and thus a substantial fraction of graft copolymers, tend to reorganize according to the spontaneous organization of the graft copolymers formed *in-situ* and its ability to incorporate residual homopolymers. Some blends exhibit interesting tendency toward the stabilization of a bicontinuous phase, although remaining homopolymers are not well incorporated. This aspect needs to be further investigated.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge ARKEMA, CNRS and ESPCI for financial support. We thank A. Bonnet and A. V. Ruzette for helpful discussions, M. Millequant for SEC characterization. M. F. would like to acknowledge L. Corte and P. Coupard for help with TEM experiments.

References

- (1) Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. Prog Polym Sci 1998 ; 23 : 707.
- (2) Favis BD. J Appl Polym Sci 1990 ; 39 : 285.
- (3) Scott CE, Macosko CW. Polymer 1995 ; 36 : 461.
- (4) Sundararaj U, Macosko CW. Macromolecules 1995 ; 28 : 2647.
- (5) Lyu SP, Jones TD, Bates FS, Macosko CW. Macromolecules 2002 ; 35 : 7845.

-
- (6) Macosko CW, Guegan P, Khandpur AK, Nakayama A, Marechal P, Inoue T. *Macromolecules* 1996 ; 29 : 5590.
 - (7) Milner ST, Xi HW. *J Rheol* 1996 ; 40 : 663.
 - (8) Orr CA, Adedeji A, Hirao A, Bates FS, Macosko CW. *Macromolecules* 1997 ; 30 : 1243.
 - (9) Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. *Nature Mater* 2002 ; 1 : 54.
 - (10) Yin C, Koulic C, Pagnouille C, Jerome R. *Macromolecules* 2001 ; 34 : 5132.
 - (11) Charoensirisomboon P, Inoue T, Weber M. *Polymer* 2000 ; 41 : 6907.
 - (12) Jiao J, Kramer EJ, De Vos S, Möller M, Koning C. *Macromolecules* 1999 ; 32 : 6261.
 - (13) Lyu SP, Cernohous JJ, Bates FS, Macosko CW. *Macromolecules* 1999 ; 32 : 106.
 - (14) Yin C, Pagnouille C, Jerome R. *Langmuir* 2003 ; 19 : 453.
 - (15) Koriyama H, Oyama HT, Ougizawa T, Inoue T, Weber M, Koch E. *Polymer* 1999 ; 40 : 6381.
 - (16) M. Freluche, I. Iliopoulos, M. Milléquant, JJ. Flat, L. Leibler, in preparation.
 - (17) Orr CA, Cernohous JJ, Guegan P, Hirao A, Jeon HK, Macosko CW. *Polymer* 2001 ; 42 : 8171.
 - (18) O'Shaughnessy B, Sawhney U. *Macromolecules* 1996 ; 29 : 7230.
 - (19) Steurer A, Hellmann GP. *Polym Adv Technol* 1998 ; 9 : 297.
 - (20) Macosko CW. *Macromol Symp* 2000 ; 149 : 171.
 - (21) de Gennes PG. *Macromolecules* 1980 ; 13 : 1069.
 - (22) Yang L, Gido SP, Mays JW, Pispas S, Hadjichristidis N. *Macromolecules* 2001 ; 34 : 4235.
 - (23) Matsen MW. *Macromolecules* 1995 ; 28 : 5765.
 - (24) Janert PK, Schick M. *Macromolecules* 1997 ; 30 : 137.
 - (25) Kinning DJ, Winey KI, Thomas EL. *Macromolecules* 1988 ; 21 : 3502.
 - (26) Adedeji A, Jamieson AM, Hudson SD. *Macromolecules* 1995 ; 28 : 5255.
 - (27) Leibler L. *Makromol Chem-M Symp* 1988 ; 16 : 1.
 - (28) Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruzette AV, Leibler L. *Polymer* 2005 ; 46 : 6554.

3.4 Article 3

Available online at www.sciencedirect.com

Polymer 46 (2005) 6554–6562

polymer

www.elsevier.com/locate/polymer

Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending

M. Freluche^a, I. Iliopoulos^{a,*}, J.J. Flat^b, A.V. Ruzette^a, L. Leibler^a^aSoft Matter and Chemistry (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, Cedex 05, France^bARKEMA, CERDATO, 27470 Serquigny, France

Available online 25 May 2005

Abstract

Nanostructured blends of poly(methylmethacrylate) and polyamide-6 (PMMA/PA6) were prepared by reactive blending. The grafting reaction occurs between the amino end-group of PA6 and glutaric anhydride units randomly distributed along the backbone of PMMA. Short PA6 grafts were used to facilitate reaction at the interface. Very fine morphologies were obtained after blending. Annealing the blends above the melting point of polyamide reveals that the amount of anhydride present on PMMA chains controls self assembly of the blends and stability of the copolymer at the interface. In some cases, stable swollen lamellar assemblies were achieved. These materials exhibit interesting properties such as transparency, creep resistance and solvent resistance.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Reactive blending; Graft copolymer; Morphological stability

1. Introduction

Reactive blending is a well established route towards new materials from existing polymers [1]. In principle, it is possible to manufacture a large variety of materials starting from components that bear mutually reactive groups. During reactive blending, a copolymer is synthesized in situ at the interface. Block or graft architectures are obtained, depending on the location of the reactive groups on the polymers. These copolymers help to prevent coalescence and achieve homogeneous dispersion. Typically, a few weight percent of these copolymers is enough to stabilize micron-size dispersion. Recently, it has been shown that nanostructured blends can be obtained by a careful choice of molecular parameters of the components to enhance grafting at the interface [2–7]. However, some questions arise: are there rules to get stable dispersions upon annealing? What properties can be expected from self-assembly? In this work, we investigate these points through the study of PMMA/PA6 reactive blends.

The rate of grafting depends on the nature of the reactive

groups and on the creation of new interface during blending. Some kinetic studies in the melt report that the order of reactivity is the same as in solution, implying that the fastest reaction is between anhydride and amine [8]. Note that this result was obtained for maleic anhydride and aliphatic amine. Other studies with the same model system report that the reaction rate increases as molecular weight decreases [9] and that the reaction depends on the location of reactive groups [10]. An end functional group reacts faster with another end-functional group than with a mid-functional one.

If the reaction is fast enough, the interface becomes quickly saturated with copolymer. Further grafting is mainly controlled by the residence time of the copolymer at the interface. Static annealing studies suggest that copolymers can leave the interface spontaneously (without shear) provided they are short enough [11–13]. This leads to higher conversion, especially if the polymers are shorter or close to their entanglement limit [4,12]. Pull-out, enhanced by shear, also depends on the architecture of the copolymer, linear copolymers being more easily expelled than grafted ones [3].

Taking these parameters into account, complete conversion of reactive units was achieved by Orr et al. on blends of 25,000 g/mol polymers of polystyrene and polyisoprene end-capped with anhydride and amine functions, respectively, [2]. Nearly pure multi-graft copolymer was further

* Corresponding author. Tel: +33 1 40 79 51 14; fax: +33 1 40 79 51 17.
E-mail address: ilias.iliopoulos@espci.fr (I. Iliopoulos).

obtained by blending equal amount of poly(styrene-*co*-maleic anhydride) (SMA) and short polyamide-12 (average-number molecular weight from 1500 to 3000 g/mol) [5]. Increasing PA12 molecular weight to 15,000 g/mol dropped the reaction yield to only 24 mol% of PA12 grafted chains.

Nanostructured blends present high interest and can exhibit unique properties, including transparency. This occurs when remaining homopolymers are well incorporated in the self-assembly of the copolymer. Swelling of copolymer self-assemblies depends on the relative size of homopolymers and copolymer blocks and on the spontaneous radius of curvature of the copolymer [14–17]. Transparent materials containing 50 wt% of graft copolymer were obtained by Pernot et al. by blending a highly polydisperse maleinated polyethylene and short mono-aminated polyamide-6 [6]. The ratio of graft length to the distance between reactive groups along polyethylene backbone was chosen such as to favor large radii of curvature [18]. As a result, a bicontinuous structure was obtained. Natural disorder brought by polydispersity of polymer chains and randomness in grafts attachment enables local fluctuations of interface curvature and may further help swelling by homopolymers [6].

Here we propose to develop blends of PMMA and PA6. PMMA chains bear several intramolecular glutaric anhydride groups which have been found to be very reactive toward the amino end-group of PA6 [19]. We investigate the morphology of these blends as a function of the amount of reactive groups along the functionalized PMMA backbone. All investigated functionalized PMMA polymers have comparable molecular weight which means that the density of reactive units is the key parameter. A short PA6 is used here as the minor component. Post-blending annealing experiments were carried out to evaluate the interfacial behavior of the copolymer formed *in situ*. Properties of the resulting blends are also discussed.

2. Experimental section

2.1. Materials

Functionalized PMMA and mono-NH₂ terminated PA6 ($M_n = 2500$ g/mol, polydispersity index = 2), designated hereafter as PA, were provided by ARKEMA. Functionalized PMMA, designated as f-PMMA, bear carboxylic acid and dimethylglutaric anhydride groups randomly

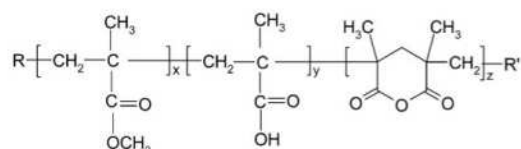


Fig. 1. Formula of functionalized PMMA.

distributed along their backbone (Fig. 1). Three different f-PMMA were used, they are referred as PMMA1, PMMA2 and PMMA3. Their characteristics are listed in Table 1. For the sake of comparison, blends were also prepared with a non-reactive PMMA, designated as PMMA0, provided by ARKEMA.

2.2. Blend preparation

Blends of different compositions ranging from 80/20 to 60/40 (wt/wt) were prepared in a 3 g capacity co-rotating twin-screw micro-extruder (DACA Instrument). A feedback channel permits cyclic extrusion of the melt and is used to fix blending time. The two polymers were introduced simultaneously at 220 °C and blended at 60 rpm under N₂ atmosphere during 10 min.

Under the blending conditions, several reactions can occur besides the anhydride/amine grafting reaction. The functionalized PMMA used here bear methacrylic acid units which can react with their neighbor, either acid or ester, to give additional anhydride units [20]. The extent of this reaction was determined by extruding f-PMMA alone under the same conditions as the blends. A slight increase in anhydride fraction (on average 0.4 mol%) was measured and has been taken into account in the values listed in Table 1. Some grafting may also occur by direct reaction between acid groups of f-PMMA and amine groups. However, this reaction is very slow compared to the anhydride/amine one [8] and thus, grafting via amide bonds will be neglected with respect to grafting via imide bonds.

2.3. Blend characterization

Transmission Electron Microscopy was used to study the morphology of the blends. Ultrathin sections (ca. 60 nm thick) were microtomed from the extrudates at room temperature with a diamond knife and collected on gold grids. Polyamide was then selectively stained with phosphotungstic acid (30 min, 60 °C). Imaging was done on a ZEISS electron microscope operated at 100 kV.

The evolution of storage modulus and $\tan \delta$ as a function of temperature were measured by dynamic mechanical analysis (DMA) using a TA Instrument DMA 2980 apparatus. Rectangular specimens (5 × 5 × 1.5 mm) melt-pressed at 225 °C were tested with a 2-point bending clamp (amplitude = 20 μm, $\nu = 1$ Hz, 2 °C/min). Glass transitions were taken at the maxima of $\tan \delta$.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on a TA Instrument DSC Q1000 apparatus to study crystallization of polyamide in the blends. Sample weight was about 10 mg. The temperature cycle consisted in a first heating from room temperature to 240 °C, then a cooling from 240 to 0 °C and a second heating from 0 to 240 °C. A rate of 5 °C/min was applied for this cycle. The degree of crystallinity was determined during the second heating, taking for reference the enthalpy of melting of a

Table 1
Characteristics of functionalized PMMA

Polymer	M_n^a (g/mol)	M_w^a (g/mol)	Anhydride ^b (mol%)	Acid ^b (mol%)	T_g (°C) ^c
PMMA0	24,000	51,000	0	0	132
PMMA1	48,000	102,000	0.5	4.0	156
PMMA2	42,000	84,000	5.7	2.2	154
PMMA3	40,000	83,000	7.5	1.5	162

^a Measured by SEC in THF (universal calibration).

^b Obtained by FTIR in chloroform.

^c Corresponds to the maximum of $\tan \delta$ measured by DMA.

PA6 100% crystallized in the α phase [21]. Using this procedure, no significant differences were observed between the extruded blends and the annealed samples.

The extent of reaction was determined by selective extraction of unreacted f-PMMA chains, performed with a Soxhlet extractor in chloroform for 48 h. Extractions were performed on ca. 5 g of samples and repeated three times for some blends. The confidence interval for the evaluation of the amount of grafted f-PMMA was evaluated at $\pm 5\%$.

Solubility of the blends in a good solvent for PMMA was studied by immersing a piece of extrudate in chloroform, a non solvent for PA, for at least 72 h at room temperature.

3. Results

3.1. Morphology of the extrudates

Morphology of the as prepared blends is discussed first. Three preliminary observations evidence effective grafting between f-PMMA and PA during blending. First, there is a substantial increase in the torque measured on the micro-extruder just after the introduction of both components. Second, the materials obtained are quite transparent, especially those based on PMMA2. Finally, blending of PMMA0 with PA leads to opaque extrudates and the torque remains constant. We will now focus on blends with 20 wt% of PA to compare the efficiency of the different f-PMMA backbones. Morphologies of the f-PMMA/PA 80/20 blends cut perpendicularly to the flow direction are displayed in Fig. 2(A)–(C). PA appears black and PMMA white on the TEM micrographs. In each blend, a very fine dispersion of polyamide is achieved, although the nodules of PA are not ordered and do not have a well defined shape. Blends of PMMA2 and PA exhibit aggregates with an average mean diameter close to 15 nm whereas nodules in blends of PA with either PMMA1 or PMMA3 present a broad size distribution but remain smaller than 100 nm. The morphologies displayed in Fig. 2(A)–(C) are obviously strongly influenced by the shear applied during blending.

The fraction of grafted f-PMMA, determined by selective extraction, is listed for each blend in Table 2. Note that ungrafted PA chains could not be separated from the graft copolymer. Table 2 lists the composition of the blends in terms of fraction of unreacted f-PMMA

homopolymer and graft copolymer plus unreacted PA chains. As suggested by the observed morphologies, the highest amount of grafted f-PMMA corresponds to the blend with PMMA2. There are indeed only 28% of ungrafted PMMA2 in this blend against 48 and 60% for the blends based on PMMA1 and PMMA3, respectively. The same optimum, as a function of f-PMMA functionality, was found for blends richer in PA (70/30 and 60/40, see Table 2).

The amount of grafted f-PMMA was also plotted as a function of the content of PA in the blend to evidence the trend for each f-PMMA (Fig. 3). The data corresponding to the 60/40 and 70/30 PMMA3/PA blends are not plotted, as the amount of grafted f-PMMA is overestimated in these cases [22]. When the density of reactive units on f-PMMA is constant, an increase of PA content in the blend results in a higher amount of grafted f-PMMA chains. Thus, when PMMA2 is blended with 40 wt% PA, almost all PMMA2 is grafted. Steurer et al. observed the same trend for blends of SMA and PA12 and showed that the optimum of grafting of amine groups corresponds to equal amounts of SMA and PA12 [5]. They conjecture that when the PA fraction increases, more interface is available and the grafting reaction is thus more efficient.

The results reported so far suggest that grafting is optimum for PMMA2 with an intermediate density of reactive groups.

3.2. Morphological stability

Samples were annealed above the melting point of PA at 225 °C under vacuum and cooled slowly (1 °C/min) to room temperature. On Fig. 2(D)–(F), morphology of the f-PMMA/PA blends after 20 h of annealing are compared to the ones obtained prior to annealing. Some extra grafting may occur during annealing. However, this additional grafting is minor compared to the extent of grafting reached during blending and should not affect self-assembly of the blends [23].

Very different behaviors are observed depending on the density of reactive groups on f-PMMA. First, annealing does not induce strong reorganization for the 80/20 PMMA1/PA blend: part of the aggregates observed in Fig. 2(A) tends to reorganize into rods, some coalescence occurs but the interface remains curved towards PA (Fig. 2(D)). In

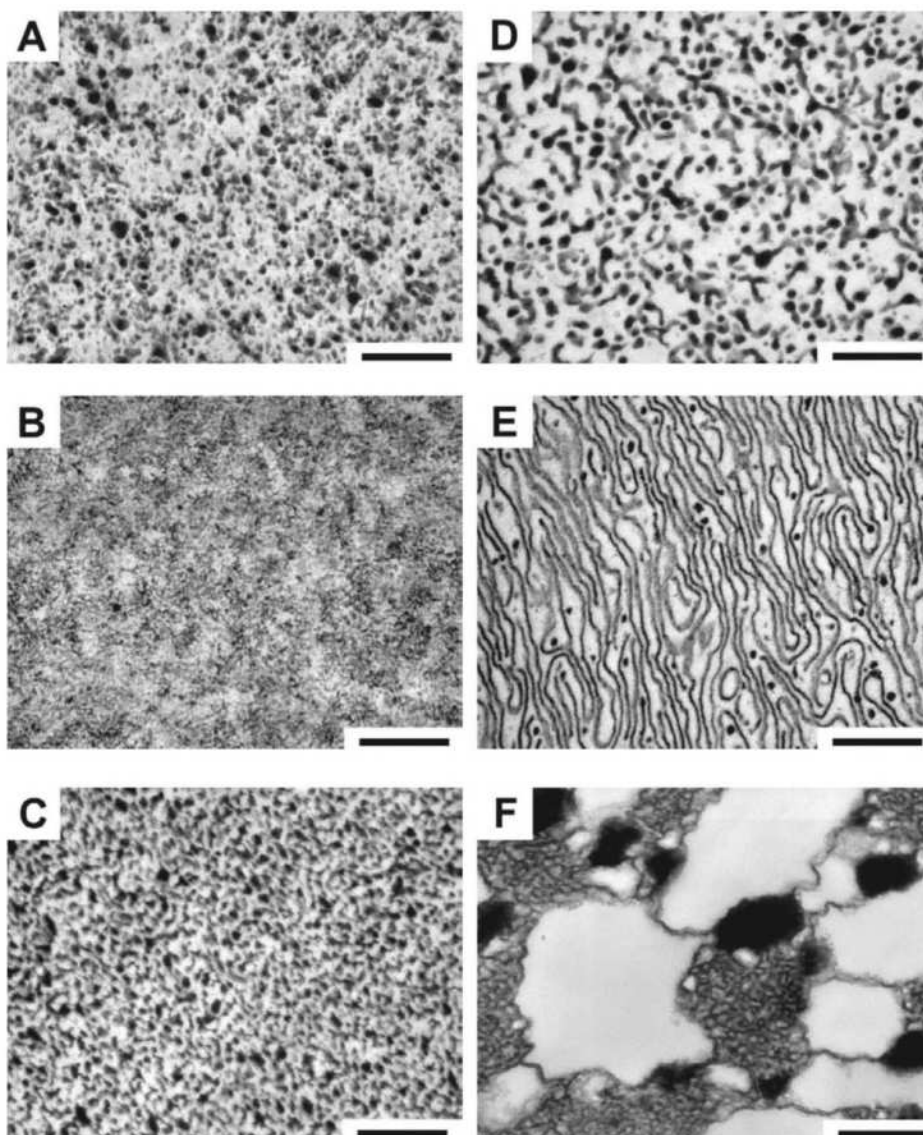


Fig. 2. TEM micrograph of the different 80/20 f-PMMA/PA blends at the end of the blending process and after 20 h of annealing at 225 °C (sliced perpendicular to the flow direction): (A) PMMA1, (B) PMMA2 and (C) PMMA3 blends prior to annealing and (D) PMMA1, (E) PMMA2 and (F) PMMA3 blends after annealing. The scale corresponds to 500 nm.

the 80/20 PMMA2/PA blend, PA sheets form upon annealing (Fig. 2(E), see also Fig. 4(A) for a higher magnification). In this case, self-assembly tends to favor a flat interface and only a few PA aggregates are observed (dark spots). In contrast, annealing induces macroscopic phase separation of the PMMA3/PA blend into a graft copolymer-rich phase and two homopolymer-rich phases (Fig. 2(F)). PMMA3-rich domains are around 1 μm big and

free PA domains are located on the boundary of PMMA3 and graft copolymer-rich domains and range from approximately 100 to 500 nm in size. Such reorganizations are obvious even for short times of annealing, for instance 30 min (data not shown).

The same trend as a function of PMMA functionality is observed for the blends containing higher amounts of PA. For instance, the evolution of the morphology as a function

Table 2
Main characteristics of the blends

Blend composition f-PMMA/PA	Matrix	Extrudate composition		Relative amount of grafted f-PMMA ^a	Degree of crystal- linity of PA in the blend	Swelling in CHCl ₃ ^b
		Fraction of PMMA-g-PA and unreacted PA ^c	Fraction of unreacted f-PMMA ^d			
80/20	PMMA1	52	48	40	27	b,w
	PMMA2	72	28	65	24	b,t
	PMMA3	40	60	25	23	b,w
70/30	PMMA1	72	28	60	21	b,w
	PMMA2	86	14	80	24	1.45,t
	PMMA3	70 ^e	30 ^e	54 ^e	23	b,w
60/40	PMMA1	–	–	–	–	–
	PMMA2	94	6	90	30	1.35,t
	PMMA3	94 ^e	6 ^e	90 ^e	22	b,w

^a Ratio (wt%) of f-PMMA non-dissolved in chloroform over total amount of f-PMMA in the blend.

^b Aspect of the samples after 72 h in chloroform at room temperature (b, the extrudate breaks; w, the extrudate turns white; t, the extrudate remains transparent and the numerical values correspond to the ratio of the sections after and before swelling).

^c Fraction (wt%) non-soluble in chloroform.

^d Fraction (wt%) soluble in chloroform.

^e The amount of grafted PMMA3 chains is overestimated [22]. As a result, the amount of PMMA3-g-PA + unreacted PA is overestimated and the amount of unreacted PMMA3 chains is underestimated.

of PA content for the blends based on PMMA2 is displayed in Fig. 4. Pictures A, B and C correspond to annealed samples containing, respectively, 20, 30 and 40 wt% PA. For the sake of comparison, the morphology of the 70/30 blend prior to annealing is presented in Fig. 4(D). Upon increasing PA content, the amount of graft copolymer in the blend increases (see also Fig. 3), PA domains disappear and the concentration of bilayers increases. The blends self-assemble into a swollen lamellar phase. Extraction of unreacted PMMA2 enhances the lamellar morphology of the system. Fig. 5 illustrates this for the PMMA2/PA blend after extraction (initial composition 70/30), which has an average lamellar spacing estimated at 40 nm by SAXS

experiments. This sample is expected to contain mainly graft copolymer and a low amount of unreacted PA.

3.3. Blends properties

Adding some polyamide to PMMA leads to materials with improved properties compared to pure PMMA. For instance, the extrudates were immersed in chloroform to investigate solvent resistance of the blends. The results are listed in Table 2. Note that the aspect of the samples does not change even after several months in solvent. None of the blends is soluble in chloroform due to the presence of the graft copolymer. Graft copolymers can yield to connectivity of PA domains through molecular bridging or help to stabilize co-continuous structure [6]. Blends of PMMA2 and PA remain transparent and, above 30 wt% PA, the specimens do not break but swell homogeneously. The swelling ratio decreases when the amount of PA increases. The other blends turn white and break as the solvent swells f-PMMA domains. Solvent resistance clearly depends on the system self-assembly and on the amount of graft copolymer formed during blending.

Blends of PMMA2 and PA also exhibit interesting thermomechanical properties. The evolution of storage modulus and $\tan \delta$ as a function of temperature are displayed in Fig. 6(A) and (B), respectively. Unlike the non reactive system (data not shown), reactive blends do not creep above the glass transition of PMMA but exhibit a plateau of storage modulus till the melting point of PA close to 220 °C. The plateau arises from the connectivity of crystalline PA domains throughout the specimens which reinforces the materials. Increasing the amount of PA in the blends leads to better creep resistance arising from a higher

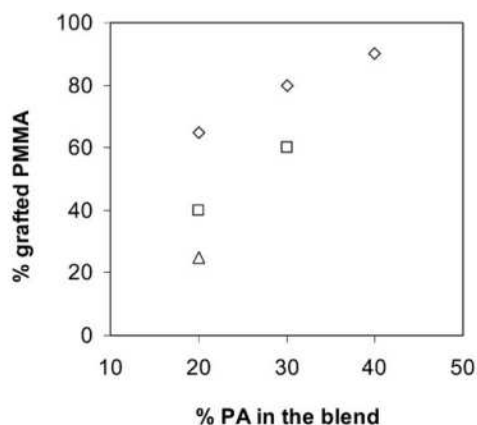


Fig. 3. Amount of grafted PMMA as a function of the amount of PA in the blend for (□) PMMA1, (◇) PMMA2 and (△) PMMA3 [22].

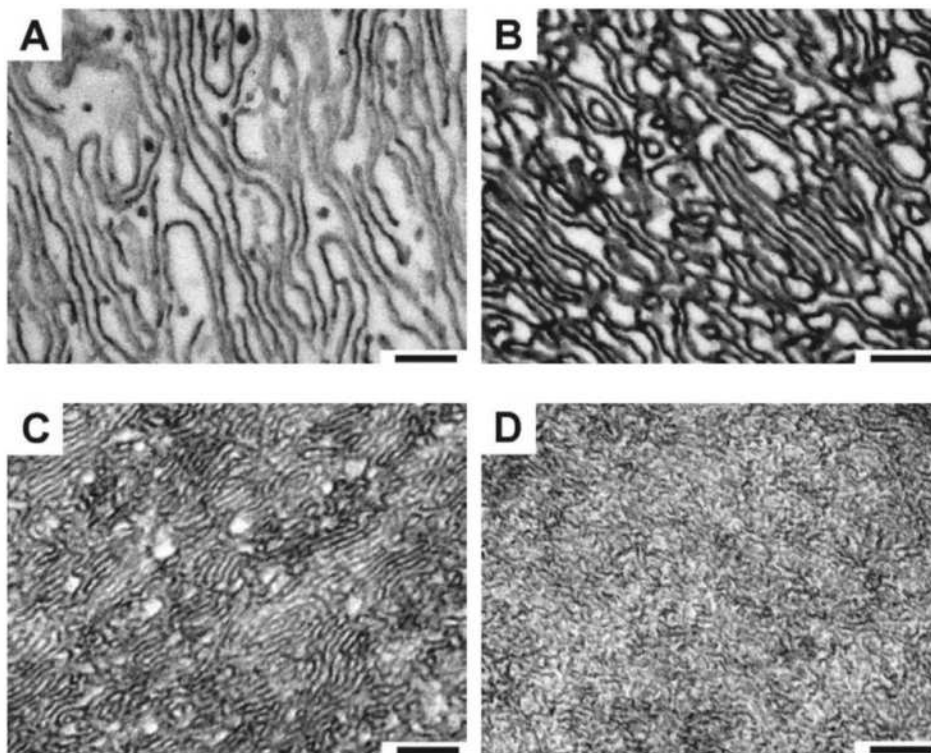


Fig. 4. TEM micrograph of the different PMMA2/PA blends after 20 h of annealing at 225 °C: (A) 80/20, (B) 70/30 and (C) 60/40 and TEM micrograph of (D) 70/30 PMMA2/PA extrudate, (sliced perpendicular to the original flow direction). Scaling bars correspond to 200 nm.

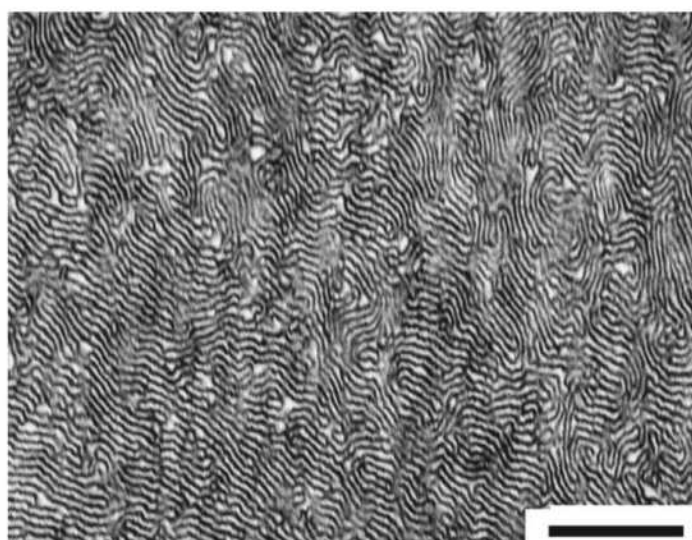


Fig. 5. TEM micrograph of the 70/30 PMMA2/PA blend after selective extraction of unreacted PMMA2 followed by annealing at 225 °C for 20 h. The scale corresponds to 500 nm.

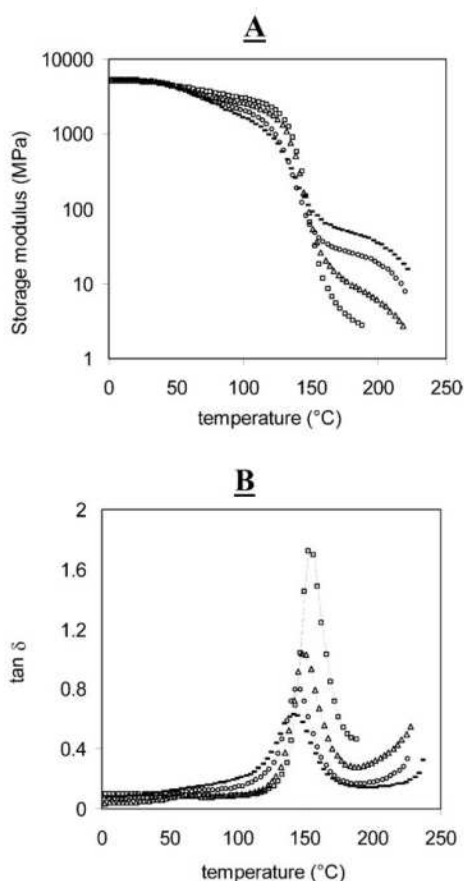


Fig. 6. Temperature dependence of storage modulus (A) and $\tan \delta$ (B) of (□) PMMA2 and PMMA2/PA blends: (Δ) 80/20, (○) 70/30, (—) 60/40.

fraction of graft copolymer in the blend. The curves corresponding to the blends, presented in Fig. 6(A), exhibit a slight decrease in the storage modulus close to 50 °C which corresponds to T_g of polyamide and a second one at higher temperature corresponding to T_g of PMMA2. The evolution of $\tan \delta$ displayed in Fig. 6(B) reveals that T_g of PMMA2 shifts to lower temperature with increasing amount of PA in the blend. T_g decreases from 154 °C for pure PMMA2 to 152, 144 and 140 °C for the blends with 20, 30 and 40 wt% PA, respectively. No significant broadening of $\tan \delta$ peak with increasing amount of PA was observed. Such shifts of T_g of the hard phase were already observed in neat copolymers [24]. They result from the cooperative softening induced by the soft phase close to the interface, in our case by the short amorphous PA chains. The shift in T_g of PMMA2 may also result from the chemical modification of the backbone as cyclic imide functions with a pendant group are introduced during blending [25].

The ability of PA to crystallize when confined in

nanodomains was also verified by DSC experiments. The degree of crystallinity of each blend is given in Table 2. It never reaches the value of pure PA6 (measured at 35%) but remains between 21 and 30%. The difference can be attributed to confinement of PA chains in self-assembled nanodomains and to a difference of mobility between grafted and free PA chains that can disturb the crystallization process.

4. Discussion and conclusion

Blending experiments on the system f-PMMA/short PA suggest that the density of reactive groups on the PMMA backbone govern the morphology and the stability of the blend. The graft copolymers obtained in this study are expected to be quite complex. Once a f-PMMA chain attaches a PA graft and if the reaction proceeds quickly, the polymer will preferably stay at the interface for further grafting on the neighboring groups than being expelled [26]. Grafting will thus not proceed homogeneously, part of the f-PMMA chains never reaching the interface and remaining ungrafted in the final blend. The structure of the graft copolymer is expected to vary with the density of reactive groups on f-PMMA chains (PMMA1, PMMA2 and PMMA3 have on average 2, 24 and 30 anhydride units randomly distributed along the backbone, respectively) and with the composition of the blends.

As PMMA1 bears only a few reactive groups, PMMA1-g-PA copolymer is expected to have only a few grafts and to stabilize an interface with a strong curvature towards polyamide. As the density of reactive units increases, the distance between grafts decreases, leading to a smaller mean curvature and, ultimately, a flat interface (almost zero mean curvature) which corresponds to PMMA2-g-PA self-assembly. This evolution is schematically displayed in Fig. 7. When grafting density further increases, curvature should reverse and the interface should be curved towards PMMA, as presented in Fig. 7. This seems to correspond to PMMA3-g-PA. Note that the evolution of the mean curvature described in Fig. 7 is only schematic and does not necessarily fit the actual mean curvature of the aggregates formed by the PMMA-g-PA copolymers.

As we saw previously, pure graft copolymer is never achieved for this system (Fig. 3). The incorporation of remaining homopolymers in the self-assembly will depend on the graft density of the copolymers. When the graft density is too high, both PA grafts and PMMA loops (PMMA segments between grafts) are stretched and tend to expel unreacted homopolymers from the interface [14]. This seems to occur in PMMA3/PA blends (Fig. 2(F)). Note that in this system, the average distance between anhydride groups on PMMA3 is shorter than the PA graft. On the other extreme, in PMMA1/PA blends, PMMA1-g-PA copolymers have a low graft density and form aggregates with extended PMMA loops and a strong curvature toward PA. The blend

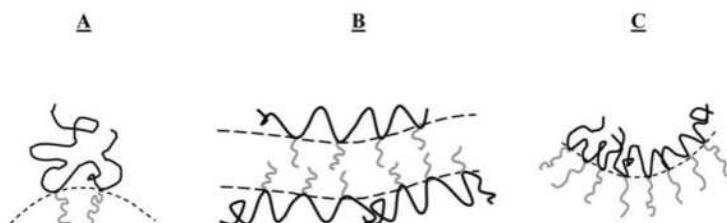


Fig. 7. Schematic representation of the self-assembly of PMMA-g-PA as a function of PA graft density, which increases from A to C, and can be compared to the evolution of the graft copolymers: PMMA1-g-PA, PMMA2-g-PA and PMMA3-g-PA. Chains of PMMA are in black and chains of PA are in grey.

forms a stable fine dispersion of PA domains in the PMMA1 matrix (Fig. 2(D)). However, strong curvature of the interface leads to limited solubility of PA chains and thus to inhomogeneous dispersion [16,17]. Finally, PMMA2/PA blends seem to correspond to an optimum case. PMMA2-g-PA copolymers stabilize a flat interface, can incorporate unreacted homopolymers [15,16] and allow the system to reach high conversion of grafting. Note that inherent polydispersity of such graft copolymers (molar mass of f-PMMA and PA, distribution of reactive groups along the f-PMMA backbone, as well as randomness in attachment of the grafts) allows local fluctuations of the curvature, which seem to be favorable to the swelling of the lamellar-like phase by unreacted chains [6].

Superior properties of PMMA2/PA blends with 30 wt% or more PA (solvent and creep resistance) may be attributed to the high amount of graft copolymer formed during reactive blending and the resulting opportunity to form molecular bridges between PA nanodomains. Co-continuity of the blended morphologies (Fig. 4(D)) further helps to improve connectivity. Swollen lamellar morphology obtained upon annealing are therefore most likely interconnected.

The molar ratio anhydride/amine for all the blends is listed in Table 3. One would expect to find increasing efficiency of grafting with increasing f-PMMA functionality. However, our data clearly show an optimum of grafting for the blends based on PMMA2. Despite the large excess of anhydride in PMMA3/PA blends, a non-negligible amount of PA remains free (Fig. 2(F)). We attribute this feature to the tendency of the highly grafted PMMA3-g-PA copolymer to expel unreacted PMMA3 and PA chains. PMMA3-g-PA copolymers formed during the first step of blending accumulate between PMMA3 and PA phases, inhibiting further reaction between PMMA3 and PA chains.

Table 3
Anhydride/amine molar ratio

% PA in the blend	Stoichiometric ratio anhydride/amine for		
	PMMA1/PA	PMMA2/PA	PMMA3/PA
20	0.5	5.7	7.2
30	0.3	3.3	4.2
40	–	2.1	2.7

The results reported here show that it is possible to achieve almost transparent PMMA/PA blends by reactive blending even if the blends include a semi-crystalline component. Annealing reveals that the morphology is not at equilibrium at the end of the blending process. We found that the efficiency of the graft copolymers to stabilize the blends is related to their structure. Furthermore, there is a correlation between optimum grafting and functionality of the backbone. These points are under further investigation in our group. Finally, nanostructured blends exhibit unique properties related to their self-assembly (solvent resistance, increased creep resistance up to 200 °C).

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge ARKEMA, CNRS and ESPCI for financial support. We thank A. Bonnet for helpful discussions, M. Millequant and J. Lescec for SEC characterization, and S. Girault for helpful discussion and comments on the manuscript. M.F. would like to acknowledge P. Coupard for help with TEM experiments.

References

- [1] Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, Jerome R. *Prog Polym Sci* 1998;23:707.
- [2] Orr CA, Adedeji A, Hirao A, Bates FS, Macosko CW. *Macromolecules* 1997;30:1243.
- [3] Charoensirisomboon P, Inoue T, Weber M. *Polymer* 2000;41:6907.
- [4] Yin C, Koulic C, Pagnouille C, Jerome R. *Macromolecules* 2001;34: 5132.
- [5] Steurer A, Hellmann GP. *Polym Adv Technol* 1998;9:297.
- [6] Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. *Nat Mater* 2002;1:54.
- [7] Koulouri EG, Kallitsis JK, Hadziioannou G. *Macromolecules* 1999; 32:6242.
- [8] Orr CA, Cernohous JJ, Guegan P, Hirao A, Jeon HK, Macosko CW. *Polymer* 2001;42:8171.
- [9] Yin Z, Koulic C, Jeon HK, Pagnouille C, Macosko CW, Jerome R. *Macromolecules* 2002;35:8917.
- [10] Jeon HK, Macosko CW, Moon B, Hoyer TR, Yin Z. *Macromolecules* 2004;37:2563.
- [11] Lyu SP, Cernohous JJ, Bates FS, Macosko CW. *Macromolecules* 1999;32:106.
- [12] Yin C, Pagnouille C, Jerome R. *Langmuir* 2003;19:453.

- [13] Jiao J, Kramer EJ, De Vos S, Möller M, Koning C. *Macromolecules* 1999;32:6261.
- [14] de Gennes PG. *Macromolecules* 1980;13:1069.
- [15] Leibler L. *Makromol Chem-M Symp* 1988;16:1.
- [16] Matsen MW. *Macromolecules* 1995;28:5765.
- [17] Janert PK, Schick M. *Macromolecules* 1997;30:137.
- [18] Gido SP, Lee C, Pochan DJ, Pispas S, Ways JW, Hadjichristidis. *Macromolecules* 1996;29:7022.
- [19] Hallden-Abberton M. *Polym Mater Sci Eng* 1993;68:245 [see also p. 249].
- [20] Jamieson A, McNeill IC. *Eur Polym J* 1974;10:217.
- [21] Liberti FN, Wunderlich BJ. *J Polym Sci, Part A-2* 1968;6:833.
- [22] TEM experiments, not displayed here, on extrudates after selective extraction reveal that no f-PMMA remains in the blends except for blends of PMMA3 with 30 and 40 wt% of PA. The values for the relative amount of grafted f-PMMA given in the Table 2 are therefore overestimated in these cases and the corresponding points are not represented in Fig. 3.
- [23] A complete characterization of the blends by size exclusion chromatography is now in progress. The data indicate that the annealing process induces a variation of the amount of grafted PA of less than 10%.
- [24] Morese-Seguella B, St-Jacques M, Renaud JM, Prud'homme J. *Macromolecules* 1980;13:100.
- [25] Vermeesch I, Groeninckx. *J Appl Polym Sci* 1994;53:1365.
- [26] Yin Z, Koulic C, Pagnoulle C, Jerome R. *Macromol Symp* 2003;198:197.

- [13] Jiao J, Kramer EJ, De Vos S, Möller M, Koning C. *Macromolecules* 1999;32:6261.
- [14] de Gennes PG. *Macromolecules* 1980;13:1069.
- [15] Leibler L. *Makromol Chem-M Symp* 1988;16:1.
- [16] Matsen MW. *Macromolecules* 1995;28:5765.
- [17] Janert PK, Schick M. *Macromolecules* 1997;30:137.
- [18] Gido SP, Lee C, Pochan DJ, Pispas S, Ways JW, Hadjichristidis. *Macromolecules* 1996;29:7022.
- [19] Hallden-Abberton M. *Polym Mater Sci Eng* 1993;68:245 [see also p. 249].
- [20] Jamieson A, McNeill IC. *Eur Polym J* 1974;10:217.
- [21] Liberti FN, Wunderlich BJ. *J Polym Sci, Part A-2* 1968;6:833.
- [22] TEM experiments, not displayed here, on extrudates after selective extraction reveal that no f-PMMA remains in the blends except for blends of PMMA3 with 30 and 40 wt% of PA. The values for the relative amount of grafted f-PMMA given in the Table 2 are therefore overestimated in these cases and the corresponding points are not represented in Fig. 3.
- [23] A complete characterization of the blends by size exclusion chromatography is now in progress. The data indicate that the annealing process induces a variation of the amount of grafted PA of less than 10%.
- [24] Morese-Seguela B, St-Jacques M, Renaud JM, Prud'homme J. *Macromolecules* 1980;13:100.
- [25] Vermeesch I, Groeninckx. *J Appl Polym Sci* 1994;53:1365.
- [26] Yin Z, Koulic C, Pagnoulle C, Jerome R. *Macromol Symp* 2003;198:197.

Résumé des principales conclusions du chapitre 3

Dans les mélanges PMMA/PA étudiés, la morphologie est d'autant plus fine que les chaînes de polyamide sont courtes. Des mélanges nanostructurés ne sont observés que dans des mélanges contenant un PA de masse molaire moyenne de 2500 g/mol. Dans ces mélanges, la formation de copolymère greffé par extrusion réactive (fraction et composition) a été étudiée par SEC dans l'alcool benzylique combinée à l'extraction sélective des chaînes de PMMA. Les taux de chaînes greffées de PMMA et de PA dépendent de la composition du mélange et de la composition du PMMA fonctionnalisé.

La réactivité du système résulte de l'équilibre entre la réactivité des chaînes de PMMA et les interactions réversibles attractives possibles entre le PA et le PMMA via les groupes acide et acide neutralisés par la soude du PMMA (ion-dipole, liaison H). Les interactions attractives conduiraient en effet à une temps de séjour prolongé du copolymère à l'interface et à une interface plus diffuse, tout deux favorables au greffage de PA au détriment de la réaction des chaînes de PMMA.

Le recuit, au dessus du point de fusion du PA, permet de mettre en évidence la stabilité du copolymère à l'interface et la courbure spontanée de l'interface stabilisée par le copolymère formé *in-situ*.

Lorsque le copolymère formé a tendance à être incompatible avec les homopolymères, l'efficacité de la réaction de greffage peut être affectée par l'accumulation des copolymères au voisinage de l'interface. L'accès à l'interface des chaînes libres est alors gêné.

La formation de matériaux nanostructurés stables n'est finalement possible que si le copolymère greffé a tendance à stabiliser une interface plane qui permet de bien incorporer les homopolymères résiduels. Si la quantité de copolymère est suffisante pour avoir un réseau dense de domaines de PA connectés (ponts moléculaires et co-continuité), des propriétés intéressantes sont observées.

Chapitre 4

Cristallisation du polyamide-6 dans les mélanges et propriétés

Nous nous intéressons ici à l'étude de la cristallisation du polyamide-6 dans les mélanges extrudés PMMA/PA-6. Le PA-6 est en effet un polymère semi-cristallin alors que le PMMA est amorphe. Quelques données de la littérature sur la cristallisation dans les mélanges de polymères sont tout d'abord décrites. La cristallisation du PA-6 dans nos systèmes est ensuite étudiée par diffraction des rayons X et par analyse enthalpique différentielle (DSC). Quelques propriétés des mélanges résultant de la cristallisation sont finalement présentées (voir aussi article 3, section 3.4).

4.1 Cristallisation dans les mélanges de polymères

Dans les polymères semi-cristallins massifs, la cristallisation se fait généralement à partir des hétérogénéités présentes dans le matériau (catalyseur, débris, ...) qui jouent le rôle de substrats pour les nuclei. On parle de nucléation hétérogène. Le matériau s'organise alors sous forme de domaines alternés cristallin/amorphe, une représentation schématique de ces assemblages est donnée à la figure 4.1a. Ces lamelles peuvent s'assembler en sphérolites et en clusters à plus grande échelle (figures 4.1b et 4.1c). Une observation par microscopie à force atomique (AFM) d'un sphérolite dans du polyamide-6 massif est donnée à la figure 4.2. Ces assemblages ont des tailles caractéristiques de plusieurs microns.

Lorsqu'une chaîne d'un polymère semi-cristallin est associée à une autre espèce dans un copolymère à bloc par exemple, la cristallisation peut affecter la morphologie du système. Considérons par exemple, un copolymère formé d'un bloc amorphe et d'un bloc semi-cristallin. En fondu, deux processus sont en compétition pour fixer la morphologie. D'une part, l'incompatibilité entre espèces liées chimiquement entraîne

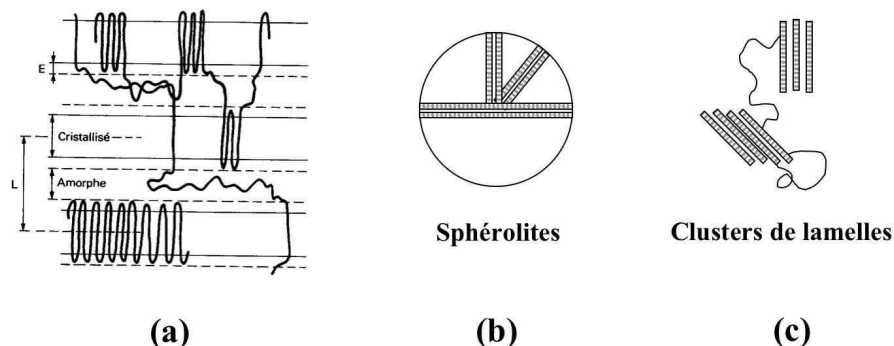


FIG. 4.1 – Représentation schématique de la structure lamellaire d'un polymère semi-cristallin [113], d'un sphérolite et d'un cluster

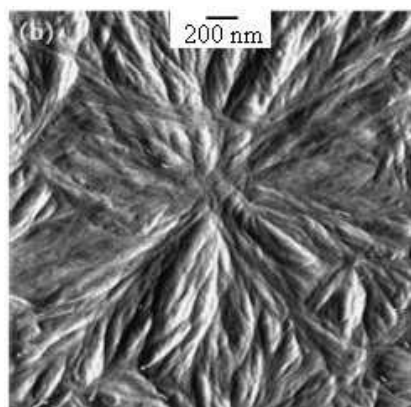


FIG. 4.2 – Image AFM en topographie de sphérolites dans du PA-6 massif réalisée par Ferreiro et al. [114]

une microséparation de phase (section 1.3). D'autre part, la cristallisation de l'espèce semi-cristalline favorise la formation de structures alternées amorphe/cristalline, au détriment de la microséparation de phase [115]. Dans le cas d'une force de ségrégation faible ou d'une température de transition ordre/désordre du copolymère inférieure à la température de cristallisation, la morphologie a tendance à être contrôlée par la cristallisation. Lorsque la force de ségrégation entre espèces est élevée, la cristallisation se fait dans les domaines définis par la microséparation de phase [115, 116]. On peut finalement noter que si la cristallisation a lieu lorsque la phase amorphe est vitrifiée, elle se fait dans les domaines imposés par la microséparation de phase, quelle que soit la force de ségrégation [117].

Lorsque la cristallisation d'une espèce se fait dans des domaines bien définis au

sein d'un copolymère ou d'un mélange de polymères, différents effets peuvent être observés selon la taille et les connections possibles entre ces domaines. Considérons tout d'abord le cas de domaines d'un polymère semi-cristallin dispersés dans une matrice. Lorsque les domaines de polymère semi-cristallin sont suffisamment fins, le nombre de domaines peut être du même ordre de grandeur ou plus grand que le nombre d'impuretés présentes dans le matériau. Le nombre d'hétérogénéités dans un polymère semi-cristallin massif cristallisant sous forme de sphérolites de 10 microns de diamètre peut être évalué à au moins 10^9 nucléi/cm³ [118]. Selon la taille des domaines dispersés, les domaines peuvent contenir des hétérogénéités pouvant déclencher la cristallisation à différentes températures [119–121]. Un phénomène de cristallisation fractionnée est alors observé. Il se traduit par plusieurs exothermes sur un thermogramme de DSC. A titre d'exemple, dans un mélange 80/20 en volume où la phase minoritaire est dispersée sous forme de sphères de 1 μ m de diamètre, le nombre de domaines est de l'ordre de 10^{12} domaines/cm³. Lorsque les domaines de polymères semi-cristallins sont très fins et ne contiennent pas d'hétérogénéités, par exemple dans le cas d'un copolymère pur présentant une organisation micellaire, un processus de nucléation homogène peut avoir lieu à plus basse température [118, 120, 122, 123]. La vitrification de la phase amorphe peut également déclencher la cristallisation [117, 120, 124].

Si la phase cristalline n'est plus confinée dans des domaines isolés mais répartie dans une phase co-continue ou dans des phases organisées présentant des défauts ou des joints de grains (lamelles ou cylindres), la cristallisation est d'autant plus facile que le niveau de connectivité augmente [115, 122, 125]. Un exotherme unique est alors observé à une température plus élevée que dans le cas d'une phase dispersée.

La cinétique de cristallisation est affectée par le confinement. Les chaînes greffées sont en effet moins mobiles. La cinétique de cristallisation est plus lente et le taux de cristallinité atteint dans les mêmes conditions (par exemple en un temps identique à une température donnée) est plus faible que dans le matériau massif [118, 120, 121].

4.2 Effet de la cristallisation sur la morphologie des mélanges PMMA/PA

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'évolution de la morphologie des mélanges au cours de recuits (20 h, 235°C) suivis d'un refroidissement lent (de 235°C à 25°C à 1°C/min). On peut donc s'interroger sur la compétition entre la cristal-

lisation du PA et la microséparation de phase lors de l'établissement de la morphologie. La comparaison de la morphologie entre mélanges recuits trempés (dans l'azote liquide) et refroidis lentement montre que les principales caractéristiques de la morphologie se retrouvent quelle que soit la méthode de refroidissement. Ceci peut être illustré par les photos TEM de la figure 4.3 présentant l'exemple du mélange PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k 70/30 recuit 20 h trempé (a) ou refroidi lentement (b).

Nous confirmons ici que la morphologie des mélanges est principalement gouvernée par l'incompatibilité chimique entre PA et PMMA

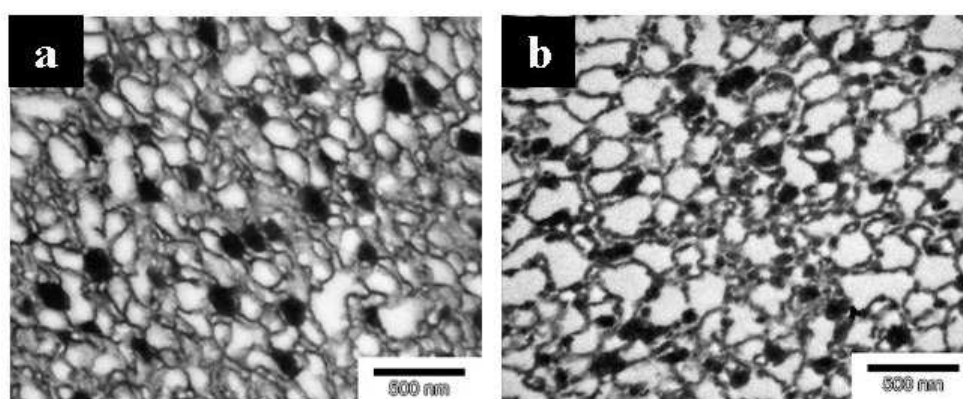


FIG. 4.3 – Images TEM représentatives de la morphologie d'un mélange PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k 70/30 extrudé recuit 20h (a) trempé ou (b) refroidi lentement. Le PA, marqué, apparaît en noir. La barre d'échelle correspond à 500 nm

4.3 Cristallisation du polyamide-6 dans les mélanges PMMA/PA

Les résultats décrits ici concernent le PA-2.5k, principalement utilisé dans cette étude. Les dispositifs expérimentaux de diffraction et de diffusion des rayons X (mesures réalisées par S. Tencé-Girault et S. Lebreton au CERDATO, ARKEMA) et les conditions opératoires de DSC sont donnés à l'annexe A.

4.3.1 Etude de la phase cristalline du PA-6

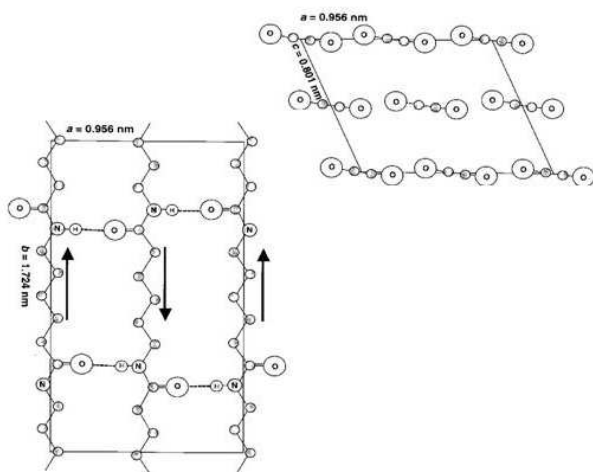
Cas du PA-6 massif

Le PA-6 cristallin s'organise généralement en maille monoclinique, représentée schématiquement à la figure 4.4a. Les chaînes de polymère doivent être anti-parallèles

de manière à former des liaisons hydrogène dans le plan (001). Cette phase est appelée phase α [126]. Le PA cristallin peut également présenter une autre phase cristalline, appelée phase γ [127]. Cette phase est représentée schématiquement à la figure 4.4b. Les chaînes de PA, cette fois-ci parallèles, doivent alors se vriller pour satisfaire toutes les liaisons H, ce qui est plus favorable aux chaînes présentant de longs segments alkyles. La phase γ s'observe donc plus facilement dans le PA-12.

a. Phase α :

$a=0.956 \text{ nm}$, $b=1.724 \text{ nm}$, $c=0.801 \text{ nm}$, $\beta=67.5^\circ$



b. Phase γ :

$a=0.933 \text{ nm}$, $b=1.638 \text{ nm}$, $c=0.478 \text{ nm}$, $\beta=58.36^\circ$

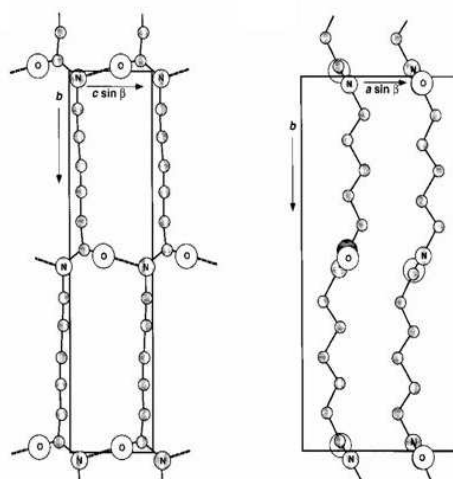


FIG. 4.4 – Mailles cristallines du PA-6 [104]

Les rayons X aux grands angles confirment que le polyamide-6 employé ici cristallise dans la phase α (figure 4.5, mesures réalisées par S. Tencé-Girault dans le cadre de la thèse d'H. Pernot [3]). Le taux de cristallinité du PA-2.5k massif est estimé à 35 % par cette méthode.

La diffusion des rayons X aux petits angles révèle l'existence d'une organisation périodique de lamelles cristallines et amorphes de période 9.6 nm (notée L, longue période, figure 4.1a).

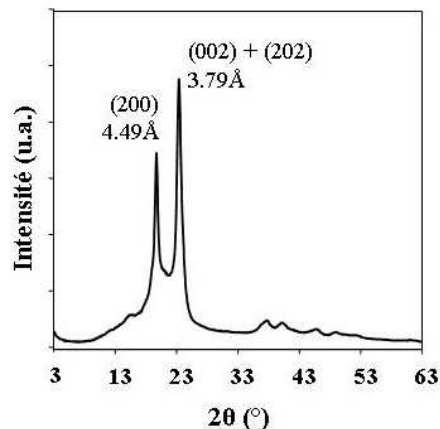


FIG. 4.5 – *Spectre de diffraction des rayons X aux grands angles réalisé sur un film de PA-2.5k [3]*

Cas du PA-6 dans les mélanges

Les pics caractéristiques de la phase cristalline du PA-2.5k en diffraction des rayons X aux grands angles ne sont pas observés dans les mélanges en sortie d'extrudeuse. On peut supposer que les pics caractéristiques de la phase cristalline sont peu intenses suite à la formation de cristaux trop petits ou contenant beaucoup de défauts. Ces pics seraient alors trop larges et masqués par le signal de la phase amorphe du PMMA. La phase cristalline du PA dans les mélanges peut être observée dans les mélanges recuits refroidis lentement. La figure 4.6a présente l'exemple du mélange PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 après extraction des chaînes de PMMA libres suivi d'un recuit de 20 h et d'un refroidissement lent.

Dans certains mélanges, la sous-structure lamellaire due à la cristallisation du PA-6 peut être observée par TEM. Le cliché de la figure 4.6b correspond au mélange PMMA10/PA-2.5k 80/20 recuit refroidi lentement (20 h, 235°C). Le PA-2.5k, majoritairement exclu des domaines de copolymère greffé, présente des lamelles cristallines.

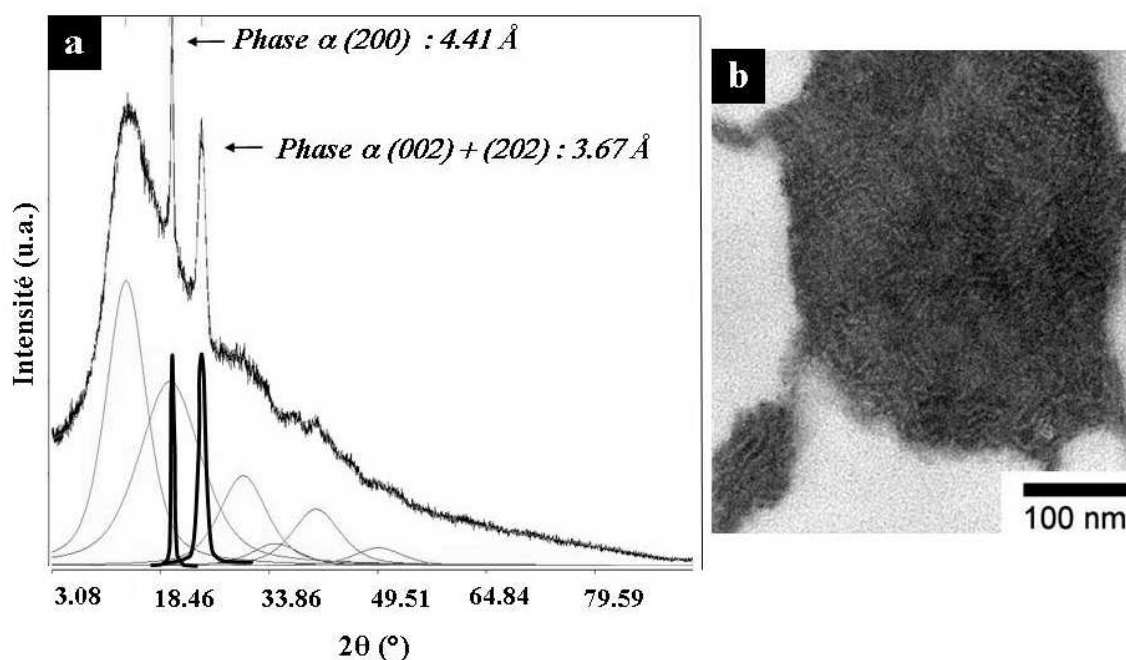


FIG. 4.6 – (a) Spectre de diffraction des rayons X aux grands angles de PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 (PMMA non greffé extrait) recuit 20h refroidi lentement (pastille de 0.5 cm d'épaisseur). La somme des profils en traits fins correspond au signal du PMMA [128] et les deux pics en gras sont caractéristiques de la phase cristalline α du PA. (b) Lamelles cristallines de PA-6 dans le mélange PMMA10/PA-2.5k 80/20 recuit 20h à 235°C refroidi lentement (Image TEM, PA marqué)

4.3.2 Etude de la cristallinité par DSC

Dans cette étude, la DSC a été utilisée afin de connaître les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_{ci} , où i correspond à l'exotherme n^i en cas de cristallisation fractionnée) de PA-2.5k dans les mélanges. Le taux de cristallinité (X_c) est déduit de l'enthalpie de cristallisation totale (annexe A) avec une incertitude sur la mesure évaluée à $\pm 5\%$. Cette étude se limite aux mélanges contenant PMMA5, PMMA8-Ah5.4 et PMMA10-Ah6.8S (compositions au tableau 3.1) et du PA non réactif (PA-nf) ou réactif (PA-2.5k), de masses molaires moyennes voisines (2500 g/mol). Les expériences de DSC sont réalisées sur les extrudats. Le tableau 4.1 résume les caractéristiques des systèmes étudiés mesurées par DSC (PA seul et dans les mélanges). Un exemple de thermogramme de DSC correspondant à PA-2.5k est donné à la figure 4.7a (entre 25 à 240°C, puis de 240 à 0°C et enfin de 0 à 240°C, à une vitesse de 5°C/min). Le taux de cristallinité de PA-2.5k est estimé à 35% par cette méthode.

Tab. 4.1 – Caractéristiques du PA massif et dans les mélanges PMMA/PA obtenues par DSC

Système	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c1}^a (J/gPA)	ΔH_{c2}^a (J/gPA)	X_c^b	T_f (°C)
PA-nf	185.1	-	65	-	35	215
PMMA5/PA-nf 80/20	188.5	158.0	24.5	31	30	216
PMMA5/PA-nf 70/30	189.5	156.5	47.3	16	34	216
PA-2.5k	185	-	66.0	-	35	218
PMMA5/PA-2.5k 80/20	131.0	-	44.5	-	24	215
PMMA5/PA-2.5k 70/30	168.5	130.0	21.7	10.7	17	215.5
PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 80/20	122.5	-	35.5	-	19	215.5
PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30	160.5	-	47.0	-	25	215.5
PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 60/40	162.5	-	54.3	-	29	216.5
PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 50/50	171.0	-	60.8	-	33	215.5
PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20	151.5	-	31.5	-	17	215.5
PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 70/30	162.5	-	60.0	-	32	217
PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 60/40	165.5	-	72.0	-	38	216

^avaleur normalisée par la teneur en PA dans le mélange

^bestimé à $\pm 5\%$ lors de la cristallisation

Fusion du PA massif et dans les mélanges en DSC

La figure 4.7b donne une partie des thermogrammes de la première montée en température de PA-2.5k et PA-2.5k extrudé avec 80 et 70 % de PMMA5.

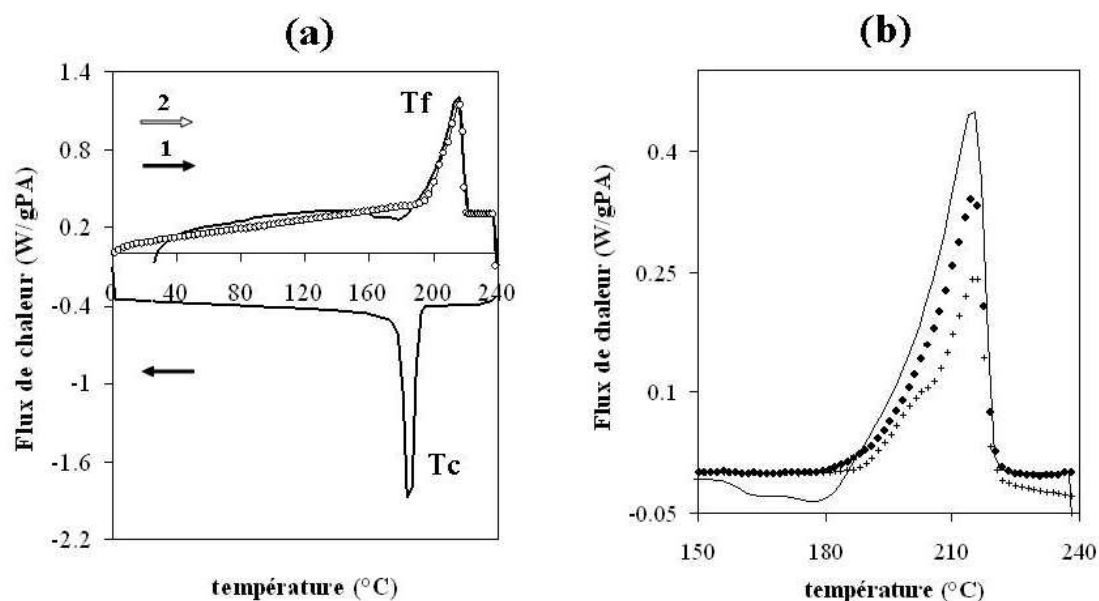


FIG. 4.7 – (a) Thermogramme de PA-2.5k, de 25°C à 240°C (trait) puis de 240°C à 0°C (trait) et de 0°C à 240°C (symboles) à 5°C/min. (b) Thermogrammes de la première montée en température à 5°C/min du PA-2.5k (trait), PMMA5/PA-2.5k 80/20 (●) et PMMA5/PA-2.5k 70/30 (+), centrés sur la zone de fusion

On peut tout d'abord remarquer que la température de fusion du PA dans les mélanges (estimée au maximum du pic) est proche de celle du PA massif (voir aussi tableau 4.1). Le pic de fusion du PA est complexe et diffère selon les systèmes (figure 4.7b). La fusion du PA est souvent complexe et peut mettre en jeu des phénomènes de fusion-recristallisation (fusion des cristaux secondaires) et de fusions par étape de différents types de cristaux d'une même phase cristalline [129–132]. L'exotherme observé à la base du pic de fusion de PA-2.5k massif correspond par exemple à la recristallisation¹(figure 4.7b). En conséquence, ces signaux peuvent être différents d'une chauffe à l'autre (figure 4.7a). L'estimation du taux de cristallinité du PA-6 à partir du pic de fusion est moins précise qu'à la cristallisation (descente en température). Nous nous intéresserons donc par la suite aux thermogrammes en descente en température afin de déterminer le taux de cristallinité du PA-6 dans les

mélanges et d'étudier la température de cristallisation du PA-6 dans les mélanges.

Etude de la cristallisation du PA dans les mélanges par DSC

Les études de la littérature mettent en évidence l'influence de la morphologie du mélange sur la cristallisation de l'espèce semi-cristalline. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le chauffage au dessus de la température de fusion du PA induit la réorganisation des systèmes PMMA/PA. La réorganisation la plus rapide étant observée dans les mélanges PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k, la morphologie du mélange 80/20 correspondant a été observée à la fin de la première chauffe suivie d'un refroidissement rapide (figure 4.8a). Elle est ensuite comparée à la morphologie du mélange avant l'expérience de DSC (figure 4.8b). Le système commence à se réorganiser au cours de l'expérience de DSC. On peut toutefois supposer que la réorganisation est limitée dans les systèmes à base de PMMA5 et PMMA8-Ah5.4 et elle ne sera pas prise en compte par la suite.

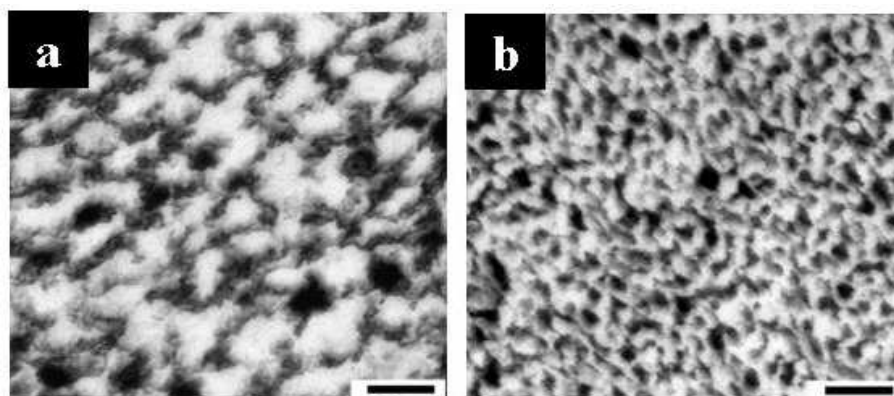


FIG. 4.8 – Image TEM représentative de la morphologie du mélange PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 (a) après une rampe en température entre 25 et 240°C à 5°C/min, suivie d'un refroidissement rapide et (b) avant l'expérience. Le PA, marqué, apparaît en noir. La barre d'échelle correspond à 200 nm

Mélanges non réactifs

Les thermogrammes des mélanges PMMA5/PA-nf 80/20 et 70/30 de descente en température sont donnés à la figure 4.9 en symboles pleins.

Pour chaque mélange, deux pics de cristallisation sont observés : un pic intense proche de la T_c du PA massif et un moins intense à une température de l'ordre

¹La DSC modulée, qui permet de séparer sur des signaux différents les phénomènes de cristallisation et de fusion, confirme ce résultat.

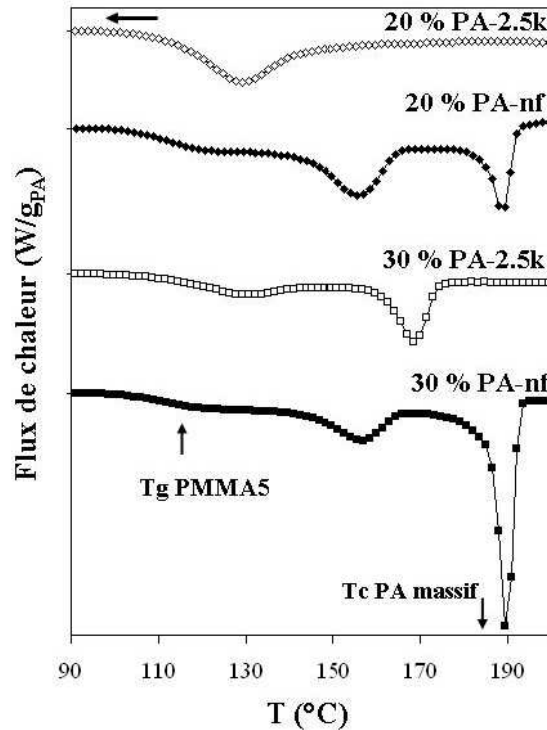


FIG. 4.9 – *Thermogrammes de descente en température (5°C/min à partir de 240°C) des mélanges de PMMA5 avec 20 ou 30 % de PA-2.5k ou PA-nf*

de 30°C plus faible (tableau 4.1). On observe un phénomène de cristallisation fractionnée résultant de la dispersion hétérogène de PA-nf dans le PMMA sous forme de nodules d’une centaine de nanomètres à quelques microns de diamètre en moyenne (image TEM à l’annexe B.3). Le même phénomène de cristallisation fractionnée a été observé par Tol et al. pour le PA-6 dispersé dans un mélange PPE/PS en domaines de l’ordre de 500 nm à quelques microns de diamètre [119]. Le taux de cristallinité de PA-nf dans les mélanges contenant 20 et 30 % de PA-nf est estimé à 30 et 34 %, respectivement. Ces valeurs sont très proches de celle mesurée par cette méthode pour PA-nf massif (35 %, voir tableau 4.1).

Mélanges PMMA/PA réactifs

Les thermogrammes de descente en température de la figure 4.9 permettent tout d’abord de comparer des systèmes non réactifs (PMMA5/PA-nf) à des systèmes réactifs (PMMA5/PA-2.5k) de mêmes compositions. La cristallisation dans les mélanges réactifs a lieu à température plus basse que dans les systèmes non réactifs. La dispersion de PA dans le mélange PMMA5/PA-2.5k 80/20 est plus fine que dans le mélange non réactif (figure 4.10a) et un seul exotherme large est observé à 131°C. On peut supposer que la cristallisation a été déclenchée par plusieurs nucléi

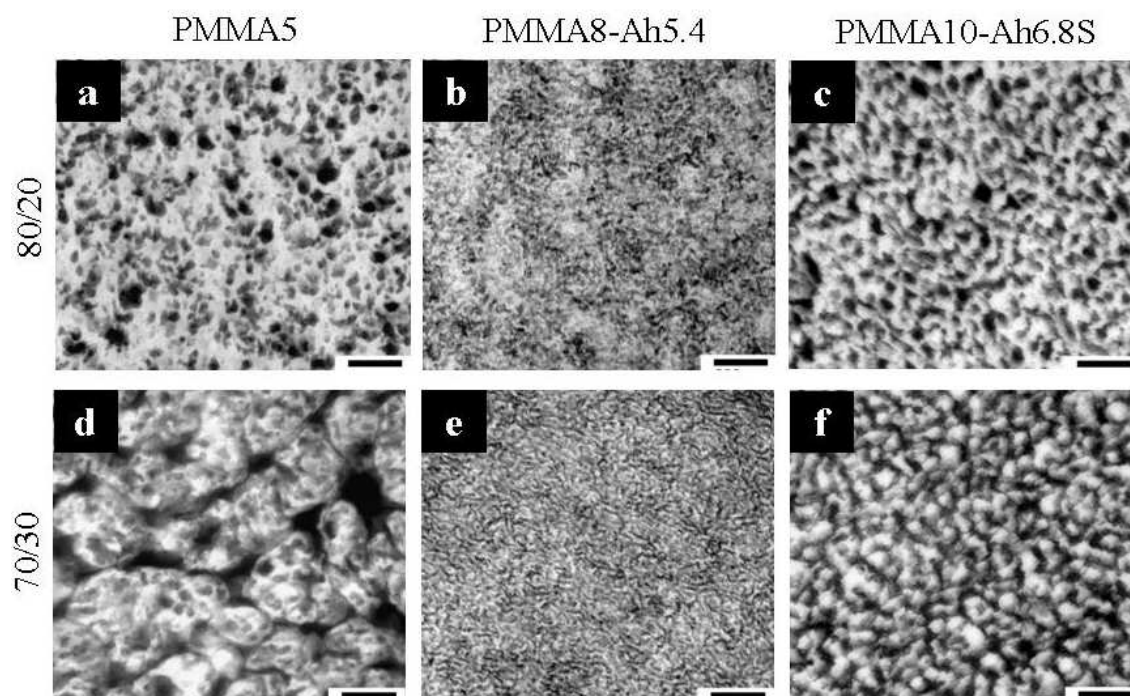


FIG. 4.10 – Image TEM représentative de la morphologie en sortie d’extrudeuse PMMA5/PA-2.5k 80/20 (a), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 80/20 (b) et PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 (c) et PMMA5/PA-2.5k 70/30 (d), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 (e) et PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 70/30 (f). Le PA, marqué, apparaît en noir. La barre d’échelle correspond à 200 nm

d’énergies voisines ou par la vitrification de la matrice (T_g PMMA5 estimée à 121°C dans ce mélange). Le signal du mélange PMMA5/PA-2.5k 70/30 présente deux pics de cristallisation, à 168.5 et 130°C (tableau 4.1), qui peuvent être respectivement attribués à la cristallisation de la phase PA à tendance continue (figure 4.10d) et aux inclusions de PA dans les domaines de PMMA.

L’évolution de la température de cristallisation du PA-2.5k dans les différents systèmes étudiés en fonction de la teneur en PA des mélanges est résumée à la figure 4.11b. Les thermogrammes de descente en température des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k sont par ailleurs représentés à la figure 4.11a. Dans tous les systèmes réactifs étudiés, la T_c augmente avec la teneur en PA dans le mélange et on n’observe pas de cristallisation fractionnée (à l’exception du cas PMMA5/PA-2.5k 70/30 discuté précédemment). Ces observations peuvent être corrélées à la morphologie des différents mélanges. Les mélanges PMMA5/PA-2.5k et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 80/20 correspondent à des dispersions très fines de PA dans le PMMA (de diamètre

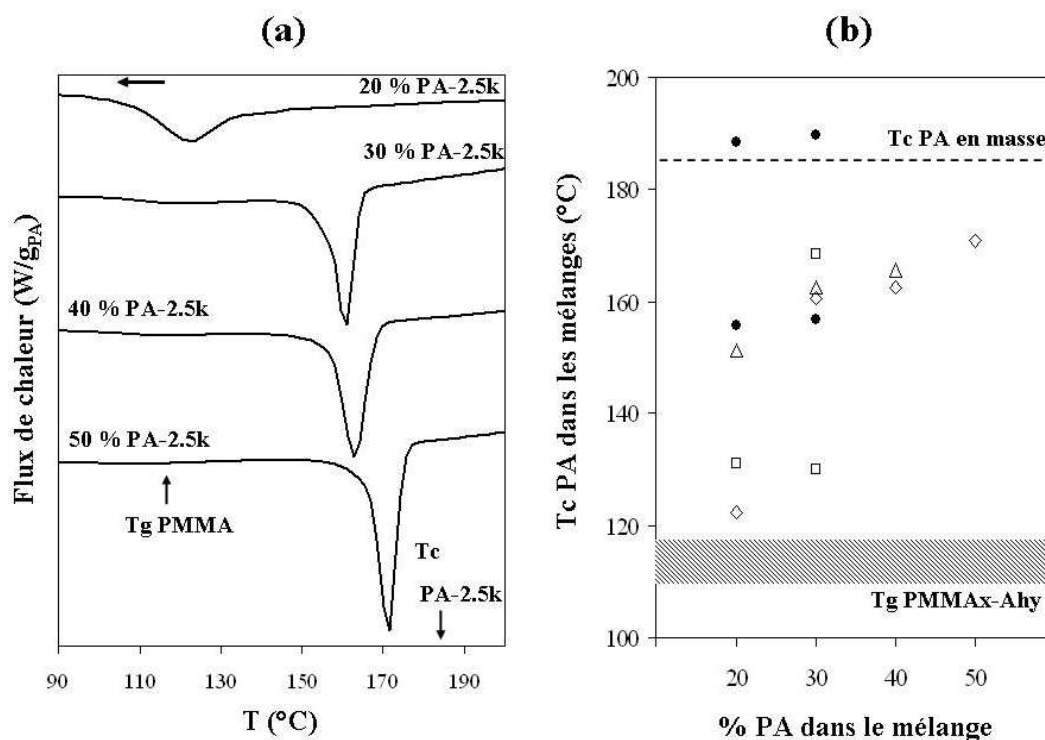


FIG. 4.11 – (a) Thermogrammes de descente en température ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à partir de 240°C) des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA en fonction du taux de PA dans le mélange, normalisés par la teneur en PA et (b) T_c du PA des différents mélanges étudiés : PMMA5/PA-nf (\bullet), PMMA5/PA-2.5k (\square), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k (\diamond), PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k(\triangle)

moyen inférieur à la centaine de nanomètre, figures 4.10a à 4.10b). La cristallisation pourrait donc être déclenchée par la vitrification du PMMA dans le cas des mélanges à base de PMMA8-Ah5.4 ($T_c=122.5^{\circ}\text{C}$, $T_g=117^{\circ}\text{C}$, figure 4.11a) ou de PMMA5 ($T_c=131^{\circ}\text{C}$, $T_g=121^{\circ}\text{C}$). Le PA-2.5k dans le mélange PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 cristallise à 151.5°C , c'est à dire à une température plus élevée que dans les autres mélanges réactifs 80/20. Les nodules de PA sont en effet vraisemblablement connectés comme on peut l'observer plus clairement après la réorganisation très rapide de ce système lors de l'expérience de DSC (figure 4.10c et figure 4.8). A partir de 30 % de PA dans le mélange, la phase PA (chaînes libres et greffées) a tendance à être continue (PMMA5, figure 4.10d ou PMMA10-Ah6.8S, figure 4.10f), ou à être constituée de plans interconnectés (PMMA8-Ah5.4, figure 4.10e). La cristallisation est donc facilitée par rapport aux mélanges 80/20 correspondants et la température de cristallisation mesurée dans le mélange 70/30 est plus élevée que celle mesurée

dans le mélange 80/20 correspondant.

Les taux de cristallinité du PA dans les mélanges mesurés à la cristallisation sont donnés dans le tableau 4.1. Le taux de cristallinité du PA dans les systèmes réactifs varie entre 17 et 38 ± 5 % et augmente avec la teneur en PA dans les mélanges. Ceci peut être corrélé à la morphologie des mélanges et à la teneur en PA non greffé qui augmente avec le taux de PA dans les mélanges (tableau 3.2 à la page 48). Le taux de cristallinité de PA dans les mélanges PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 60/40 et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 50/50 sont très proches de celui mesuré dans le PA-2.5k massif.

Ces résultats mettent en évidence que la cristallisation du PA-2.5k dans les mélanges extrudés peut être corrélée à leur morphologie.

4.4 Propriétés des mélanges liées à la cristallisation du polyamide

4.4.1 Résistance aux solvants

Le PMMA est très sensible aux solvants (solvent crazing) alors que le polyamide est très résistant à la majorité des solvants. La résistance du polyamide aux solvants résulte de sa cristallinité et des interactions inter-chaînes fortes (liaisons H, énergie estimée à 33 kJ/mol) [104]. Ces interactions peuvent également être observées dans la partie amorphe mais la résistance aux solvants y est plus faible à cause de sa densité plus faible. Les bons solvants du polyamide sont les solvants capables d'établir des liaisons hydrogènes fortes avec les groupes amide du polyamide (certains alcools et en particulier les alcools halogénés, des acides). L'incorporation de PA dans le PMMA devrait permettre de limiter sa sensibilité aux solvants.

Dans cette étude, la résistance aux solvants a été testée en immergeant les joncs dans le chloroforme, bon solvant du PMMA, pendant plusieurs jours (voir article 3, section 3.4). Les photos de joncs PMMA/PA après immersion sont données à la figure 4.12.

Dans le cas d'un système non réactif, une suspension blanche est observée (figure 4.12a). Aucun mélange réactif ne se dissout, même au bout de plusieurs jours dans le chloroforme (figures 4.12b à 4.12e). Dans les mélanges réactifs, les copolymères greffés formés devraient en effet permettre de connecter physiquement les domaines de PA, soit par des ponts moléculaires, soit en aidant à stabiliser une phase bicontinue [2]. La résistance au solvant dépend de la quantité de copolymère greffé et de la morphologie qu'il stabilise. Le mélange PMMA5/PA-2.5k 80/20 (40 % de copolymère

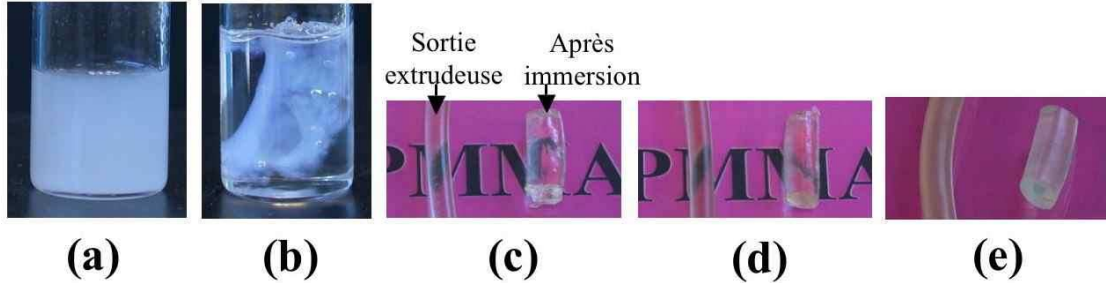


FIG. 4.12 – Photos de mélanges après 72 h d’immersion dans le chloroforme : PMMA5/PA-nf 80/20 (a), PMMA5/PA-2.5k 80/20 (b), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 (c), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 60/40 (d) et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 50/50 (e)

greffé) blanchit et casse (figure 4.12b). Les mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k contenant entre 30 % et 50 % de PA-2.5k (au moins 75 % de copolymère greffé, feuillets de PA interconnectés) gonflent homogènement sans blanchir (figures 4.12c à 4.12e). Le gonflement diminue avec l’augmentation du taux de PA-2.5k dans le mélange.

4.4.2 Propriétés mécaniques

Afin d’étudier quelques propriétés des mélanges PMMA/PA, les extrudats sont pressés (30 s à 225°C sous 2 tonnes) ou injectés en haltère (température du moule = 125°C, température matière = 295°C). Ces traitements imposent une déformation de la morphologie (annexe D).

Analyse mécanique aux petites déformations en température

Le PMMA a une Tg voisine de 110°C ce qui limite sa gamme d’application. Afin d’augmenter la Tg du PMMA, des comonomères peuvent être ajoutés [99, 103]. Des monomères acide peuvent par exemple être ajoutés (voir la Tg des PMMAx données au tableau 2.1). Le PA ayant une température de fusion proche de 220°C, son incorporation au PMMA pourrait permettre d’améliorer sa résistance thermomécanique.

Les mélanges pressés ont été soumis à une déformation en flexion de 20 microns d’amplitude à une fréquence d’1 Hz entre 0 et 230°C (2°C/min). L’évolution du module de conservation de PMMA5 et PMMA5/PA-nf 80/20 en fonction de la température est donnée à la figure 4.13a. Malgré la présence de PA dispersé dans le PMMA, le matériau s’écoule au dessus de la Tg de la matrice.

L’évolution du module de conservation en fonction de la température de PMMA8-Ah5.4 et des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k contenant 20 à 40 % de PA-2.5k est

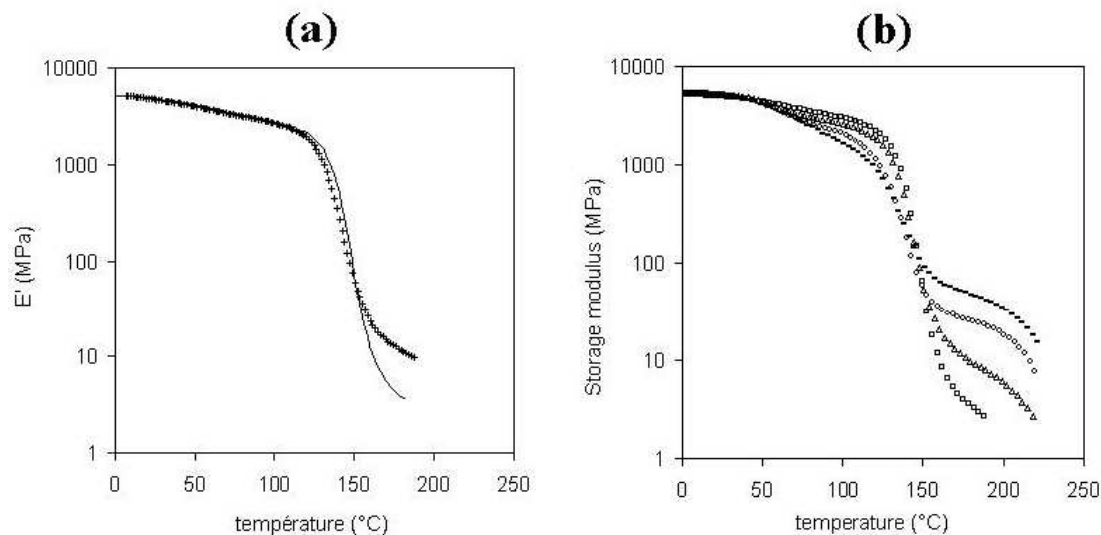


FIG. 4.13 – Comparaison du comportement thermomécanique de systèmes non réactifs et réactifs : (a) PMMA5 (trait continu) et PMMA5/PA-nf 80/20 (+). (b) PMMA8-Ah5.4 (□) PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 80/20 (Δ), PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 (○) et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 60/40 (-) (figure de l'article 3). Barreaux pressés, déformation en flexion 1 Hz, 20 microns, entre 0 et 240°C à 2°C/min

donnée à titre d'exemple à la figure 4.13b. Une légère chute de module, d'autant plus forte que la teneur en PA dans le mélange est élevée, est observée au voisinage de la température ambiante. Elle correspond au passage de la transition vitreuse de la partie amorphe du PA. Un plateau de module apparaît au dessus de la transition vitreuse du PMMA. Le matériau s'écoule finalement avec la fusion du polyamide. Ce plateau résulte de la connectivité de la partie cristalline des domaines de PA dans les matériaux et met en évidence l'intérêt du PA et de l'extrusion réactive pour le renforcement de ces matériaux. Dans le cas des mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k, la connectivité des domaines de PA peut résulter de la combinaison de ponts moléculaires formés par les copolymères multi-greffés et de feuillets PA interconnectés (article 3). La valeur du module au plateau augmente avec la teneur PA, c'est à dire avec la teneur en copolymère greffé.

Un plateau de module similaire est observé dans les mélanges PMMAx-Ahy/PA-2.5k, la valeur du module au plateau varie selon les systèmes et donc la morphologie des mélanges et la quantité de copolymère greffé. Le mélange PMMA5/PA-2.5k 70/30 a par exemple un module au plateau de 40 MPa (mesuré à 180°C) alors que le module au plateau à 180°C vaut 25 MPa dans le mélange PMMA8-Ah5.4/PA-

2.5k 70/30. Cette valeur élevée résulte de la phase PA continue (figure 4.10d). Les mélanges PMMAx-Ahy/PA-15k ne présentent pas de plateau de module car les domaines de PA ne sont pas assez fins et concentrés pour qu'ils soient interconnectés (morphologie donnée à la figure 3.2c).

Propriétés mécaniques aux grandes déformations

Un test mécanique aux grandes déformations en traction a été réalisé sur des éprouvettes injectées. Les expériences ont été réalisées sur une machine de traction Instron 5564 équipée d'un capteur de force de 500 N (à température ambiante). La vitesse de déformation est imposée à 3 mm/min. La contrainte nominale σ_n , rapport de la force de rappel mesurée par la traverse et de la section initiale de l'éprouvette, est donnée en fonction de la déformation ϵ .

Les mélanges PMMA5/PA-2.5k 80/20, PMMA5/PA-2.5k 70/30 et PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 ont été testés. Tous les échantillons sont fragiles avec une élongation à la rupture comprise entre 4 (80 MPa de contrainte à la rupture) et 6 % (50 MPa de contrainte à la rupture) pour les mélanges contenant respectivement 30 et 20 % de PA-2.5k. Le module élastique mesuré est de l'ordre de 2 GPa. Dans ces conditions, PMMA5 a une élongation à la rupture de 7 % (contrainte à la rupture de 85 MPa) et un module élastique de 1.8 GPa.

L'incorporation de PA par extrusion réactive n'a pas permis d'améliorer les propriétés mécaniques du PMMA à température ambiante.

Résumé des principales conclusions du chapitre 4

Le PA-2.5k massif ou confiné dans les mélanges PMMA/PA cristallise dans la phase α .

La température de cristallisation peut être corrélée à la morphologie des mélanges en sortie d'extrudeuse. Un phénomène de cristallisation fractionnée est observé dans les mélanges non réactifs. Dans les mélanges réactifs, la dispersion très fine de PA-2.5k conduit généralement à un exotherme observé à une température plus basse que dans le PA-2.5k massif. A partir de 30 % de PA-2.5k dans les mélanges, la cristallisation est facilitée par la continuité de la phase cristallisable.

Les propriétés des mélanges peuvent être corrélées à la quantité de copolymère greffé formé et à la morphologie stabilisée grâce à la présence de PA cristallin. La partie cristalline du PA est en effet responsable d'une tenue thermomécanique et une résistance à certains solvants améliorées. Les mélanges PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k contenant au moins 30 % de PA correspondent à cet égard à un optimum. Ces mélanges ont en effet une morphologie lamellaire interconnectée très dense et donc robuste.

Chapitre 5

Matériaux nanostructurés PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA/PA

5.1 Introduction

L'étude des mélanges PMMA/PA synthétisés par extrusion réactive a permis de mettre en évidence les paramètres contrôlant la formation de copolymère greffé et la stabilité des mélanges obtenus. La taille des greffons et la composition des chaînes de PMMA fonctionnalisés sont des paramètres clés afin de former des alliages nanostructurés stables. La formation d'alliages nanostructurés est limitée aux mélanges contenant du polyamide-6 de faible masse molaire (2500 g/mol). Une augmentation de la taille des chaînes de PA affecte en effet la cinétique de formation du copolymère et le renouvellement de l'interface pour la poursuite de la réaction (développé dans les articles 2 et 3 et à la section 1.2). L'utilisation de chaînes de PA courtes (de l'ordre de la limite entre enchevêtrements estimée, à 2000 g/mol pour PA-6 [96]) limite cependant les possibilités de renforcement de ces matériaux.

On peut proposer différentes alternatives afin d'incorporer des chaînes greffées plus longues dans les mélanges de polymères nanostructurés. Hu et al. ont par exemple réalisé des mélanges de polypropylène (PP) et de polyamide-6 (PA-6) en extrudeuse par polymérisation *in-situ* du PA-6 en utilisant comme amorceur des sites réactifs sur les chaînes de PP [133]. Les auteurs estiment la masse molaire moyenne des chaînes de PA-6 greffées à environ 8000 g/mol.

Dans cette étude, nous proposons de réaliser des mélanges, non pas avec du PMMA fonctionnalisé, mais avec un copolymère à bloc, composé de deux blocs de PMMA portant des unités réactives et d'un bloc central incompatible. Si ce copolymère à bloc est organisé dans les conditions d'extrusion, le mélangeage et par conséquent la réaction de greffage, devraient être affectés. On peut également sup-

poser que le bloc central non fonctionnalisé pourrait faciliter l'expulsion des copolymères greffés de l'interface, même si les chaînes de PA sont longues et enchevêtrées.

Les copolymères contenant plusieurs types de blocs, typiquement de type ABC, présentent l'avantage de stabiliser une grande variété de morphologies et de pouvoir dans certains cas accommoder facilement les diblocs résiduels de types AB [1, 134]. Certaines morphologies sont par ailleurs très intéressantes pour renforcer les matériaux polymères [1]. On peut citer le renforcement du polyamide-12 ou de matrices therm durcissables par un tribloc polystyrène-b-polybutadiène-b-poly(méthacrylate de méthyle) (noté SBM) [135–137]. Koulic et al. ont par exemple réalisé des mélanges contenant 80 % en masse de PA-12 ($M_n \approx 20\,000$ g/mol) et un copolymère polystyrène-b-polyisoprène (PS-b-PI) terminé anhydride ($M_n \approx 40\,000$ g/mol) [138, 139]. Bien que des analyses quantitatives ne soient pas fournies, la taille des dispersions obtenues correspond à la réaction d'une fraction élevée de copolymère à bloc. Selon la composition du copolymère à bloc, des vésicules ou des domaines structurés en "concombre" (inclusions de copolymères PS-b-PI n'ayant pas réagi séparés du PA par une enveloppe de PI, domaines de l'ordre d'une centaine de nanomètres de diamètre) sont dispersées dans le PA-12.

Des études expérimentales mettent en évidence la plus grande efficacité des copolymères triblocs type ABC ou des copolymères à blocs AC, présentant un gradient de composition, comme agents de compatibilisation par rapport aux diblocs AC correspondants [140–142]. Des études théoriques suggèrent également que l'utilisation de triblocs dans des mélanges avec des homopolymères permet d'étendre la plage de stabilité des micro-émulsions de polymères [93].

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à des mélanges de polyamide (masse molaire moyenne comprise entre 2500 et 15 000 g/mol) et d'un copolymère à bloc composé d'un bloc poly(acrylate de butyle) (PBA) entouré de blocs PMMA fonctionnalisés (noté MBM). Les copolymères formés dans ces mélanges sont schématiquement représentés à la figure 5.1. L'introduction de segments PA permet d'associer des chaînes de 3 natures différentes, les copolymères formés se rapprochent ainsi des triblocs ABC. On peut remarquer que pour des greffons longs et peu nombreux, la structure du copolymère attendu est analogue à celle d'un pentablocs. Ces systèmes pourraient donc constituer une alternative à la synthèse de copolymères complexes. Les mélanges obtenus devraient avoir des morphologies originales. Ceci ouvre également des perspectives intéressantes pour les propriétés des alliages ainsi synthétisés.

Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sous la forme d'un projet d'article dans la section suivante.

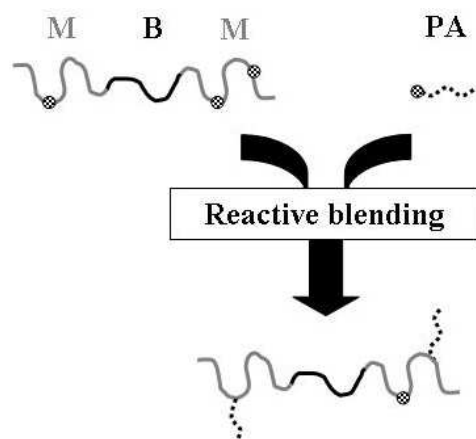


FIG. 5.1 – *Représentation schématique de la formation de copolymère à partir de tribloc MBM réactif et de PA mono-aminé*

5.2 Article

Nanostructured materials obtained by reactive blending of a polymethylmethacrylate-b-polybutylacrylate-b-polydimethylsiloxane triblock copolymer and polyamide-6

ABSTRACT : Stable nanostructured blends of a polymethylmethacrylate-b-polybutylacrylate-b-polydimethylsiloxane triblock copolymer and polyamide-6 have been obtained by reactive blending. PMMA end-blocks bear some anhydride groups, strongly reactive toward amino end-groups of polyamide-6. When the average molecular weight of polyamide-6 is varied from 2500 g/mol to 15000 g/mol, the size of the dispersion is hardly affected. This unique and unexpected behavior is attributed to the organization of the triblock copolymer under blending conditions, which affects mixing and most probably the graft copolymer formation. The resulting materials exhibit interesting properties and morphologies. It seems that some of them adopt a swollen interconnected lamellar-like morphology.

Introduction

Block copolymers are successfully used to reinforce thermosets and thermoplastics.¹ Optimum properties of the resulting blends are strongly related to the morphology. Control of the dispersion of block copolymers is thus a key parameter. In this respect, triblock copolymers are very attractive. Neat triblock copolymers and their blends indeed exhibit a broad range of morphology which can present high interest for the properties of the materials.¹ For instance, thermosets containing polystyrene-b-polybutadiene-b-polydimethylsiloxane triblock copolymer with interesting mor-

phologies and properties can be achieved.² Koulic et al. recently proposed the formation by reactive blending of a triblock copolymer forming vesicles in polyamide, using as starting material, a polystyrene-*b*-polyisoprene block copolymer end-capped with an anhydride group strongly reactive toward the amino-end group of polyamide.^{3,4} In addition, theoretical studies suggest that the window of stability of polymeric micro-emulsion is broader in blends of ABC triblock copolymers and A/C homopolymers than in corresponding blends of AC diblock copolymers and A/C homopolymers.^{5,6} The stabilization of polymeric micro-emulsions is a challenge since an interesting synergy of the properties of the components is expected in that case.^{5,7}

In this study, we investigate blends of a triblock copolymer (ABA type) with reactive end-blocks and an end-functionalized polymer. During melt-mixing, complex graft copolymers are expected as schematically shown in figure 5.2. As they combine three incompatible components, they are quite similar to ABC type copolymer. In the case of long grafted chains, such graft copolymers might even be viewed as an alternative to linear pentablock copolymers. We focus here on the formation of stable nanostructured blends, thus transparent, presenting potentially interesting properties.

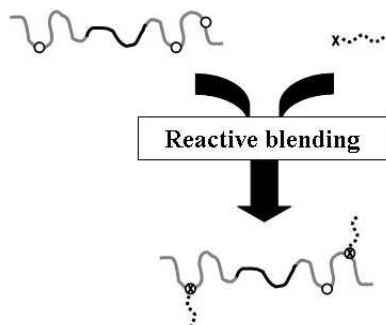


FIG. 5.2 – *Formation of graft copolymer by reactive blending of a ABA type triblock copolymer, functionalized on A end-blocks and an end-functionalized polymer*

Recent developments in reactive blending, namely melt-mixing of immiscible polymers bearing mutually reactive groups, have provided tools for the synthesis of nanostructured blends.^{7–12} High fraction of copolymer must be formed during blending. Grafting efficiency is enhanced by a fast coupling reaction and short polymer chains (especially below their entanglement limit).^{7,9,10,13,14} The grafting reaction not only needs to be efficient, the interface also has to remain accessible to ungrafted chains for further grafting. Copolymers can leave the interface spontaneously providing they are short enough and interdiffusion of the graft copolymer far from the interface is possible.^{8–10,15,16} In a previous study, reactive blends of PMMA containing anhydride groups and mono-aminated polyamide-6 were studied.^{8,14} Rather stable nanostructured blends were achieved for blends containing short polyamide-6 chains

(2500 g/mol, entanglement limit estimated at 2000 g/mol¹⁷) while blending with longer polyamide-6 chains (15 000 g/mol) result in coarser and unstable dispersions.^{8,14}

Here, we describe melt-mixing of polyamide-6 with a polymethylmethacrylate-*b*-polybutylacrylate-*b*-polymethylmethacrylate (MBM) copolymer, containing anhydride groups on PMMA end-blocks. As the rheological behavior of the ordered MBM copolymer is quite different from the one of disordered structures, the melt-mixing with polyamide-6 and the grafting reaction should be affected. Therefore, unique blends features are expected. We focus here on the morphological characteristics of resulting blends, especially in case of polyamide chains long enough to be entangled. We observed that nanostructured blends, with original morphologies, can be achieved even for the long polyamide chains. Some properties of the blends are then described with respect to the composition of the blend and the graft length.

Experimental section

Materials. The polymethylmethacrylate-*b*-polybutylacrylate-*b*-polymethylmethacrylate block copolymer (PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA) is designated hereafter by MBM. The PMMA end-blocks contain some methacrylic acid groups and some dimethylglutaric anhydride (six-member cyclic units) units along the backbone. For the sake of comparison, blends were also prepared with a functionalized PMMA, designated by f-PMMA. Their characteristics are listed in table 5.1. Blends were prepared with two mono-aminated polyamide-6 (designated hereafter by PA) of different average molecular weights and a polyamide-6 terminated with alkyl groups (PA-nf). Their characteristics are listed in table 5.2. All polymers were provided by Arkema.

TAB. 5.1 – Characteristics of MBM and f-PMMA

Polymer	Mn ^a (g/mol)	PDI ^a	% mol BA ^b	% mol MMA ^c	% mol MAA ^c	% mol anhydride ^c
MBM	70 000	2.1	34	58	6	2
f-PMMA	45 000	2.1	0	95.4	0.2	4.4

^adetermined by SEC in THF (universal calibration), PDI = polydispersity index

^bdetermined by ¹H NMR in CDCl₃

^cdetermined by FTIR in chloroform

Blends preparation. MBM was blended with 20 to 50 wt % of PA using a 3 g capacity co-rotating twin-screw micro-extruder (DACA Instrument). A feedback channel permits cyclic extrusion of the melt and is used to fix blending time. The two polymers were heated at 80°C under reduced pressure overnight prior to blending. They were introduced simultaneously at 250°C and blended at 200 rpm under N₂ at-

TAB. 5.2 – Characteristics of PA

PA	Mn ^a (g/mol)	% NH ₂ end group ^a	% CH ₃ end group ^a	% COOH end group ^a	Tm ^b (°C)	Xc ^b
PA-nf	2400	0	92.5	7.5	215	35
PA-2.5k	2550	47	41	12	218	35
PA-15k	17500	43	0	57	222	32

^adetermined by ¹H NMR in CDCl₃ in presence of trifluoroacetic anhydride

^bmeasured by DSC

mosphere for 6 minutes. Under such blending conditions, two reactions could occur in addition to the grafting reaction (anhydride/amine). First, the remaining acid groups on functionalized PMMA blocks can react with neighboring groups either acid or ester, which provides additional anhydride groups¹⁸. The extent of this reaction was determined by extruding MBM alone under same blending conditions. After this treatment MBM contains 2.5 mol% of anhydride units. Second, the remaining acid groups could react directly with amino groups however this reaction is very slow compared to the reaction between anhydride and amino groups.¹³ Therefore, grafting via amide bonds will thus be neglected with respect to grafting via imide bonds.

Blend characterization. The homogeneity in composition of the blends was checked by SEC in benzyl alcohol for MBM/PA-2.5k blends and by ¹H NMR in CDCl₃ in the presence of trifluoroacetic anhydride for MBM/PA-15k blends. Samples were taken along the extrudates and compared to each other. SEC experiments were performed on a GPCV2000 Waters apparatus (1ml/min) using a refractive index detector.

The phase morphology of the blends at the end of the blending process or after 1 hour of annealing (235°C under reduced pressure, followed by a slow cooling at 1°C/min till room temperature) was observed by Transmission Electron Microscopy on a ZEISS electron microscope operated at 100 kV. Ultrathin sections were microtomed from the extrudates (perpendicular to the original flow direction) at room temperature for MBM/PA-2.5k blends and at -60°C for MBM/PA-15k blends with a diamond knife and collected on gold grids. Grids are deposited on the surface of a 2 wt% aqueous phosphotungstic acid solution in presence of 2 wt% of benzyl alcohol (2 min at 60°C).¹⁹ PA appears in black, PMMA in grey and PBA in white on TEM micrographs. Note that benzyl alcohol was not added to stain the f-PMMA/PA blend (30 min at 60°C).

The evolution of the storage modulus as a function of temperature was measured by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) using a TA Instrument DMA 2980 appa-

ratus. Rectangular specimens (sections either 5x1.5 or 2.5x1.5 mm) melt-pressed at 240°C were tested with a 2-point bending clamp (length = 5 mm, amplitude = 20 μm , 1 Hz, 2°C/min).

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed on a TA Instrument DSC Q1000 apparatus to study crystallization of polyamide in the blends at the end of the blending process. Samples were heated from room temperature to 240°C at a rate of 5°C/min. The degree of crystallinity, noted X_c , was determined ($\pm 5\%$) taking for reference the enthalpy of melting of a PA6 100% crystallized in the phase.²⁰

Solubility of the blends in a good solvent for MBM was studied by immersing a piece of extrudate in chloroform, a non solvent for PA, for at least 72 hours at room temperature.

Results and discussion

A TEM micrograph representative of the morphology of MBM after annealing is displayed in figure 5.3. PBA appears in white while PMMA appears in gray. MBM self-assembles in a lamellar phase. The temperature of the order/disorder transition of MBM has been roughly estimated at 500°C using predictions established for symmetric ABA type triblock copolymers.²¹ Under blending conditions (250°C), MBM is still ordered which should influence mixing with PA. We thus checked whether blending conditions are appropriate to prepare blends homogeneous in composition. The composition of MBM/PA blends is checked on different parts of the extrudates by SEC or NMR. We deduce from these experiments that the blends obtained are homogeneous in composition. A decrease of blending temperature to 225°C or of the screw speed to 60 rpm leads to heterogeneous blends. Note that in most investigated blends, amino groups are the limiting reacting species (table 5.3).

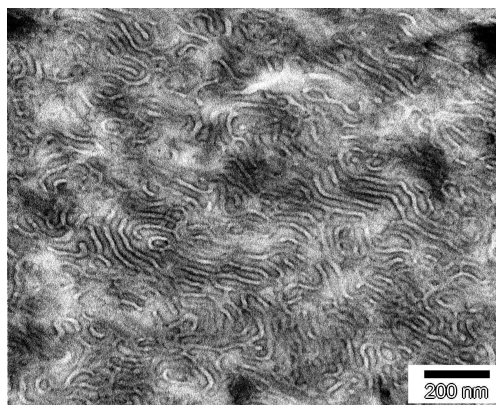


FIG. 5.3 – TEM image representative of the bulk morphology of MBM after annealing. PMMA is slightly stained and appears in grey

Tab. 5.3 – Characteristics of the blends

Blend	amine/anhydride ratio	Xc ^a	Solvent resistance ^b
MBM/PA-2.5k 80/20	0.7	20	b
MBM/PA-2.5k 70/30	1.2	20	b
MBM/PA-15k 80/20	0.1	24	2.4
MBM/PA-15k 70/30	0.2	25	2.0
MBM/PA-15k 50/50	0.5	29	1.2

^adetermined by DSC

^baspect of the sample after 72 h in chloroform at room temperature (b, the extrudate breaks, numerical values correspond to the ratio of the sections after and before swelling)

Short PA grafts. As nanostructured blends of PMMA and polyamide-6 were previously obtained providing that PA chains were short enough,¹⁴ MBM is first blended with 20 and 30 wt% of PA-2.5k. A MBM/PA-nf non reactive blend is also prepared. The non reactive blend is white while those of MBM/PA-2.5k are transparent which is an evidence of the efficiency of the grafting reaction (data not shown). A TEM micrograph representative of the morphology of the 80/20 MBM/PA-2.5k blend at the end of the blending process is displayed in figure 5.4a. In MBM/PA systems, TEM micrographs are quite complex, PBA indeed appears in white, PMMA in grey and PA in black or dark grey depending on the staining efficiency. A homogeneous nanostructured blend is achieved. Most of PA-2.5k chains seem to have reacted as revealed qualitatively by SEC analysis. Almost no signal for free PA chains can indeed be observed on the chromatogram of the blend, displayed in figure 5.5.

In order to investigate the stability of the blend, the blend is annealed above PA melting point, i.e. at 235°C under reduced pressure for one hour (figure 5.4b). The blend is stable and PA nodules (about 20 nm estimated average diameter), dispersed in MBM, appear more clearly (figure 5.4b). Note that flat domains of PBA persist. Slow diffusion in ordered structure^{22,23} may slow down possible reorganization of the blend. Blends are hence robust in case of further processing.

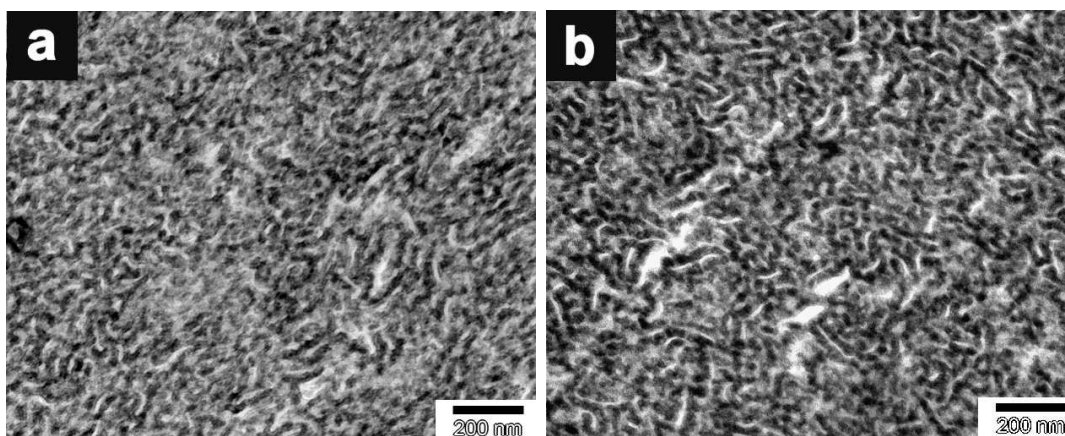


FIG. 5.4 – TEM image representative of the morphology of MBM/PA-2.5k 80/20 at the end of the blending process (a) and after 1 h of annealing at 235°C under reduced pressure (b)

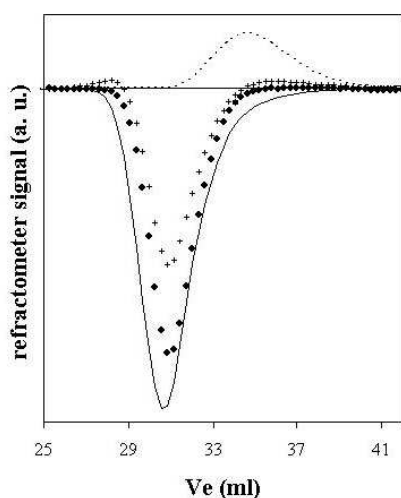


FIG. 5.5 – Chromatogram of MBM (line), PA-2.5k (signal normalized to 20 %, dash line), MBM/PA-2.5k 80/20 blend (●) and MBM/PA-2.5k 70/30 blend (+) at the end of blending process.

Increasing the graft length. The length of PA chains in the blends is then increased from 2500 to 15000 g/mol. The morphologies of the blends of MBM and 30 wt% of PA-2.5k or PA-15k after 1 hour annealing are displayed in figure 5.6.

Nanostructured blends are achieved in both cases. In the 70/30 MBM/PA-2.5k blend, most of the PA chains seem to have reacted (SEC analysis, figure 5.5). Note that SEC analysis do not provide useful informations on grafting yields for MBM/PA-15k blends since MBM and PA-15k signals strongly overlap. The 70/30 MBM/PA-2.5k blend presents domains exhibiting characteristic sizes of about 20 nm and seems to be organized in an interconnected, possibly lamellar-like, morphology

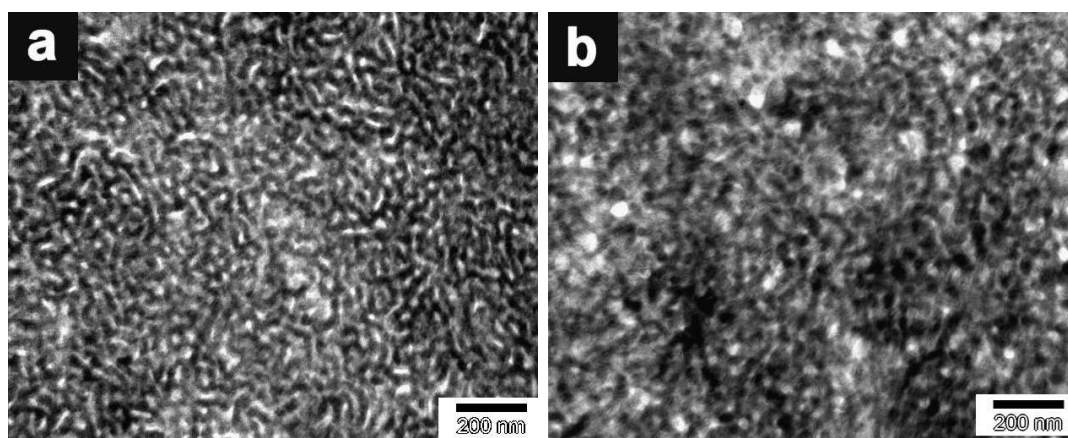


FIG. 5.6 – TEM image representative of the morphology of MBM/PA 70/30 containing PA-2.5k (a) or PA-15k (b) after 1 h of annealing at 235°C under reduced pressure

(figure 5.6a). The 70/30 MBM/PA-15k blend (figure 5.6b) is quite homogeneous and transparent but domains are not as fine as in the MBM/PA-2.5k blend. Nodules of PBA or MBM of about 50 nm average diameter can be observed (figure 5.6b). When a blend of *f*-PMMA (without the PBA block) and PA-15k of the same composition is prepared (similar blending conditions), a white extrudate is obtained. A TEM image corresponding to the morphology of the 70/30 *f*-PMMA/PA-15k blend at the end of the blending process is displayed in figure 5.7. A coarse dispersion of PA-15k in *f*-PMMA is observed. The presence of the PBA block on MBM thus affects reactive blending.

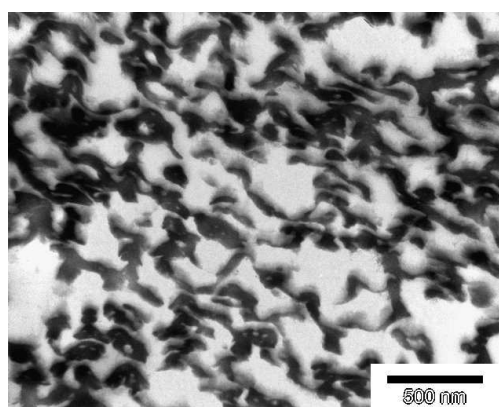


FIG. 5.7 – TEM image representative of the morphology of the 70/30 *f*-PMMA/PA-15k blend at the end of the blending process

The amount of PA in the blend is then varied from 20 to 50 wt %. TEM images of annealed 80/20 and 50/50 MBM/PA-15k blends are displayed in figure 5.8. Homogeneous nanostructured blends are obtained. The morphology obviously depends

on the composition of the blend. PA seems to be dispersed in nodules (average diameter close to 20 nm) in the 80/20 blend (figure 5.8a). Increasing the fraction of PA in the blend leads to a tendency for PA continuity (50/50 MBM/PA-15k, figure 5.8b).

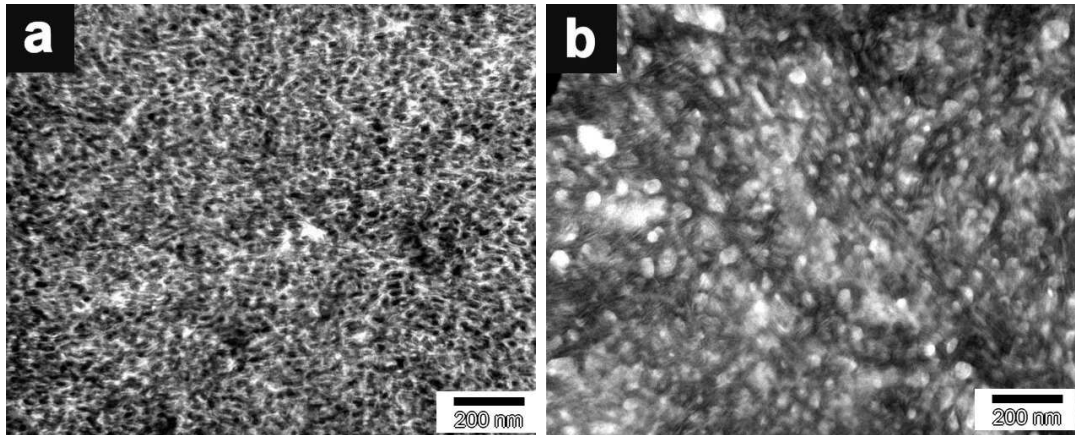


FIG. 5.8 – TEM image representative of the morphology of MBM/PA-15k containing 20 (a) or 50 (b) wt% of PA-15k after 1 h of annealing at 235°C under reduced pressure

Theoretical and experimental studies on reactive blending with functionalized homopolymers or random copolymers reveal that the length of the chains strongly affects the grafting reaction rate.^{9,15,24} The entropic penalty associated with the localization of polymer brushes at the interface indeed increases with chains length.²⁴ Pull-out of copolymers from the interface also depends on the length of the grafted chains.^{9,15} We propose here some possible mechanisms responsible for the formation of nanostructured blends in MBM/PA-15k blends. In addition to the preferential segregation of chain-ends toward the interface in immiscible blends,²⁵ functionalized PMMA blocks containing acid and anhydride groups should have more affinity with PA rather than PBA with PA. The interaction parameters (χ) between components of the blends (note that anhydride groups on M blocks were neglected) were calculated using Hildebrand solubility parameters.²⁶ In this respect, the χ parameter for M and B, M and PA, B and PA at 250°C are estimated at 0.050, 0.005 and 0.022, respectively. The force of segregation is indeed higher in case of PBA and PA than in case of PMMA and PA. As a result, the graft copolymer formation should be facilitated by the distribution of reactive units on the end-blocks. In addition, ordered polymers are more viscous than homopolymers, which should lead to the formation of smaller domains of dispersed phase,²⁷ hence providing more interface for the reaction (at least when PA-15k is the minor component). We also propose

that the pull-out of graft copolymers may be facilitated by the entanglements of the PBA part of the grafted chains with the MBM phase. As a result the residence time of grafted chains at the interface should be shorter which allow further grafting of new chains. Those assumptions suggest that the organization of the block copolymer under blending conditions and the position of reactive units on PMMA end-blocks are key parameters to achieve those nanostructured blends.

Properties of the blends. Stable nanostructured blends should exhibit interesting properties compared to neat MBM, resulting from the self-assembly of MBM/PA blends. The temperature dependence of the storage modulus of neat MBM and either MBM/PA-2.5k or MBM/PA-15k blends are displayed in figures 5.9a and 5.9b, respectively.

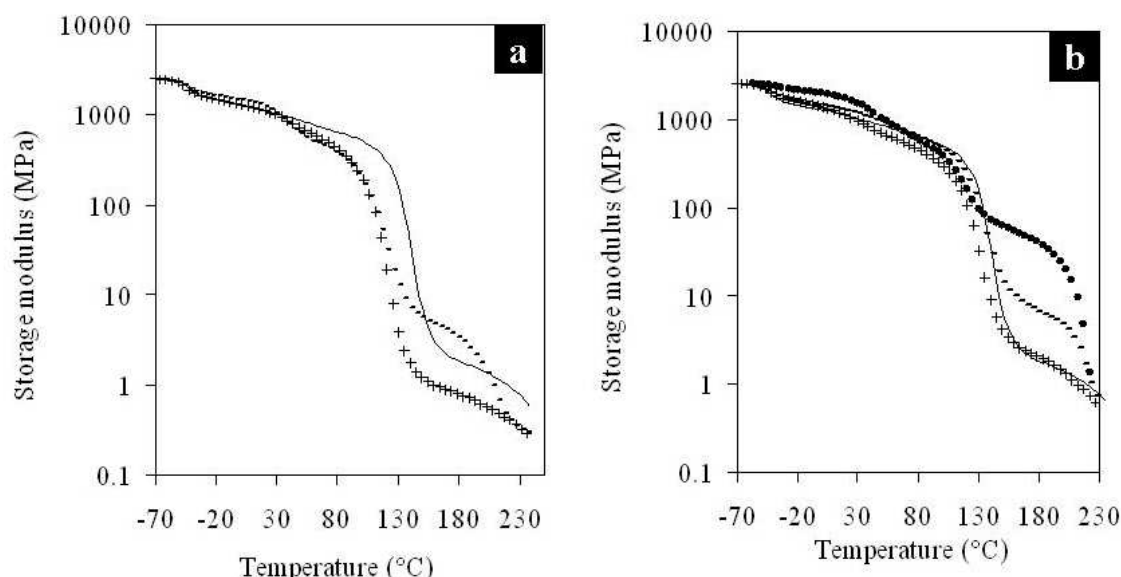


FIG. 5.9 – (a) Temperature dependence of the storage modulus of neat MBM (full line), MBM/PA-2.5k 80/20 (+) and MBM/PA-2.5k 70/30 (-). (b) Temperature dependence of the storage modulus of MBM (full line), MBM/PA-15k 80/20 (+), MBM/PA-15k 70/30 (-) and MBM/PA-15k 50/50 (●).

The storage modulus of neat MBM drops step by step as it undergoes glass transitions of PBA at -40°C and PMMA at 130°C . Neat molten MBM finally exhibits a plateau of modulus resulting from the formation of bridges linking separate interfaces.²⁸ ABA types triblock copolymers can indeed adopt two different conformations, bridges or loops as schematically presented in figure 5.10. The fraction of bridges compared to loops is predicted to be about 40 % for symmetric ABA triblock

copolymers organized in lamellar morphologies.²¹

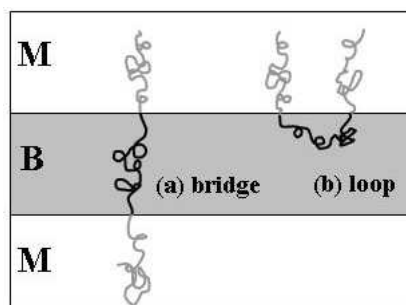


FIG. 5.10 – (a) *bridge* or (b) *loop* chain conformations of symmetric MBM triblock copolymers in a lamellar morphology

In reactive MBM/PA blends, the glass transition of every component is observed, which is characteristic of the phase segregation. At room temperature, blends have a modulus close to the one of pure MBM, except the 50/50 MBM/PA-15k blend, which is much more rigid than neat MBM and other blends (figure 5.9b). The storage modulus then drops, at about 40°C, due to the amorphous part of PA. The decrease is as pronounced as the fraction of PA in the blend is high and occurs earlier in blends containing PA-2.5k since the chain mobility is higher. The glass transition of the methacrylic part of MBM is strongly influenced by the length of grafted PA chains. Higher mobility of short amorphous PA chains and possibly higher content of imide groups²⁹ could explain the lower glass transition in MBM/PA-2.5k blends (about 100°C) compared to MBM/PA-15k blends (ranging from 112 to 120°C). Blends finally exhibit a modulus plateau, above all glass transitions, attributed either to the organization of the triblock copolymer (figure 5.9a, 80/20 MBM/PA-2.5k) or to the connectivity of PA crystalline domains. The connectivity of PA domains is attested by the flow of the material at a temperature close to the melting point of PA (figures 5.9a and 5.9b, all blends except 80/20 MBM/PA-2.5k). The nature of this plateau and the corresponding modulus is related to the extent of connectivity of PA domains and to the degree of crystallinity of PA in the blends, listed in table 5.3. The degree of crystallinity of PA-2.5k and PA-15k in the blends is smaller than in neat PA (table 5.2) and increases with the content of PA in the blend and most probably as the PA phase tends to be continuous (table 5.3). The connectivity of PA domains can arise from molecular bridges between PA domains due to multigraft copolymers formation (figure 5.11a) and co-continuity of phases (figure 5.11b).^{7,8}

The connectivity of PA domains in MBM/PA blends can be further evidenced by the behavior of these materials when immersed in a good solvent for MBM, namely chloroform (non solvent for PA). As expected, none of the blends is soluble

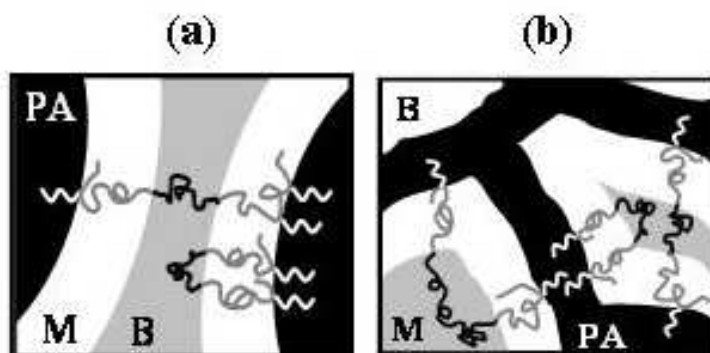


FIG. 5.11 – Schematic representation of PA domains connectivity thanks to (a) molecular bridges and (b) co-continuity in MBM/PA blends

(table 5.3) and the resistance to solvent varies with respect to the length of PA chains and the composition of the blend. MBM/PA-2.5k extrudates swell and break while MBM/PA-15k materials keep their shape and swells. Swelling decreases as the fraction of PA-15k in the blend increases (table 5.3). Further studies are however necessary to clearly access the morphologies observed in the different blends and thus mechanisms governing PA domains connectivity (figure 5.11).

Conclusion

Stable nanostructured blends of polyamide-6 and a polymethylmethacrylate-b-polybutylacrylate-b-polymethylmethacrylate triblock copolymer have been achieved by reactive blending. Both PMMA end blocks contain some reactive units strongly reactive towards the amino-end groups of PA. Increasing the length of PA chains does not affect strongly the length scale of the dispersion but influences the self-assembly and the properties of the blends, such as mechanical behavior at high temperature and solvent resistance. Complex morphologies are obtained as a result of the segregation between each component in the blend. We propose that graft copolymer formation is enhanced by the organization of the block copolymer under blending conditions and the location of reactive groups on the end-blocks.

References

- (1) Ruzette, A. V.; Leibler, L. *Nature Mater* **2005**, *4*, 19.
- (2) Girard-Reydet, E.; Pascault, J.; P.; Bonnet, A.; Court, F.; Leibler, L. *Macromol Symp* **2003**, *198*, 309.
- (3) Koulic, C.; Yin, Z.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Angew Chem Int Ed* **2002**, *41*, 2154.
- (4) Koulic, C.; Jerome, R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3459.
- (5) Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. *Eur Phys J B* **1998**, *1*, 71.

-
- (6) Dotera, T. *Phys Rev Lett* **2002**, 89, 205502.
- (7) Pernot, H. ; Baumert, M. ; Court, F. ; Leibler, L. *Nature Mater* **2002**, 1, 54.
- (8) Freluche, M. ; Iliopoulos, I. ; Flat, J. J. ; Ruzette, A. V. ; Leibler, L. *Polymer* **2005**, 46, 6554.
- (9) Yin, C. ; Koulic, C. ; Pagnouille, C. ; Jerome, R. *Macromolecules* **2001**, 34, 5132.
- (10) Steurer, A. ; Hellmann, G. P. *Polym Adv Technol* **1998**, 9, 297.
- (11) Orr, C. A. ; Adedeji, A. ; Hirao, A. ; Bates, F. S. ; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1997**, 30, 1243.
- (12) Charoensirisomboon, P. ; Inoue, T. ; Weber, M. *Polymer* **2000**, 41, 6907.
- (13) Orr, C. A. ; Cernohous, J. J. ; Guegan, P. ; Hirao, A. ; Jeon, H. K. ; Macosko, C. W. *Polymer* **2001**, 42, 8171.
- (14) Freluche, M. ; Iliopoulos, I. ; Flat, J. J. ; Leibler, L. in preparation.
- (15) Yin, C. ; Pagnouille, C. ; Jerome, R. *Langmuir* **2003**, 19, 453.
- (16) Jiao, J. ; Kramer, E. J. ; De Vos, S. ; Möller, M. ; Koning, C. *Macromolecules* **1999**, 32, 6261.
- (17) Fetters, L. J. ; Lohse, D. J. ; Richter, D. ; Witten, T. A. ; Zirkel, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 4639.
- (18) Freluche, M. ; Iliopoulos, I. ; Millequant, M. ; Flat, J. J. ; Leibler, L. in preparation.
- (19) Martinez-Salazar, J. ; Cannon, C. G. *J Mat Sci Lett* **1984**, 3, 693.
- (20) Liberti, F. N. ; Wunderlich, B. J. *J Polym Sci PtA-2* **1968**, 6, 833.
- (21) Matsen, M. W. ; Thompson, R. B. *J Chem Phys* **1999**, 111, 7139.
- (22) Barrat, J. L. ; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **1991**, 24, 6378.
- (23) Lodge, T. P. ; Dalvi, M. C. *Phys Rev Letters* **1995**, 75, 657.
- (24) O'Shaughnessy, B. ; Sawhney, U. *Macromolecules* **1996**, 29, 7230.
- (25) Helfand, E. ; Tagami, Y. *J Chem Phys* **1972**, 56, 3592.
- (26) Van Krevelen D. ; W. *Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure 2nd edition*. Elsevier, **1976**, 241.
- (27) Koning, C. ; Van Duin, M. ; Pagnouille, C. ; Jerome, R. *Prog Polym Sci* **1998**, 23, 707.
- (28) Riise, B. L. ; Fredrickson, G. H. ; Larson, R. G. ; Pearson, D. S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7653.
- (29) Vermeesch, I. ; Groeninckx, G. *J Appl Polym Sci* **1994**, 53, 1365.

Résumé des principales conclusions du chapitre 5

Des mélanges de polymères MBM/PA-6 nanostructurés et stables ont été obtenus par extrusion réactive. La variation de la masse molaire moyenne des chaînes de PA-6 de 2500 à 15000 g/mol n'affecte que très légèrement la taille caractéristique de la morphologie (20 à 50 nm en moyenne). Des morphologies complexes sont observées par TEM. Le marquage de ces systèmes reste un point important à optimiser afin d'identifier clairement les morphologies observées.

La formation de mélanges nanostructurés quelle que soit la taille des chaînes de PA-6 employées dans les mélanges est attribuée à la position des groupes réactifs sur les blocs terminaux et à l'organisation de MBM dans les conditions d'extrusion. Afin de vérifier ces hypothèses, il serait intéressant de réaliser des extrusions avec un dibloc MB ou un tribloc fonctionnalisé sur le bloc central. Les paramètres d'interaction entre les espèces du mélange sont par ailleurs favorables à la ségrégation des blocs MMA vers l'interface avec le PA-6.

Les propriétés des mélanges MBM/PA-6 peuvent être corrélées à la cristallinité du polyamide-6 dans les mélanges et à la connectivité des domaines de PA-6, soit par des ponts moléculaires, soit par stabilisation de phases co-continues dont l'une de PA-6. Une amélioration remarquable des propriétés thermomécaniques et de résistance aux solvants est observée dans les mélanges à base de PA-6 de masse molaire moyenne 15 000 g/mol. Ceci combiné à la finesse des morphologies observées ouvre des perspectives très prometteuses pour cette nouvelle famille matériaux à base de copolymères à blocs greffés.

Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration de matériaux polymères nanostructurés par extrusion réactive. Nous nous sommes intéressés à la formation de tels matériaux à base de PMMA et de polyamide-6 (PA-6). L'extrusion réactive est couramment employée pour obtenir des mélanges stables de polymères immiscibles. Les polymères employés doivent porter des groupes mutuellement réactifs, un copolymère est ainsi formé à l'interface lors du mélangeage. Afin de stabiliser des dispersions nanométriques, une quantité de copolymère élevée doit être formée *in-situ* et les homopolymères résiduels doivent pouvoir s'incorporer dans les micro-domaines formés par le copolymère. Une des conditions pour atteindre cet objectif est d'avoir une réaction rapide à l'interface entre chaînes fonctionnalisées. A cet égard, la réaction entre fonctions amine et anhydride est couramment employée. Les chaînes de polyamide-6 sont mono-aminées. Afin de former des groupes anhydride sur les chaînes de PMMA, un PMMA contenant des groupes acide aléatoirement distribués sur les chaînes est employé (copolymère MMA/MAA). Lorsque le copolymère est chauffé (au delà de 180°C), des groupes anhydride glutarique sont formés par condensation entre un groupe acide et le groupe voisin, acide ou ester, sur la chaîne.

Cette étude est ensuite étendue à des mélanges contenant un copolymère à bloc PMMA-b-PBA-b-PMMA, noté MBM, dont les blocs PMMA sont très similaires aux PMMA réactifs décrits précédemment.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation des caractéristiques des chaînes de PMMA et de PA-6 afin de former une quantité élevée de copolymère *in-situ*. Dans un premier temps, la formation des groupes anhydride par traitement thermique a été étudiée afin de disposer de PMMA réactifs de différentes compositions (fractions molaires en groupes acide et anhydride comprises entre 0 et 10 %).

Des morphologies fines (tailles caractéristiques inférieures à la centaine de nanomètres) sont observées à condition que le PA-6 soit de faible masse molaire (2500 g/mol). Une augmentation de la taille des chaînes de PA-6 (15 000 g/mol) dans les mélanges conduit à des échantillons opaques présentant une morphologie plus

grossière et instable. Dans les mélanges PMMA/PA-6 à base de PA-6 de faible masse molaire, la quantité de copolymère formé et sa composition ont été déterminées en combinant l'extraction sélective des chaînes libres de PMMA et la chromatographie d'exclusion stérique dans l'alcool benzylique. La quantité de copolymère formé augmente avec la teneur en polyamide-6 dans le mélange et avec la fraction de groupes anhydride sur les chaînes de PMMA fonctionnalisés acide. La formation de copolymère à l'interface PMMA/PA-6 est contrôlée par l'équilibre entre la réactivité des chaînes de PMMA et les interactions réversibles attractives possibles entre le PA-6 et les groupes acide résiduels des chaînes de PMMA (interactions électrostatiques, liaisons Hydrogènes). Nos résultats suggèrent, de plus, qu'un copolymère incompatible avec les homopolymères résiduels aura tendance à s'accumuler au voisinage de l'interface et à limiter la poursuite de la réaction, en empêchant l'accès des chaînes libres à l'interface.

Le recuit, au dessus du point de fusion du polyamide, permet d'observer l'évolution de la morphologie des mélanges sans l'influence du cisaillement. Dans certains mélanges de PMMA et de PA-6 de faible masse molaire, une phase lamellaire interconnectée gonflée par les homopolymères résiduels est observée. La stabilité de cette phase est cependant limitée à une plage de composition de PMMA fonctionnel assez réduite. Dans la majorité des cas, les homopolymères résiduels sont mal incorporés aux micro-domaines de copolymères, suite à la stabilisation d'une interface concave ou à une densité de greffons PA-6 sur les chaînes de PMMA trop élevée, ce qui gêne l'incorporation des homopolymères de PA-6 et de PMMA dans les micro-domaines.

Malgré le confinement imposé par la nanostructuration, le polyamide-6 cristallise. Les taux de cristallinité du PA-6 dans les mélanges sont relativement proches, bien qu'inférieurs, de celui mesuré pour le PA-6 pur. La cristallisation du PA-6 dans les mélanges peut également être corrélée à la morphologie des mélanges. La possibilité de former des ponts moléculaires entre les domaines de PA-6 cristallin grâce aux copolymères greffés, éventuellement combinée à la stabilisation d'une phase interconnectée, permet d'obtenir des propriétés intéressantes pour ces matériaux. Certains matériaux présentent en particulier une résistance aux solvants et une tenue thermomécanique améliorées par rapport au PMMA massif.

Le dernier volet de cette étude porte sur les matériaux obtenus par extrusion réactive du copolymère à bloc MBM (blocs terminaux fonctionnalisés) et de polyamide-6. Des mélanges nanostructurés sont obtenus, quelle que soit la taille des chaînes de PA-6 employées (2500 à 15000 g/mol). Ce résultat est attribué à la position des groupes réactifs sur les blocs terminaux de PMMA (ségrégation

préférentielle du bloc PMMA vers le PA-6) et à l'organisation du copolymère à bloc dans les conditions d'extrusion. Selon la composition du mélange et la taille des chaînes de PA-6, différentes morphologies sont observées et il semblerait qu'il soit possible de stabiliser des phases interconnectées. Notons, par ailleurs, que les mélanges obtenus sont stables au cours du recuit (en comparaison aux mélanges PMMA/PA-6), ce qui présente des avantages pour les étapes de mise en forme ultérieures. La tenue thermomécanique de ces matériaux et leur résistance à certains solvants ont également été testées. Les matériaux contenant du PA-6 enchevêtré ($M_n=15\ 000\text{ g/mol}$) présentent des propriétés optimales et très prometteuses.

Pour conclure, cette étude a permis de déterminer les conditions d'obtention de matériaux nanostructurés PMMA/PA-6 aux propriétés améliorées. Toutefois, la plage de stabilité de ces matériaux est réduite. Il serait intéressant de réaliser des mélanges avec des chaînes de PMMA présentant une répartition non-homogène mais contrôlée des sites réactifs (par exemple de façon à disposer d'un long segment de PMMA sans groupes réactifs), afin de vérifier si cela influence l'incorporation des homopolymères de PMMA. Par ailleurs, nos résultats mettent en évidence l'influence de la polarité des chaînes de PMMA (teneurs relatives en groupes anhydride et acide) sur la réaction de greffage. Il serait intéressant de faire varier cet effet en jouant sur la nature et la teneur en groupes polaires des chaînes de PMMA (acide sulfonique, acide neutralisé avec des cations). Une alternative à la modification du PMMA consisterait à réaliser les mélanges avec un polyamide contenant des segments aliphatiques plus longs (concentration en groupes amide plus faible, par exemple PA-12). Finalement, les résultats obtenus pour les mélanges MBM/PA-6 sont très prometteurs (propriétés et finesse de la dispersion) et ouvrent de nombreuses perspectives pour cette nouvelle famille de matériaux à base de copolymères à blocs greffés. Les résultats suggèrent également que la plage de stabilité de la phase bicontinue pourrait être plus étendue dans ces systèmes.

Annexe A

Techniques expérimentales

Différentes techniques ont été utilisées pour caractériser les copolymères de départ et les mélanges PMMA/PA : spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (notée IRTF), chromatographie d'exclusion stérique (notée SEC), analyse enthalpique différentielle (notée DSC), diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission (notée TEM) et spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

Spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF en solution a été utilisée pour déterminer la composition des copolymères PMMAx et PMMAx-Ahy. Les polymères sont mis en solution dans le chloroforme (15 mg/ml). Les mesures ont été réalisées avec une cuve en KBr de 135 microns d'épaisseur en utilisant un spectromètre BRUKER (32 scans, résolution de 2 cm^{-1}). Des exemples de spectres de la zone des carbonyles sont donnés à la figure A.1a. Les bandes de vibration à 1805 et 1780 cm^{-1} sont associées au groupe anhydride glutarique, la plus intense à 1730 cm^{-1} au carbonyle de l'ester et l'épaulement à 1705 cm^{-1} correspond au carbonyle de l'acide carboxylique. L'absorbance des bandes de vibration des carbonyles acide et anhydride peut être mesurée après soustraction de la bande ester (figure A.1b).

La teneur en fonctions anhydride et acide (motif correspondant à chaque groupe donné à la figure A.2) est déduite de la loi de Beer-Lambert à l'aide de droites d'étalonnage. Les droites d'étalonnage ont été réalisées à partir de produits de composition connue (compositions déterminées au CERDATO par IRTF par M. Gonnin et RMN par J. C. Chiajese). Les droites d'étalonnage associent une teneur molaire en anhydride ou en acide à une absorbance normalisée par la concentration (en mg/ml) et l'épaisseur de la cuve (en cm).

La teneur en fonction anhydride correspond à la teneur moyenne estimée à partir

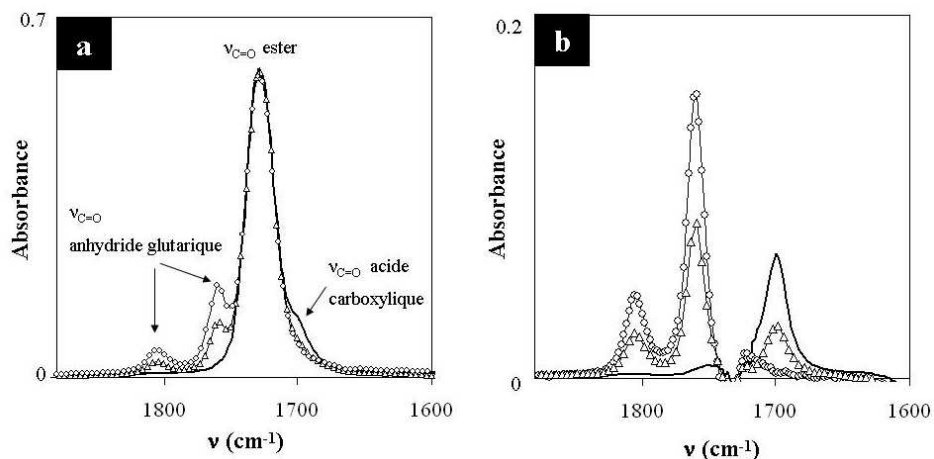


FIG. A.1 – Spectres IR du PMMA10 (trait), PMMA10-Ah4.5 (Δ) et PMMA10-Ah8.3 (\circ) avant (a) et après soustraction de la bande de vibration ester (b)

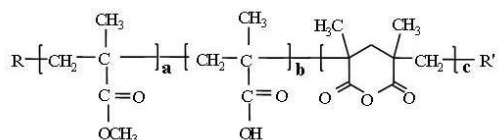


FIG. A.2 – Formule du PMMA x -Ahy

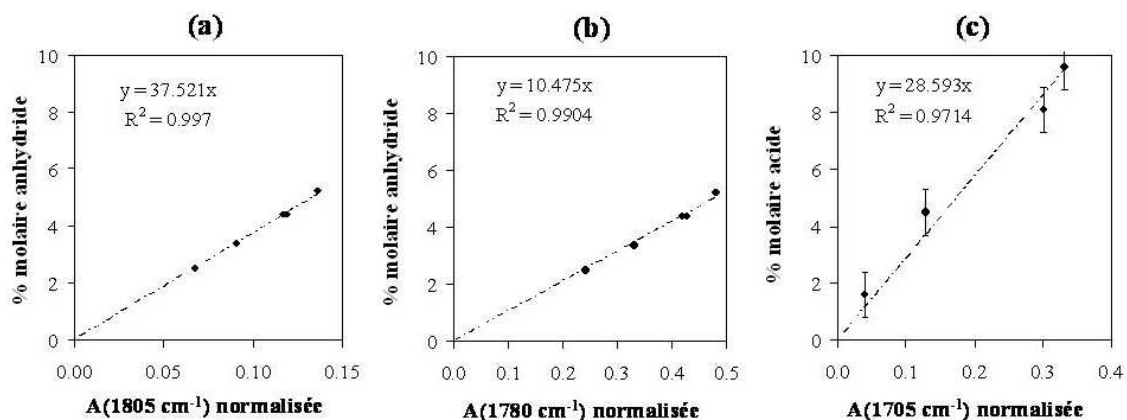


FIG. A.3 – Droites d'étalonnage IRTF pour la détermination de la teneur en fonctions anhydride (a et b) et acide (c). L'absorbance est normalisée par la concentration de la solution et l'épaisseur de la cuve

des deux courbes d'étalonnage correspondantes (figures A.3a et A.3b). La précision sur la mesure est estimée à ± 0.1 %. La teneur en fonction acide carboxylique n'a pas pu être évaluée de façon aussi précise. La soustraction du pic ester perturbe le signal dans cette zone (figure A.3c). L'intervalle de confiance a été évalué à ± 0.8 %.

Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été utilisée afin de connaître la distribution en masse des chaînes de PMMA fonctionnalisés (éluant THF) et afin de caractériser les mélanges PMMA/PA (éluant alcool benzylique).

Les analyses dans le THF sont réalisées avec des solutions de 5 mg/ml à 40°C, un débit de 1 ml/min et 4 colonnes microstyragel (HT3, HT4, HT5 et HT6). La détection couple un réfractomètre, un spectromètre UV et un viscosimètre, ce qui permet d'utiliser un étalonnage universel (étalons polystyrène) [143].

La SEC dans l'alcool benzylique a été réalisée à 130°C avec un débit de 1 ml/min et 4 colonnes microstyragel (HT2, HT3, HT4 et HT5) pour des solutions à 4 mg/ml. Dans cette étude, un réfractomètre a été employé comme détecteur.

Analyse enthalpique différentielle

La DSC permet de suivre les transformations endothermes ou exothermes dans un matériau (fusion, cristallisation) ainsi que les transitions vitreuses. Les analyses ont été réalisées avec un appareil TA Instrument Q1000 sur 10 à 15 mg de produit. Nous avons utilisé un balayage en température de 25 à 240°C, puis de 240 à 0°C et enfin de 0 à 240°C à 5°C/min sauf pour certaines analyses, pour lesquelles les conditions expérimentales sont précisées dans le texte. Le taux de cristallinité du PA-6 a été évalué en comparant l'enthalpie de fusion (2^{eme} montée en température) ou de cristallisation à celle d'un PA-6 entièrement cristallisé dans la phase α (189.77 J/g [129]).

Diffraction des rayons X aux grands angles et aux petits angles

Les mesures ont été réalisées au CERDATO par Sylvie Tencé-Girault et Sylvie Lebreton. Les expériences sont réalisées sur des échantillons de 0.5 cm d'épaisseur. Le faisceau ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) traverse les échantillons. Le signal est recueilli sur un

détecteur courbe (120° d'ouverture) pour la diffraction aux grands angles (temps d'acquisition de 50 minutes) et sur un détecteur linéaire (LPS55 INEL) placé à 136 cm de l'échantillon pour la diffusion aux petits angles (temps d'acquisition de 14 h).

Microscopie électronique en transmission

Cette technique a été employée pour étudier la morphologie des mélanges. Les échantillons ont été préparés à température ambiante (à l'exception des mélanges MBM/PA-15k, préparés à -60°C) à l'aide d'un couteau de diamant. Les coupes (de l'ordre de 60 nm d'épaisseur) sont déposées sur des grilles en or. Celle-ci sont ensuite déposées à la surface d'une solution d'acide phosphotungstique à 2% en masse pendant 30 minutes à 60°C . Les mélanges MBM/PA sont également marqués à l'acide phosphotungstique en présence de 2 % d'alcool benzylique (2 minutes à 60°C). Les observations ont été réalisées sur un microscope ZEISS opéré à 100 keV (microscope du laboratoire d'étude des matériaux du CERDATO, B. Ernst, C. Mathieu, P. Coupard). Certaines observations ont été réalisées par A. V. Ruzette et L. Corte sur un microscope JEOL 100CX (laboratoire de physique du solide, ESPCI).

Spectroscopie RMN

La RMN a permis de caractériser les produits de départ et la composition des mélanges. Ses données s'obtiennent en comparant l'aire relative des pics associés à chacune des espèces.

- La composition du copolymère (ou du mélange) s'obtient en comparant les pics de chacun des monomères (ou des constituants du mélange).
- La masse molaire moyenne d'un polymère peut s'obtenir en comparant un pic relatif aux extrémités de la chaîne à un pic relatif au monomère.
- La tacticité, c'est à dire l'enchaînement de la stéréoconfiguration des carbones asymétriques de la chaîne, se manifeste par un éclatement des pics. On observe généralement 3 pics caractéristiques d'un enchaînement de type (mm), (mr) ou (rr).

La majorité des spectres du proton ont été réalisés à l'ESPCI sur le spectromètre Bruker du laboratoire de Chimie Organique (300 MHz). Les spectres du carbone ont été réalisés au Cerdato sur un spectromètre Bruker 350 ou 400 MHz. Les différentes analyses réalisées sur le système sont décrites dans le tableau A et illustrées par quelques exemples aux figures A.4 et A.5.

Le PA a été solubilisé dans CDCl_3 par l'ajout d'anhydride trifluoroacétique (TFA) ou dans un mélange $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3/\text{HFIP}$. TFA réagit avec les protons

amide, amine et acide carboxylique du PA [144]. La pyridine deutérée est employée pour caractériser les PMMAx, elle permet de mieux différencier les pics relatifs aux fonctions ester et acide [145].

TAB. A.1 – Types d'analyses réalisées par RMN

analyses	RMN	solvant	exemple
Composition PMMAx	^1H	CDCl_3	figure A.5a
	^{13}C	CDCl_3 d-pyridine (PMMA5, PMMA10)	figure A.5b
Tacticité PMMAx	^{13}C	CDCl_3	figure A.5c
Masse molaire PA, bouts de chaînes, monomère résiduel	^1H	CDCl_3/TFA	figure A.4
Composition extrudat	^{13}C	HFIP/ $\text{CDCl}_3/\text{CD}_2\text{Cl}_2$	
	^1H	$\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$	

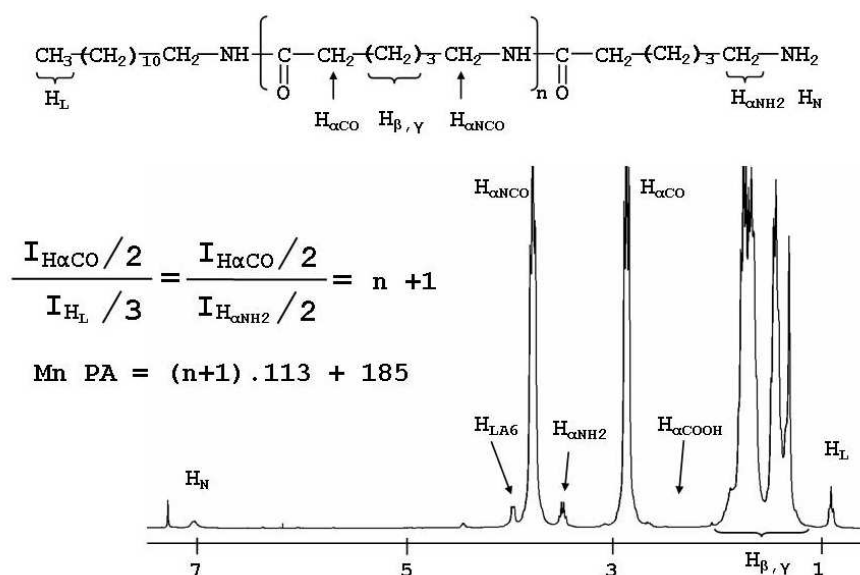


FIG. A.4 – Spectre RMN ^1H de PA-2.5k. Détermination de la Mn de PA-2.5k par dosage des bouts de chaîne

L'estimation de la tacticité à l'aide du massif du carbone quaternaire suppose que l'on néglige la contribution des groupes acide ou anhydride.

La RMN n'a pas été utilisée pour estimer le greffage du PA sur les chaînes de

PMMA. Les pics du PMMA recouvrent en effet ceux des fonctions amine et imide (RMN ^1H). Il n'a pas été possible de distinguer les carbonyles des imides formés en RMN ^{13}C .

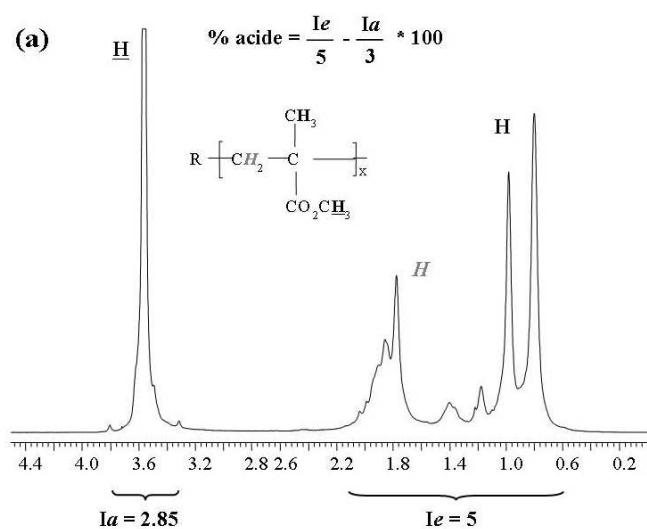
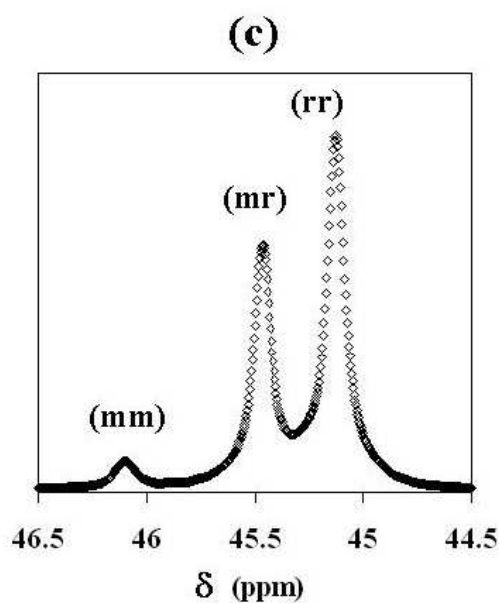
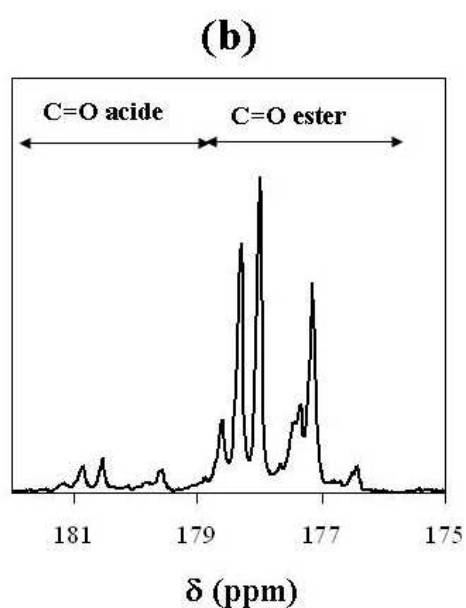


FIG. A.5 – Détermination du % de monomères MAA par RMN ^1H pour PMMA5 (a) et par RMN ^{13}C pour PMMA10 (b). Détermination de la tacticité du PMMA5 par RMN ^{13}C en utilisant le carbone quaternaire (c)



Annexe B

Annexes du chapitre 3

B.1 Estimation de la teneur en diades acide/acide sur PMMAx

Le modèle de Markov au 1er ordre (également appelé modèle terminal) est le modèle le plus largement utilisé pour prédire la statistique de copolymérisation. Dans ce modèle, le choix du monomère avec lequel réagit le centre actif ne dépend que de ce dernier. On peut définir 4 constantes de réaction :



Les rapports de réactivité sont définis comme les rapports des constantes de cinétiques de l'addition d'un centre actif par un monomère sur le même monomère ou sur un monomère différent.

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Les rapports de réactivité permettent en fait de prendre en compte les écarts à la statistique idéale (modèle de Bernouilli ou modèle de Markov à l'ordre zéro), c'est-à-dire $r_A = r_B = 1$. Les probabilités de former les diades de type AA, AB, BA et BB sont données par les équations suivantes où $[A]$ et $[B]$ sont les fractions molaires en monomère A et B.

$$p_{AA} = \frac{r_A[A]}{r_A[A] + [B]} \quad p_{AB} = \frac{[B]}{r_A[A] + [B]}$$

$$p_{BA} = \frac{[A]}{r_B[B] + [A]} \quad p_{BB} = \frac{r_B[B]}{r_B[B] + [A]}$$

La probabilité d'avoir formé une séquence de monomère A de longueur x terminée par un monomère B, notée $(N_A)_x$, est donnée par l'équation :

$$(N_A)_x = (p_{AA})^{(x-1)} p_{AB}$$

Le nombre moyen de séquences de monomères A est donné par :

$$\bar{n}_A = \sum_{x=1}^{x=\infty} x(N_A)_x$$

Dans le cadre de notre étude, A désigne un monomère MAA et B, un monomère MMA. Les coefficients de réactivité des monomères n'ayant pas été déterminés expérimentalement, des valeurs de la littérature sont utilisées pour calculer différentes grandeurs associées à la microstructure du système. En utilisant ces valeurs, il est possible de calculer les probabilités de formation des différentes diades et d'en déduire le nombre moyen de séquence d'au moins deux monomères MAA (article 1).

B.2 Formation des anhydrides en présence de soude

La réaction de formation des groupes anhydride peut être catalysée par la présence de composés basiques (bases alcalines, amines secondaires ou carbonates) [146]. Un brevet de Sumitomo décrit l'utilisation de la soude dans des quantités inférieures au pourcent en masse lors de l'extrusion de copolymères P(MMA-co-MAA) à haute température [146]. L'utilisation d'un catalyseur (soude) devrait permettre de limiter les passages successifs en extrudeuse (1 min 30 à 300°C sous vide) qui entraînent le jaunissement du matériau (observé qualitativement à partir de 4 passages dans ces conditions).

Les traitements thermiques en présence de soude ont été réalisés dans une extrudeuse baxis COPERION WERNER PFLEIDERER ZSK30 à 300°C (temps de séjour : 1 min 30). La soude (600 ppm en pastille) est mélangée au PMMA en poudre avant l'extrusion. Le tableau B.1 liste les fractions molaires en fonctions acide et anhydride du PMMA10 passé une fois en extrudeuse avec et sans soude et du PMMA5 extrudé en présence de soude dans les mêmes conditions opératoires.

TAB. B.1 – Influence de la teneur en soude sur la formation des anhydrides

Essai	Soude (ppm)	% mol. anhydride ^a	% mol. acide ^a	fraction acide neutralisé	Mn ^b (g/mol)	Ip ^b
PMMA10-Ah2.5	0	2.5	6	0	32 000	2.2
PMMA10-Ah6.8S	600	6.8	1.8	10	40 000	2.1
PMMA5-Ah4.4S	600	4.4	0.2	35	44 000	2.1

^adéterminés par IRTF en solution dans le chloroforme

^bdéterminés par SEC dans le THF (étalonnage universel)

L'ajout d'une quantité catalytique de soude permet bien d'atteindre une teneur en anhydride beaucoup plus élevée pour un traitement thermique identique (6.8 % au lieu de 2.5 % pour PMMA10). Les PMMA fonctionnalisés en présence de soude contiennent à priori des groupes carboxylates en faible quantité (tableau B.1).

Lors de l'extrusion de PMMAx-Ahy avec du PA, le PA pourrait jouer le rôle de catalyseur pour la formation des anhydrides. L'extrusion de PMMA avec une amine primaire (260 à 300°C) permet en effet de former majoritairement des imides mais les sous produits de la réaction sont les groupes acide et anhydride glutarique [97]. Dans les conditions d'extrusions employées dans cette étude, ce phénomène peut à priori être négligé par rapport à la réaction de formation des imides.

B.3 Comparaison de systèmes non réactifs

Dans cette étude, deux types de systèmes non réactifs, contenant 20 à 30 % en masse de PA, ont été étudiés :

- PMMA0/PA-2.5k
- PMMAx-Ahy/PA-nf (PMMA5, PMMA10-Ah6.8S et PMMA5-Ah4.4S)

Les joncs des mélanges non réactifs sont blancs et la charge mesurée au cours de l'extrusion (représentative de l'évolution de la viscosité du mélange) reste quasiment constante. Lors de l'extrusion d'un système réactif, la charge augmente dès l'introduction des composants du mélange. La figure B.1 donne l'évolution de la charge en fonction du temps pour deux systèmes à base de 80% de PMMA5, extrudé soit avec PA-2.5k (a), soit avec PA-nf (b).

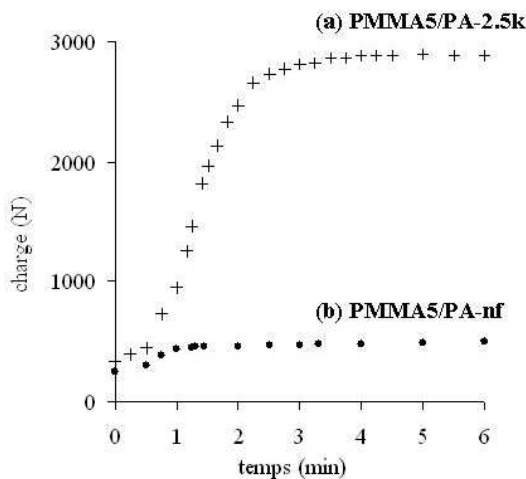


FIG. B.1 – Evolution de la charge mesurée sur l'extrudeuse au cours de l'extrusion d'un mélange PMMA5/PA-2.5k 80/20 (a) et d'un mélange PMMA5/PA-nf 80/20 (b)

Une comparaison plus approfondie par TEM et par DMA des systèmes non réactifs à base de PMMA0/PA-2.5k ou de PMMAx-Ahy/PA-nf met en évidence des différences entre ces systèmes. Les courbes d'évolution de $\tan\delta$ en fonction de la température de ces systèmes et du PMMAx correspondant sont données à la figure B.2. Dans cette zone de température, le pic de $\tan\delta$ correspond à la transition vitreuse du PMMA. Le pic de $\tan\delta$ de PMMA0/PA-2.5k 80/20 a une amplitude qui correspond exactement à la teneur en PMMA0 dans le mélange (80 %) et a la même position que le PMMA0 massif (figure B.2a). En revanche, le pic de $\tan\delta$ de PMMA5/PA-nf 80/20 est décalé d'environ 6°C vers les basses températures et a une amplitude de 70 % par rapport au PMMA5 massif (figure B.2b).

Les clichés TEM représentatifs de la morphologie de ces échantillons sont donnés à la figure B.3a pour PMMA0/PA-2.5k 70/30 et à la figure B.3b pour PMMA5/PA-

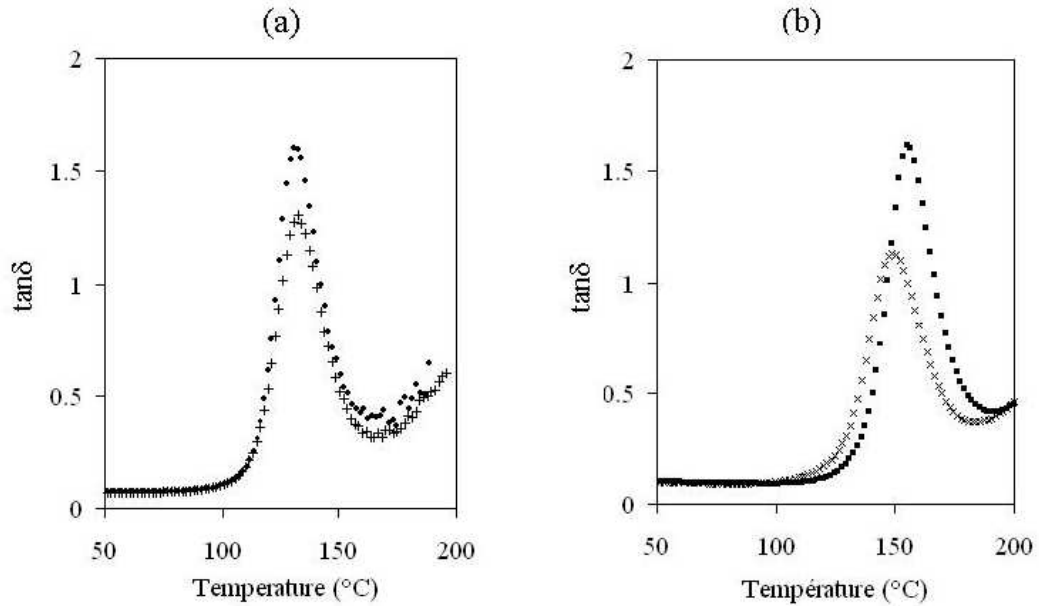


FIG. B.2 – Evolution de $\tan\delta$ en fonction de la température (DMA) pour (a) PMMA0 (●) et PMMA0/PA-2.5k 80/20 (+) et (b) PMMA5 (■) et PMMA5/PA-nf 80/20 (×)

nf 70/30. Dans les deux mélanges, le PA est grossièrement dispersé dans le PMMA. On peut observer des trous dans la coupe du mélange PMMA0/PA (blanc), apparus à la préparation de l'échantillon ou à l'observation. Ces trous sont significatifs d'une mauvaise adhésion interfaciale. L'adhésion interfaciale est meilleure dans le cas du système PMMA5/PA-nf et celui comporte, de plus, une quantité plus importante de gouttelettes de petite taille (de l'ordre de la centaine de nanomètres).

Ces résultats suggèrent que les groupes acide des chaînes de PMMA ont un léger effet compatibilisant pour les mélanges PMMA/PA même en l'absence de réaction chimique à l'interface (PA-nf ne contient pas de fonctions amine). Ceci renforce l'hypothèse d'interactions spécifiques entre groupes acide du PMMA fonctionnalisé et groupes amide du PA proposée à la section 3.1. Par ailleurs, des observations similaires (TEM et DMA) sont faites pour les mélanges PMMA10-Ah6.8S/PA-nf et PMMA5-Ah4.4S/PA-nf. La présence de groupes acide, en partie neutralisés par de la soude, permettrait également de compatibiliser les mélanges PMMA/PA.

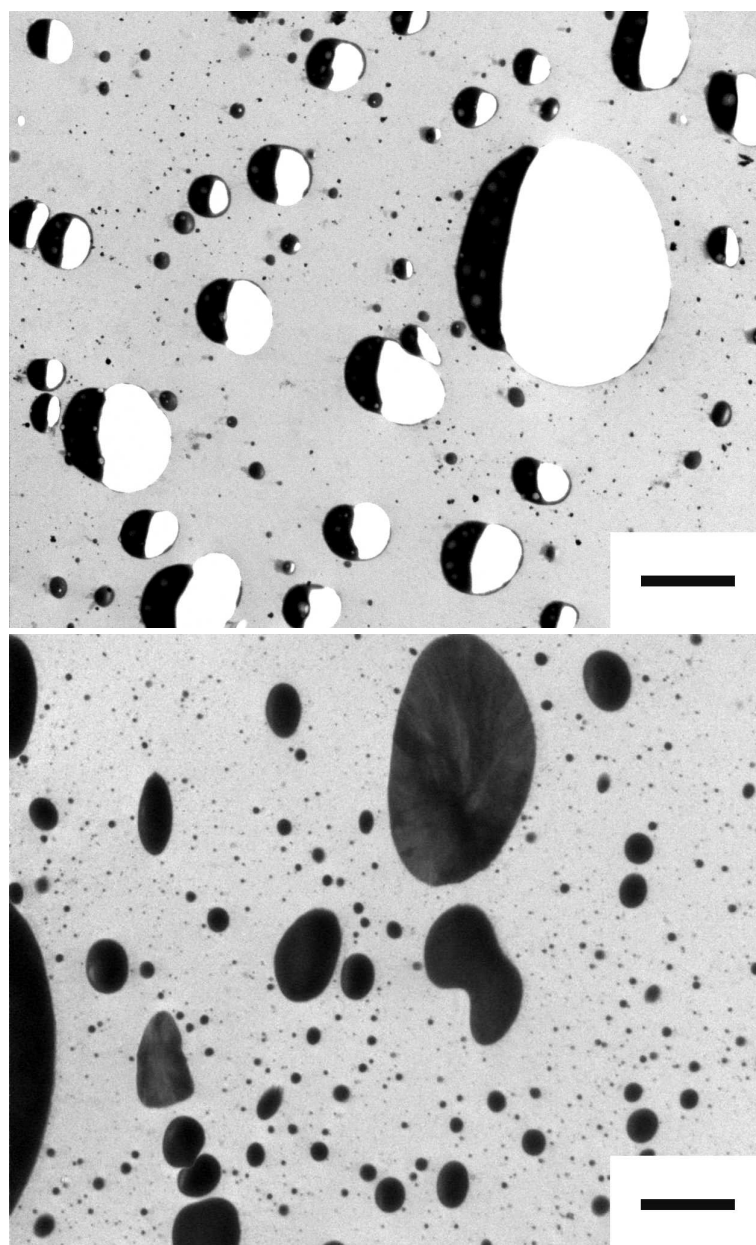


FIG. B.3 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA0/PA-2.5k 70/30 (a, haut) et PMMA5/PA-nf 70/30 (b, bas) en sortie d'extrudeuse. La barre d'échelle correspond à 2 μm . Coupe transversale de l'extrudat. PA, marqué, apparaît en noir

B.4 Evolution de la charge mesurée sur l'extrudeuse selon la taille du PA

La figure B.4 montre l'évolution de la charge (normalisée) mesurée au cours de l'extrusion de mélanges PMMA5/PA 80/20 pour PA-2.5k, PA-6k et PA-15k. La charge reste quasiment constante lors de l'extrusion avec PA-15k alors qu'elle augmente dès l'introduction des produits dans les mélanges avec PA-2.5k et PA-6k. Cette évolution reflète l'évolution de la réactivité en fonction de la taille des chaînes de PA employées.

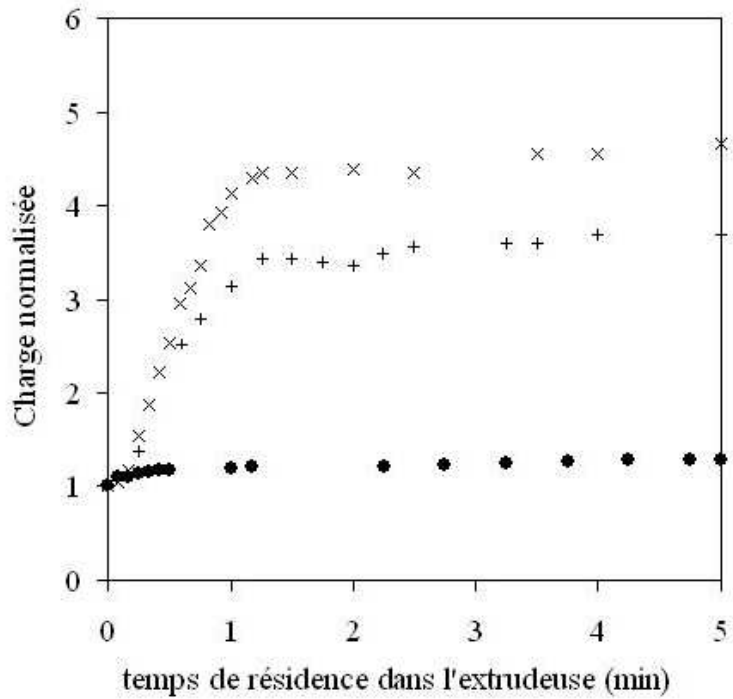


FIG. B.4 – Evolution de la charge mesurée sur l'extrudeuse au cours de l'extrusion d'un mélange PMMA5/PA-2.5k 80/20 (×), PMMA5/PA-6k 80/20 (+) et PMMA5/PA-15k 80/20 (●). La charge a été normalisée par la valeur mesurée à la fin de l'introduction des réactifs

B.5 Analyse IRTF des chaînes de PMMA extraites

Les chaînes de PMMA extraites des mélanges extrudés ont été caractérisées par IRTF en solution dans le chloroforme. Dans tous les systèmes étudiés, une bande de vibration apparaît à 1660 cm^{-1} (figure B.5a). Cette bande est caractéristique des groupes imide et amide. Par ailleurs, la fraction molaire en fonction anhydride sur les chaînes extraites de PMMA diminue et ce d'autant plus que la bande à 1660 cm^{-1} est intense. Par exemple, la teneur en anhydride sur les chaînes de PMMA5-Ah4.4S extraites d'un mélange contenant 20 % de PA-2.5k est de 3.4 mol% et de 2.4 mol% pour le mélange 70/30 correspondant. On peut conclure de ces observations que des chaînes de PMMA greffées sont extraites lors de l'extraction sélective. L'analyse par DSC de ces chaînes ne permet pas de mettre en évidence de pics relatifs à la fusion ou à la cristallisation du PA (figure B.5b). La DSC permet en revanche de mettre en évidence un décalage de la Tg du PMMA fonctionnalisé. La Tg de PMMA8-Ah5.4 extrait d'un mélange extrudé contenant 30 % de PA-2.5k passe par exemple de 120 à 102°C (figure B.5b). Les chaînes greffées seraient donc des oligomères. La phase PMMA extraite pourrait également contenir des oligomères et des monomères non greffés, qui ne cristallisent pas mais peuvent jouer le rôle de plastifiants.

Pour tester cette hypothèse, les oligomères et les monomères ont été extraits du polyamide par extraction sélective au méthanol ou au chloroforme (procédé soxhlet). PMMA5-AH4.4S a ensuite été extrudé avec 30 % de PA-2.5k ainsi purifié. Le PMMA extrait de ce mélange ne présente pas de bande vibration à 1660 cm^{-1} en IRTF (figure B.5a). La teneur en fonction anhydride du PMMA5-Ah4.4S extrait est estimée à 3.4%. D'autre part, les fractions de chaînes de PMMA et de PA ayant réagi sont équivalentes à celles trouvées pour un mélange contenant du PA-2.5k brut. Nous pouvons en déduire que le processus de greffage n'est pas affecté par la présence d'oligomères. Ces oligomères et les monomères de polyamide peuvent probablement diffuser dans le PMMA fonctionnalisé grâce aux interactions possibles entre ces espèces.

On peut finalement remarquer que la fraction molaire en groupe anhydride de PMMA5-Ah4.4S extrait du mélange avec PA-2.5k purifié est inférieure à celle du produit de départ (3.4 % au lieu de 4.4 % dans notre exemple). Il n'est malheureusement pas possible de distinguer une inhomogénéité de répartition des groupes anhydride suite à leur formation, d'une inhomogénéité de répartition des monomères acides sur PMMAx (le dosage des acides résiduels sur les chaînes n'étant pas possible).

Par ailleurs, l'IRTF ne permet pas de caractériser directement les mélanges

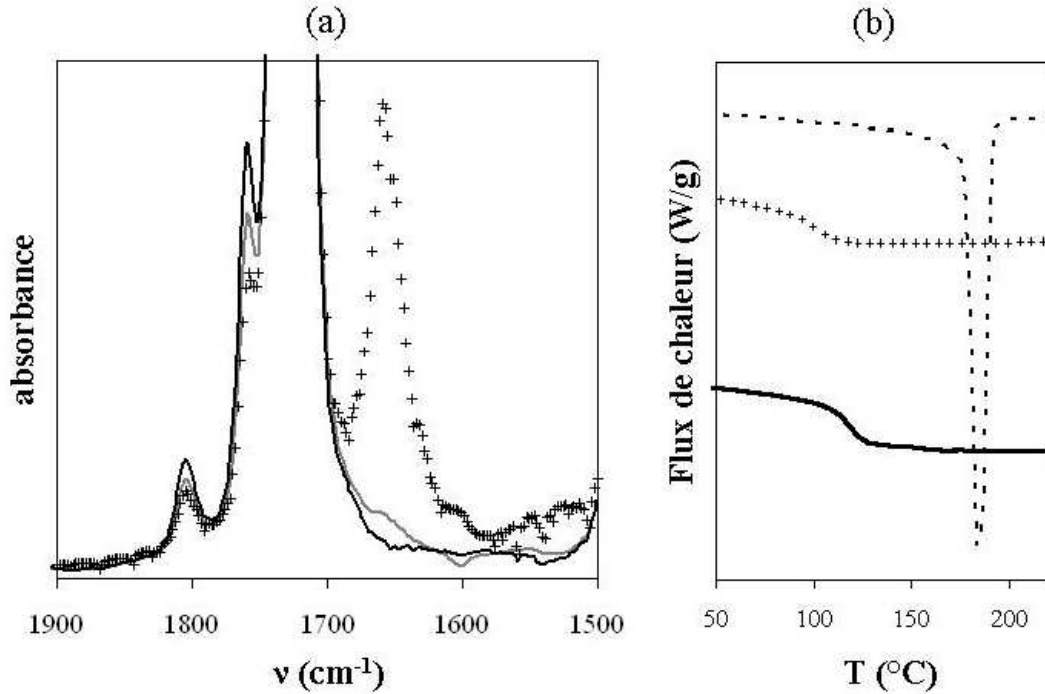


FIG. B.5 – (a) Spectre IRTF dans la zone des carbonyles de PMMA5-AH_{4.4}s (noir), PMMA5-Ah_{4.4}S extrait du mélange contenant 30 % de PA-2.5k (+) ou 30 % de PA-2.5k purifié au préalable (gris). (b) Thermogramme de descente en température de PMMA8-Ah_{5.4} (noir), PA-2.5k (pointillé) et PMMA8-Ah_{5.4} extrait de PMMA8-Ah_{5.4}/PA-2.5k 70/30 (+)

PMMA/PA. Les deux bandes imide sont superposées pour l'une avec une bande amide (vers 1660 cm⁻¹) et pour l'autre avec l'acide carboxylique (vers 1700 cm⁻¹). La fraction de groupes anhydride ayant réagi est par ailleurs faussée par le greffage des oligomères de PA.

B.6 Portraits de famille de la série 70/30

Des images TEM représentatives de la morphologie des mélanges PMMAx-Ahy/PA-2.5k contenant 30 % de polyamide sont présentées dans cette partie. Le PA marqué, apparaît en noir. Les morphologies en sortie d'extrudeuse sont comparées à celles observées après 20 heures de chauffage à 235°C suivi d'un refroidissement lent (1°C/min) jusqu'à température ambiante. Les échantillons sont regroupés par séries PMMA5-Ahy (figures B.6 et B.8) ou PMMA10-Ahy (figures B.7 et B.9). Les mêmes observations que celles faites dans la section 3.1. pour les mélanges 80/20, peuvent être faites pour commenter les différentes évolutions.

Le mélange PMMA5/PA-2.5k 70/30 présente une phase PA à tendance continue relativement stable au cours du recuit (figures B.6a et B.6d). Le copolymère formé a tendance à stabiliser une interface concave vers le PA (comme en atteste la présence d'inclusions dans les nodules de PMMA), la quantité de copolymère formé n'est cependant pas suffisante pour incorporer tout le polyamide résiduel. Lorsque la fraction molaire en groupes anhydride sur les chaînes de PMMA5-Ahy augmente, la morphologie en sortie d'extrudeuse devient très fine et difficile à interpréter (figures B.6b et B.6c). Après recuit, on peut voir que les copolymères à base de PMMA5-Ah4 et PMMA5-Ah4.4S ont tendance à stabiliser une interface plane (figures B.6e et B.6f). Dans le mélange PMMA5-Ahy4.4S/PA-2.5k 70/30 recuit, le copolymère greffé semble s'organiser en une phase bicontinue pauvre en homopolymères résiduels et une phase lamellaire gonflée par les homopolymères de PMMA (figure B.8). Une morphologie similaire a été observée par Laurer et al. dans un mélange d'un copolymère polystyrène-b-polyisoprène, présentant un bloc central "tapered", avec un homopolymère PS ($\alpha=0.4$, fraction massique global en PS de 70 %) [147]. Dans cette étude, les observations TEM ont été faites sur des films obtenus par évaporation lente suivi d'un recuit à 130°C pendant 4 h.

Dans la série PMMA10-Ahy/PA 70/30, la morphologie en sortie d'extrudeuse est d'autant plus fine que la teneur en groupes anhydride sur les chaînes de PMMA10-Ahy est élevée (figures B.7a à B.7c). Après recuit, le copolymère greffé a tendance à former des plans dispersés dans le PMMA. Le PA libre ségrège hors des domaines de copolymère greffé (figures B.7d à B.7f). On peut toutefois noter que le mélange PMMA10-Ah8.3/PA 70/30 ne présente pas une morphologie bien définie. On peut supposer que le matériau était mal fondu pendant le recuit. Les bicouches forment majoritairement des cellules. Cette structure reflète la solubilisation du PMMA libre dans les domaines de copolymère greffé sans pour autant qu'il s'incorpore aux chaînes

de PMMA greffées. Lorsque le PMMA fonctionnel porte des groupes acide partiellement neutralisés par la soude, on retrouve une tendance plus marquée à la mauvaise incorporation des homopolymères résiduels dans la phase de copolymère greffé. Celui-ci forme finalement une phase continue (figure B.9). Cette observation peut être corrélée à la structure du copolymère greffé formé, très dense en greffons polyamide.

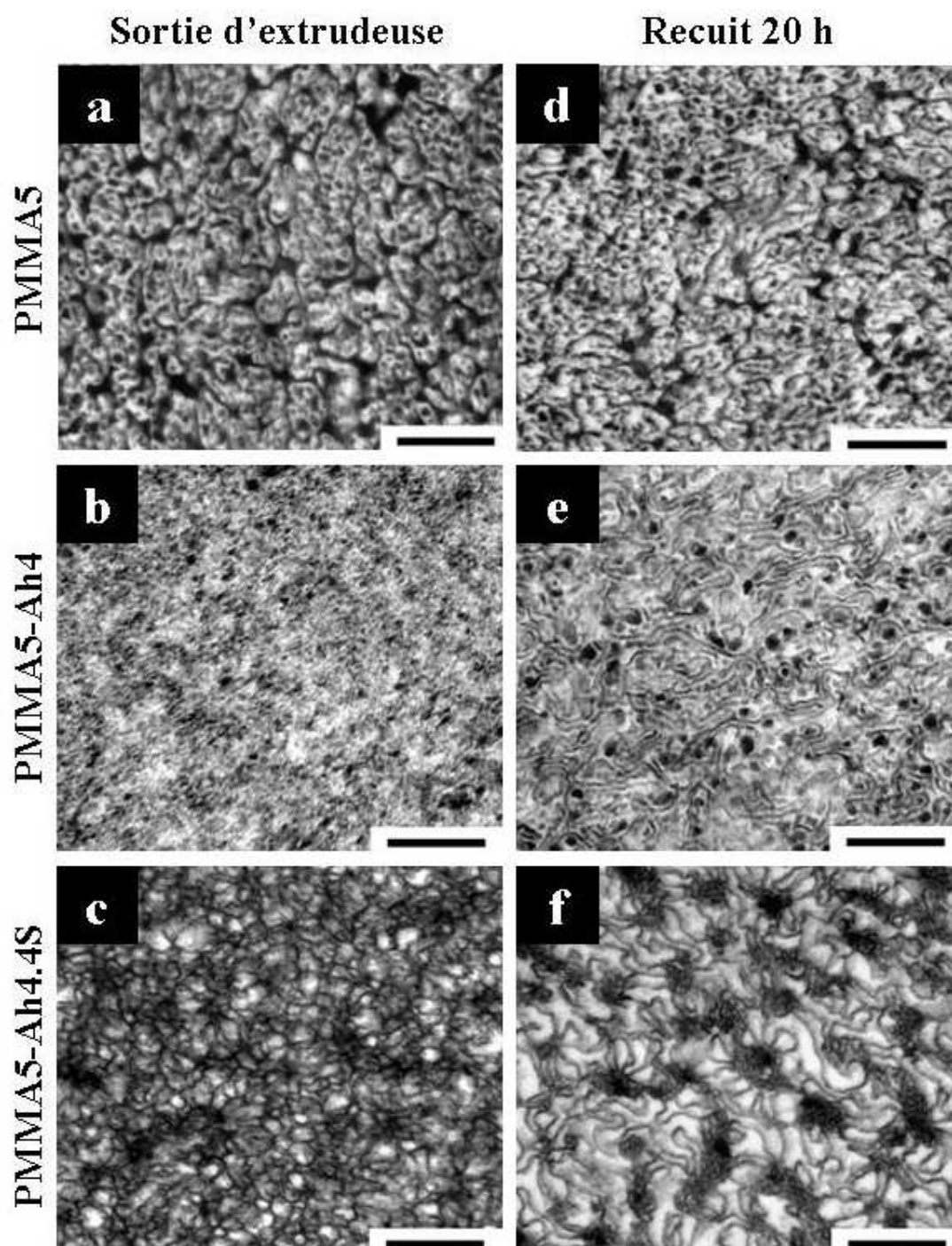


FIG. B.6 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA5/PA-2.5k 70/30 (a), PMMA5-Ah4/PA-2.5k 70/30 (b) et PMMA5-Ah4.4S/PA-2.5k 70/30 (c) en sortie d'extrudeuse et après un recuit de 20 h (d), (e) et (f), respectivement. La barre d'échelle correspond à 500 nm

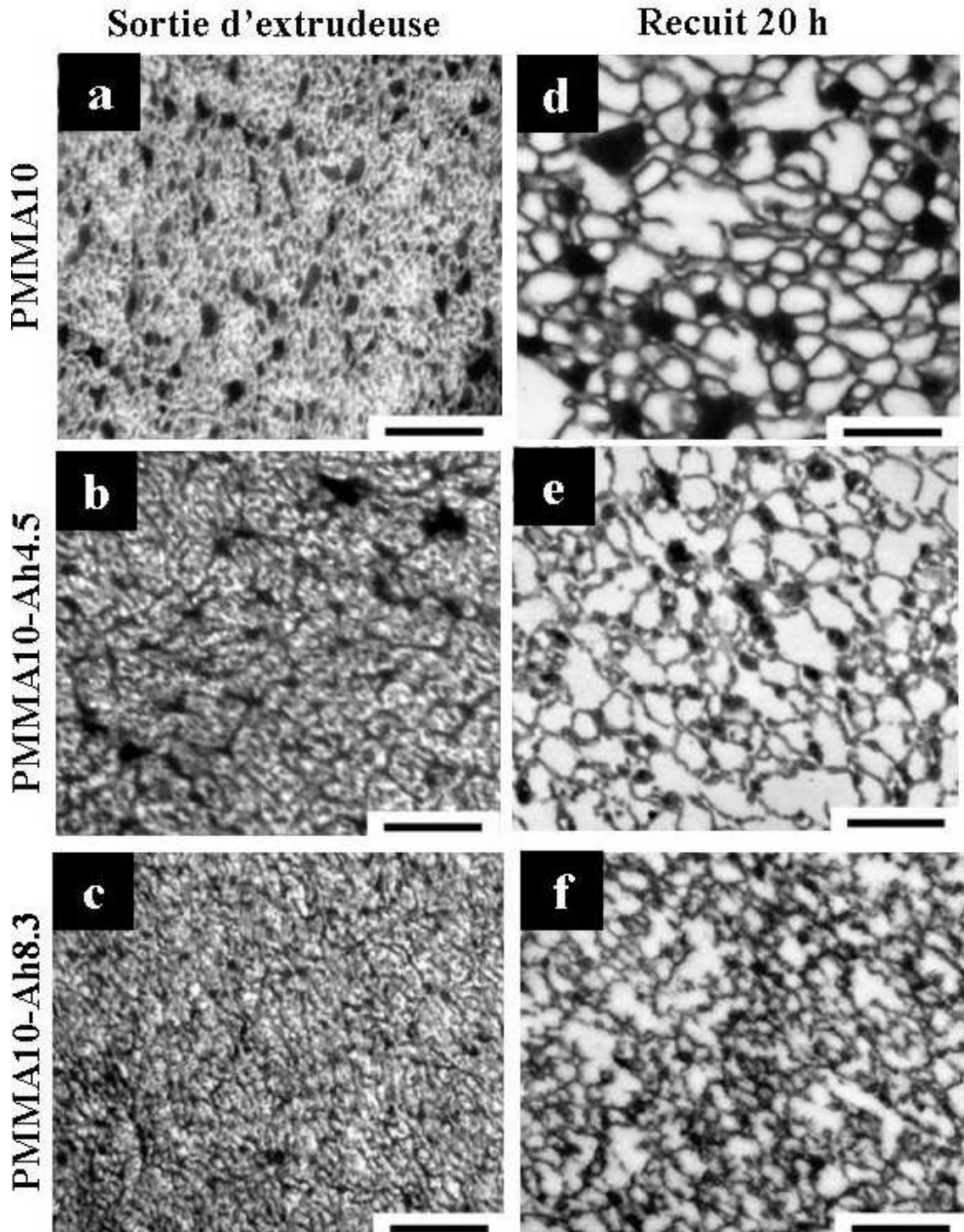


FIG. B.7 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA10/PA-2.5k 70/30 (a), PMMA10-Ah4.5/PA-2.5k 70/30 (b) et PMMA10-Ah8.3/PA-2.5k 70/30 (c) en sortie d'extrudeuse et après un recuit de 20 h (d), (e) et (f), respectivement. La barre d'échelle correspond à 500 nm

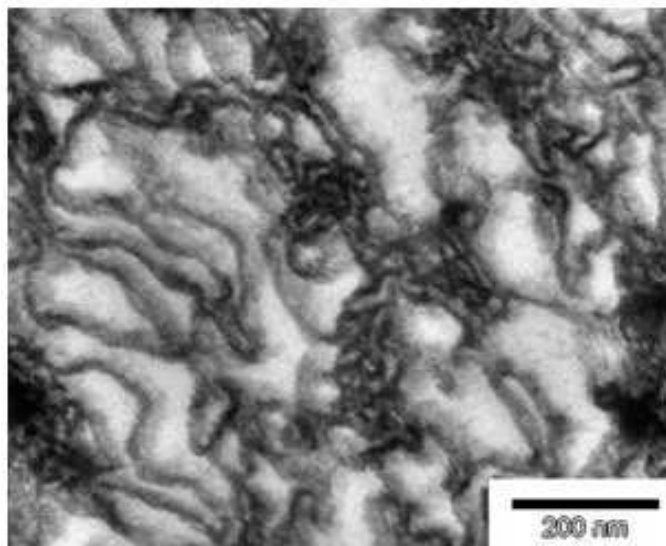


FIG. B.8 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA5-Ah4.4S/PA-2.5k 70/30 après un recuit de 20 h. La barre d'échelle correspond à 200 nm

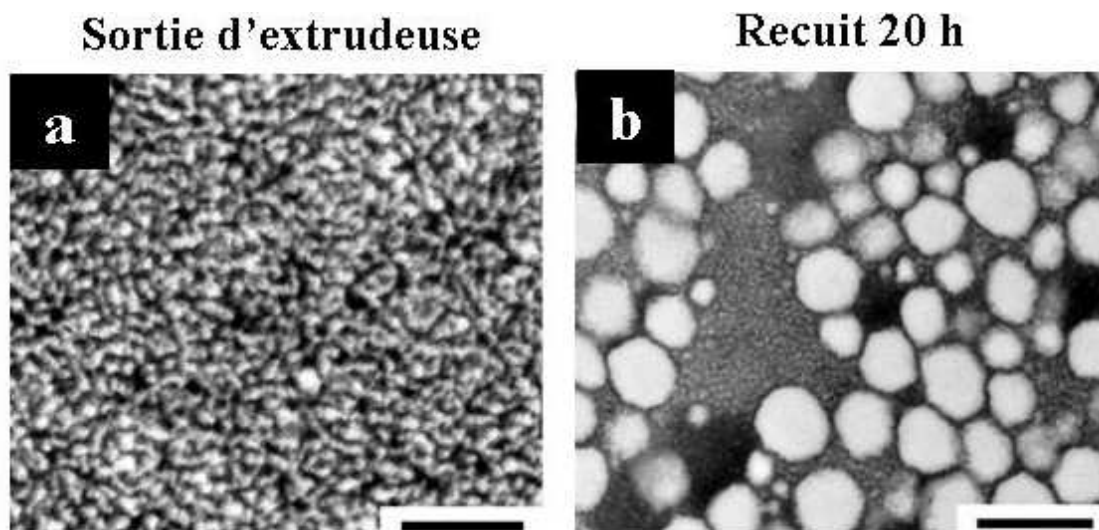


FIG. B.9 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 70/30 (a) en sortie d'extrudeuse et après un recuit de 20 h (b). La barre d'échelle correspond à 500 nm

Annexe C

Extrusions en conditions industrielles

Des extrusions de mélanges PMMA/PA ont pu être réalisées sur des extrudeuses COPERION WERNER PFLEIDERER ZSK30. Les paramètres d'extrusion ont été établis pour un mélange PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30. Les paramètres testés sont décrits dans le tableau suivant. PMMA8-Ah4 a été obtenu par traitement thermique en extrudeuse à 300°C sans soude.

TAB. C.1 – Paramètres étudiés pour les extrusions sur Werner

mélange	Débit (kg/h)	$T_{consigne}$ (°C)	$T_{matiere}$ (°C)	vitesse vis (tr/min)
PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30	10	240	255	300
PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30	10	220	235	300
PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30	10	200	220	300
PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30	10	240	255	50

Le meilleur niveau de transparence (appréciation visuelle qualitative) est observé pour le mélange réalisé à 200°C (à noter que cela correspond à une température de l'ordre de 220°C dans la zone de fusion) et 300 tours/min (temps de séjour estimé à 1 min 30). Le mélange correspondant a une morphologie fine et homogène (figure C.1a).

Un mélange de même composition extrudé à plus haute température ($T_{matiere} = 255^\circ\text{C}$) a une morphologie moins fine et moins stable (figures C.1b et C.1d). La morphologie est d'autant moins fine que le taux de cisaillement est faible (équivalent à un temps de séjour plus long). L'augmentation de la température d'extrusion a différents effets. On peut penser que des groupes anhydride supplémentaires se forment au cours de l'extrusion. La température va également jouer un rôle sur le

mélangeage, la cinétique de greffage et la force des interactions entre PA et groupes acide du PMMA. On peut se demander si la quantité de copolymère greffé sera plus importante et si le copolymère formé va avoir une densité de greffon plus élevée. La caractérisation du mélange n'a cependant pas pu être réalisée.

Un mélange PMMA5-Ah4.4S/PA-2.5k 70/30 a également été réalisé avec une extrudeuse Werner à 220°C ($T_{matiere}=235^{\circ}\text{C}$) et 300 tours/min (10 kg/h). Il est intéressant de noter que la morphologie (en sortie d'extrudeuse et après recuit) présente les mêmes caractéristiques que celles observées pour le même mélange préparé dans la micro extrudeuse de laboratoire DACA ($T_{matiere}=225^{\circ}\text{C}$). Dans l'extrudeuse WERNER, la dispersion est plus fine, ce qui peut être corrélé à une température matière un peu plus élevée et un cisaillement plus fort. Une génération d'interface plus importante combinée à une cinétique de réaction accélérée devrait en effet permettre de stabiliser une morphologie plus fine.

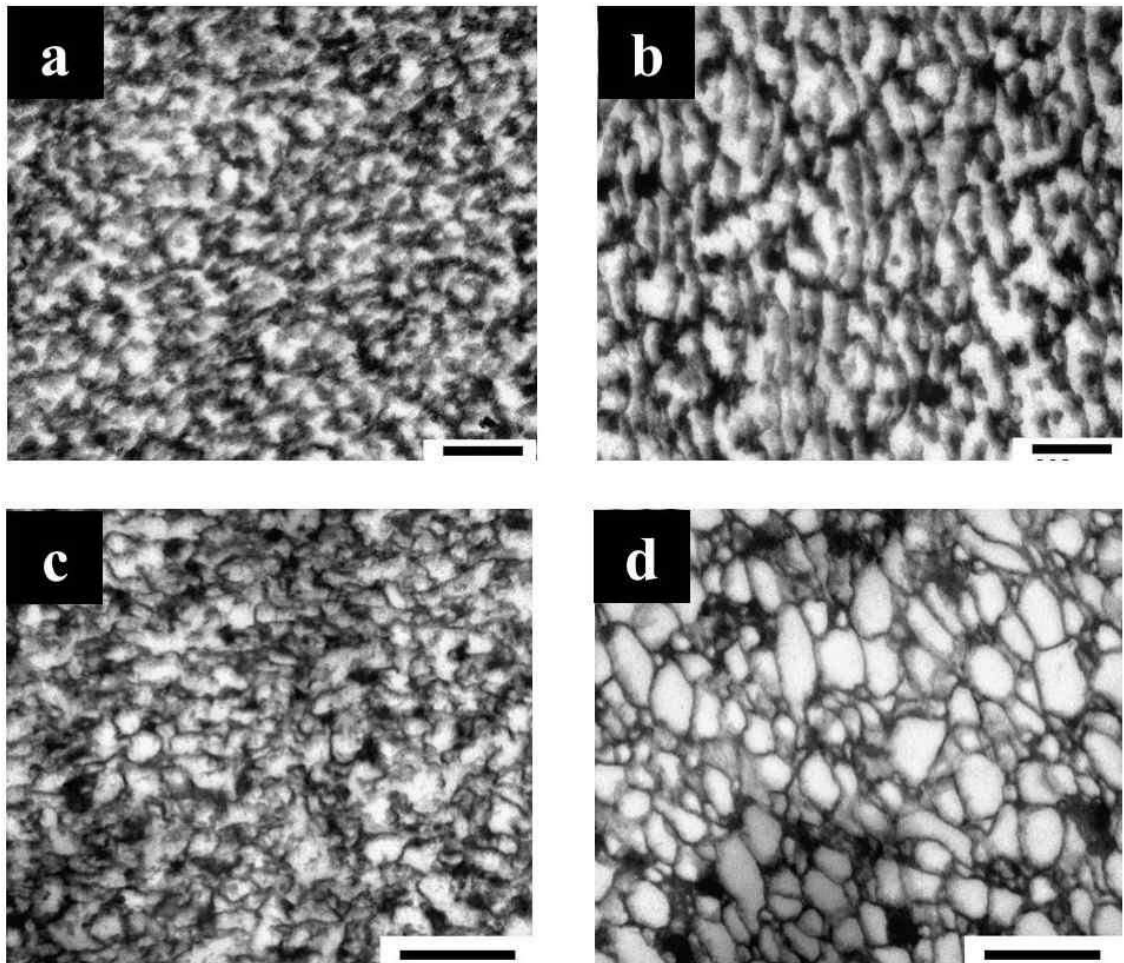


FIG. C.1 – Image TEM représentative de la morphologie des mélanges PMMA8-Ah4/PA-2.5k 70/30 préparés à 200°C (a) et 240°C dans l'extrudeuse Werner (b) et après un recuit de 20 h à 235°C sous vide (c) et (d), respectivement. La barre d'échelle de (a) et (b) correspond à 200 nm et de (c) et (d) à 500 nm

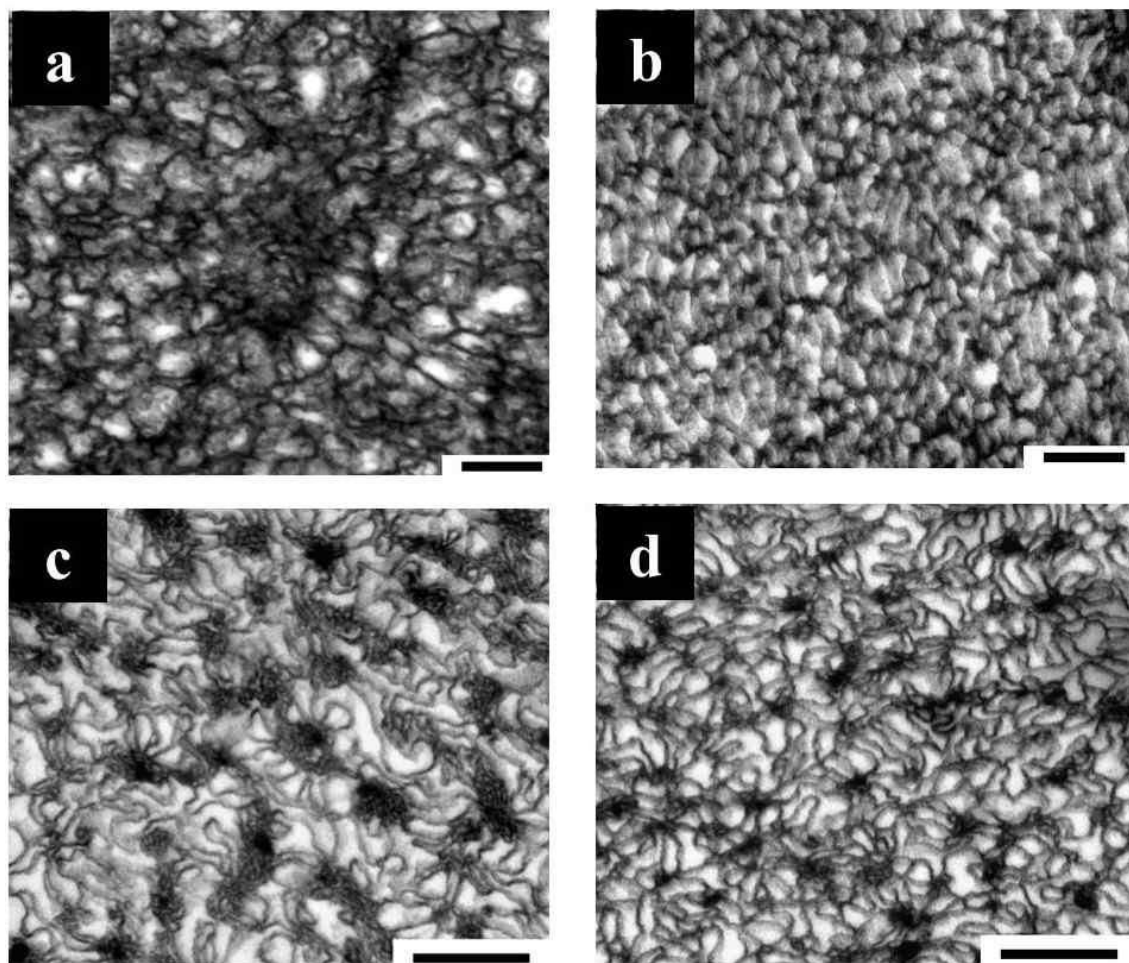


FIG. C.2 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA5-Ah4.4S/PA-2.5k 70/30 extrudé sur DACA ($T_{matiere}=225^{\circ}\text{C}$) (a) ou extrudé sur WERNER ($T_{matiere}=235^{\circ}\text{C}$) (b) et après recuit (c) et (d), respectivement. La barre d'échelle correspond à 200 nm pour (a) et (b) et à 500 nm pour (c) et (d)

Annexe D

Evolution des systèmes lors de la mise en forme

Les mélanges extrudés ont été mis en forme soit :

- par pressage (225°C, 30 s, 2 tonnes) sous forme de barreaux d'épaisseur 5 mm et de largeur 5 mm,
- par injection sur un micro-injecteur DACA (température du moule = 125°C, température matière = 295°C) sous forme d'éprouvette haltère (figure D.1).

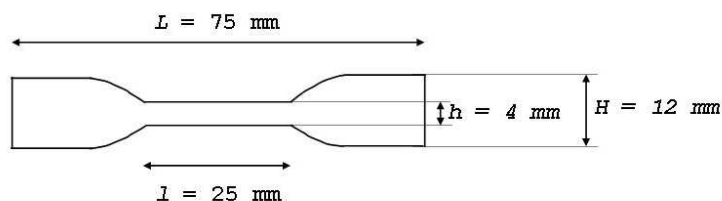


FIG. D.1 – *Eprouvette en haltère*

Les échantillons ainsi mis en forme ont été analysés par SEC dans l' alcool benzylique. On n'observe pas de greffage de PA significatif suite à la mise en forme. Des images TEM représentatives de la morphologie de PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 en sortie d'extrudeuse et pressé sont données aux figures D.2a et D.2b, respectivement. Des images TEM représentatives de la morphologie de PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 recuit 20h refroidi lentement puis injecté sont données aux figures D.3a et D.3 (b et c), respectivement. La morphologie est déformée par la mise en forme mais l'évolution n'est pas significative et ne devrait pas affecter les propriétés des matériaux.

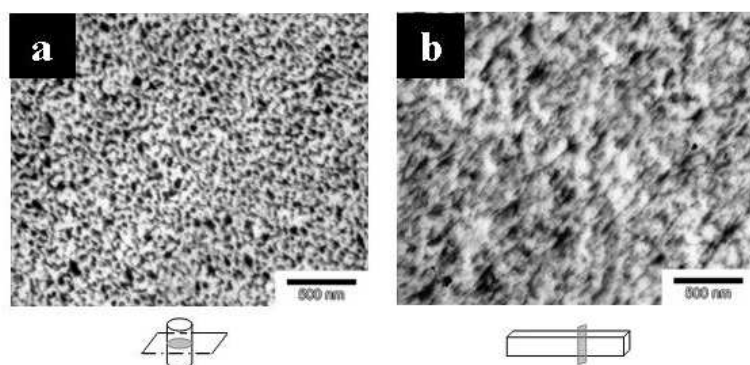


FIG. D.2 – Image TEM représentative de la morphologie de PMMA10-Ah6.8S/PA-2.5k 80/20 en sortie d'extrudeuse (a) et pressé (b)

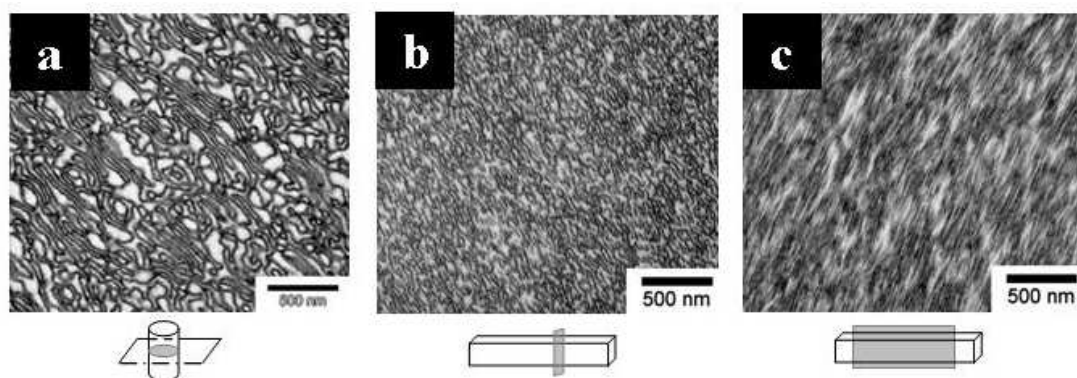


FIG. D.3 – Image TEM représentative de la morphologie du mélange PMMA8-Ah5.4/PA-2.5k 70/30 recuit 20 h refroidi lentement (a) puis injecté, coupe transversale (b) et longitudinale (c)

Bibliographie

- [1] Ruzette AV and Leibler L. *Nature Materials*, 4 :19, 2005.
- [2] Pernot H, Baumert M, Court F, and Leibler L. *Nature Mater*, 1 :54, 2002.
- [3] Pernot H. *thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris*, 2003.
- [4] Baker W, Scott C, and Hu GH. *Reactive polymer blending*. Hanser, 2001.
- [5] Leibler L. *Makromol Chem Macromol Symp*, 16 :1, 1988.
- [6] Lyu S, Jones TD, Bates FS, and Macosko CW. *Macromolecules*, 35 :7845, 2002.
- [7] Sundararaj U and Macosko CW. *Macromolecules*, 28 :2647, 1995.
- [8] Milner ST and Xi HW. *J Rheol*, 40 :663, 1996.
- [9] Guegan P, Macosko CW, Ishizone T, Hirao A, and Nakahama S. *Macromolecules*, 27 :4993, 1994.
- [10] Ide F and Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 18 :963, 1974.
- [11] Koning C, Van Duin M, Pagnouille C, and Jerome R. *Prog Polym Sci*, 23 :707, 1998.
- [12] Inoue T and Marechal P. *Materials science and technology, Vol 18 : Processing of polymers, chapter 8*. Wiley-VCH, 1997.
- [13] Orr CA, Cernohous JJ, Guegan P, Hirao A, Jeon HK, and Macosko CW. *polymer*, 42 :8171, 2000.
- [14] Koulouri EG and Kallitsis JK. *Polymer*, 39 :2373, 1998.
- [15] Colbeaux A, Fenouillot F, Gerard JF, Taha M, and Wautier H. *J Appl Polym Sci*, 93 :2237, 2004.
- [16] He Y, Zhu B, and Inoue Y. *Prog Polym Sci*, 29 :1021, 2004.
- [17] Anthony P and De SK. *J Macromol Sci-Polym Reviews*, 41 :41, 2001.
- [18] Feng Y, Schmidt A, and Weiss RA. *Macromolecules*, 29 :3909, 1996.
- [19] Molnar A and Eisenberg A. *Macromolecules*, 25 :5774, 1992.
- [20] Molnar A and Eisenberg A. *Polymer*, 34 :1918, 1993.

- [21] Rajagopalan P, Kim JS, Brack HP, Lu X, Eisenberg A, Weiss RA, and Risen WM. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys*, 33 :495, 1995.
- [22] Degée Ph, Vankan R, Teyssié Ph, and Jerome R. *Polymer*, 38 :3861, 1997.
- [23] Moussaif N, Pagnouille C, and Jerome R. *Polymer*, 41 :5551, 2000.
- [24] Steurer A and Hellmann GP. *Polym Adv Technol*, 9 :297, 1998.
- [25] Yin C, Koulic C, Pagnouille C, and Jerome R. *Macromolecules*, 34 :5132, 2001.
- [26] Koulouri EG, Kallitsis JK, and Hadziioannou G. *Macromolecules*, 32 :6242, 1999.
- [27] Orr CA, Adedeji A, Hirao A, Bates FS, and Macosko CW. *Macromolecules*, 30 :1243, 1997.
- [28] Charoensirisomboon P, Inoue T, and Weber M. *Polymer*, 41 :6907, 2000.
- [29] Taha M and Frèrejean V. *Eur Polym J*, 33 :1073, 1997.
- [30] O'Shaughnessy B and Sawhney U. *Macromolecules*, 29 :7230, 1996.
- [31] Fredrickson GH and Milner ST. *Macromolecules*, 29 :7386, 1996.
- [32] O'Shaughnessy B and Vavylonis D. *Macromolecules*, 32 :1785, 1999.
- [33] Ligoure C and Leibler L. *J Phys (France)*, 51 :1313, 1990.
- [34] Jiao J, Kramer EJ, de Vos S, Moller M, and Koning C. *Macromolecules*, 32 :6261, 1999.
- [35] Jiao J, Kramer EJ, de Vos S, Moller M, and Koning C. *Polymer Communication*, 40 :3585, 1999.
- [36] Lyu SP, Cernohous JJ, Bates FS, and Macosko CW. *Macromolecules*, 32 :106, 1999.
- [37] Yin Z, Koulic C, and Jerome R. *Langmuir*, 19 :453–457, 2003.
- [38] Koriyama H, Oyama HT, Ougizawa T, Inoue T, Weber M, and Koch E. *Polymer*, 40 :6381, 1999.
- [39] Oyama HT and Inoue T. *Macromolecules*, 34 :3331, 2001.
- [40] Jones TD, Schulze JS, Macosko CW, and Lodge TP. *Macromolecules*, 36 :7212, 2003.
- [41] Jeon HK, Feist BJ, Koh SB, Chang K, Macosko CW, and Dion RP. *Polymer*, 45 :197, 2004.
- [42] Kim HY, Jeong U, and Kim JK. *Macromolecules*, 36 :1594, 2003.
- [43] Shull KR, Kellock AJ, Deline VR, and MacDonald SA. *J Chem Phys*, 97 :2095, 1992.

-
- [44] Helfand E and Tagami Y. *J Chem Phys*, 56 :3592, 1972.
- [45] Majumdar B, Keskkula H, and Paul DR. *Polymer*, 35 :1386, 1994.
- [46] Fallais I. *thèse de l'université catholique de Louvain*, 2001.
- [47] Harton SE, Stevie FA, and Ade H. *Macromolecules*, 38 :3543, 2005.
- [48] Yin Z, Koulic C, Jeon HK, Pagnouille C, Macosko CW, and Jerome R. *Macromolecules*, 35 :8917, 2002.
- [49] Macosko CW, Guegan P, Khandpur AK, Nakayama A, Marechal P, and Inoue T. *Macromolecules*, 29 :5590, 1996.
- [50] Charoensirisomboon P, Chiba T, Solomko SI, Inoue T, and Weber M. *Polymer*, 40 :6803, 1999.
- [51] Pan L, Chiba T, and Inoue T. *Polymer*, 42 :8825, 2001.
- [52] Pagnouille C and Jerome R. *Macromolecules*, 34 :965, 2001.
- [53] Jeon HK, O HT, and Kim JK. *Polymer*, 42 :3259, 2001.
- [54] Dedecker K and Groeninckx G. *Macromolecules*, 32 :2472, 1999.
- [55] Yin Z, Pagnouille C, and Jerome R. *Macromolecular Symposia*, 198 :197, 2003.
- [56] Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, and Paul DR. *J Polym Sci. Part B : Polym Phys*, 33 :1751, 1995.
- [57] Dedecker K, Groeninckx G, and Inoue T. *Polymer*, 39 :4985 and 4993 and 5001, 1998.
- [58] Leibler L. *Macromolecules*, 13 :1602, 1980.
- [59] Matsen MW and Schick M. *Phys Rev Lett*, 72 :2660, 1994.
- [60] Matsen MW and Bates FS. *Macromolecules*, 29 :1091, 1996.
- [61] Helfand E and Wasserman ZR. *Macromolecules*, 9 :879, 1976.
- [62] Fredrickson GH and Helfand E. *J Chem Phys*, 87 :697, 1987.
- [63] Bates FS, Rosedale JH, and Fredrickson GH. *J Chem Phys*, 92 :6255, 1990.
- [64] Khandpur AK, Forster S, Bates FS, Hamley IW, Ryan AJ, Bras W, Almdal K, and Mortensen K. *Macromolecules*, 28 :8796, 1995.
- [65] Milner ST. *Macromolecules*, 27 :2333, 1994.
- [66] Pochan DJ, Gido SP, Pispas S, and Mays JW. *Macromolecules*, 29 :5091 and 5099, 1996.
- [67] Lee C, Gido SP, Pitsikalis M, Mays JW, Tan NB, Trevino SF, and Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 30 :3732, 1997.

- [68] Gido SP, Lee C, Pochan DJ, Mays JW, and Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 29 :7022, 1996.
- [69] Mays JW, Uhrog D, Gido SP, Zhu Y, Weidisch R, Iatrou H, Hadjichristidis N, Hong K, Beyer F, Lach R, and Buschnakowski M. *Macromolecular Symposia*, 215 :111, 2004.
- [70] Xenidou M, Beyer FL, Hadjichristidis N, Gido SP, and Tan NB. *Macromolecules*, 31 :7659, 1998.
- [71] Sakurai S, Irie H, Umeda H, Nomura S, Lee HH, and Kim JK. *Macromolecules*, 31 :336, 1998.
- [72] Court F and Hashimoto T. *Macromolecules*, 34 :2536, 2001.
- [73] Koizumi S, Hasegawa H, and Hashimoto T. *Macromolecules*, 27 :4378, 1994.
- [74] Semenov AN. *Macromolecules*, 26 :2273, 1993.
- [75] Matsen MW. *Macromolecules*, 28 :5765, 1995.
- [76] de Gennes PG. *Macromolecules*, 13 :1069, 1980.
- [77] Winey KI, Thomas EL, and Fetters LJ. *Macromolecules*, 25 :2645, 1992.
- [78] Tanaka H, Hasegawa H, and Hashimoto T. *Macromolecules*, 24 :240, 1991.
- [79] Hashimoto T, Tanaka H, and Hasegawa H. *Macromolecules*, 22 :4378, 1990.
- [80] Koizumi S, Hasegawa H, and Hashimoto T. *Macromolecules*, 27 :7893, 1994.
- [81] Joen KJ and Roe RJ. *Macromolecules*, 27 :4378, 1994.
- [82] Koizumi S, Hasegawa H, and Hashimoto T. *Macromolecules*, 27 :6532, 1994.
- [83] Janert PK and Schick M. *Macromolecules*, 30, 1997.
- [84] Thompson RB and Matsen MW. *Phys Rev Lett*, 85 :670, 2000.
- [85] Milner ST, Witten TA, and Cates ME. *Macromolecules*, 22 :853, 1989.
- [86] Yang L, Gido SP, Mays JW, Pispas S, and Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 34 :4235, 2001.
- [87] Thompson RB and Matsen MW. *J Chem Phys*, 112 :6863, 2000.
- [88] Bates FS, Maurer WW, Lipic PM, Hillmyer MA, Almdal K, Mortensen K, Fredrickson GH, and Lodge TP. *Phys Rev Lett*, 79 :849, 1997.
- [89] Hillmyer MA, Maurer WW, Lodge TP, Bates FS, and Almdal K. *J Chem Phys*, 103 :4814, 1999.
- [90] Washburn NR, Lodge TP, and Bates FS. *J Chem Phys*, 104 :6987, 2000.
- [91] Jeon HS, Lee JH, Balsara NP, and Newstein MC. *Macromolecules*, 31 :3340, 1998.

-
- [92] Fredrickson GH and Bates FS. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys*, 35 :2775, 1997.
- [93] Fredrickson GH and Bates FS. *Eur Phys J B*, 1 :71, 1998.
- [94] Falus P, Xiang H, Borthwick MA, Russell TP, and Mochrie SGJ. *Physical Review Letters*, 93 :145701, 2004.
- [95] Ryu CY, Ruolainen J, Fredrickson GH, Kramer EJ, and Hahn SF. *Macromolecules*, 35 :2157, 2002.
- [96] Fetters LJ, Lohse DJ, Richter D, Witten TA, and Zirkel A. *Macromolecules*, 27 :4639, 1994.
- [97] Hallden-Abberton M. *Polym Mat Sci Eng*, 68 :245 and 249, 1993.
- [98] Bortnick NM, Hallden-Abberton M, and Goldman TD. *EP 0500361A2*, 1992.
- [99] Jamieson A and McNeill IC. *Eur Polym J*, 10 :217, 1974.
- [100] Grant DH and Grassie N. *Polymer*, 1 :125, 1960.
- [101] Guerret O, Gerard P, Magnet S, Passade-Boupat N, and Savinaud F. *Polymer Preprint*, 46 :303, 2005.
- [102] Padwa AR, Sasaki Y, Wolske KA, and Macosko CW. *J Polym Sci : Part A : Polym Chem*, 33 :2165, 1995.
- [103] McNeill IC. *Eur Polym J*, 4 :21, 1968.
- [104] Kohan M I. *Nylon plastics Handbook*. Hanser, 1995.
- [105] Marconi W, Piozzi A, and Marcone R. *Eur Polym J*, 37 :1021, 2001.
- [106] Orzeszko A and Sikorski A. *Eur Polym J*, 29 :593, 1993.
- [107] Rodriguez-Rios H, Nuno-Donlucas SM, Puig JE, Gonzalez-Nunez, and Schulz PC. *J Appl Polym Sci*, 91 :1736, 2004.
- [108] Lahor A, Nithitanakul M, and Grady BP. *Europ Polym J*, 40 :2409, 2004.
- [109] Smith P and Goulet L. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys*, 31 :327, 1993.
- [110] Leibler L, Rubinstein M, and Colby RH. *Macromolecules*, 24 :4701, 1991.
- [111] Broseta D, Fridricken G, Helfand E, and Leibler L. *Macromolecules*, 23 :132, 1990.
- [112] Kinning DJ, Winey KI, and Thomas EL. *Macromolecules*, 21 :3502, 1988.
- [113] Espinat D. *Revue de l'institut français du pétrole*, 45 :6, 1990.
- [114] Ferreiro V, Pennec Y, Séguéla R, and Coulon G. *Polymer*, 41 :1561, 2000.
- [115] Hamley I W. *Advances in Polymer Science*, 48 :113, 1999.

- [116] Xu J T, Turner S C, Fairclough J P A, Mai S M, Ryan A J, Chaibundit C, and Booth C. *Macromolecules*, 35 :3614, 2002.
- [117] Loo YL, Register R A, Ryan A J, and Dee G T. *Macromolecules*, 34 :8968, 2001.
- [118] Loo YL, Register R A, and Ryan A J. *Phys Rev Lett*, 84 :4120, 2000.
- [119] Tol R T, Mathot V B F, and Groeninckx G. *Polymer*, 46 :369, 2005.
- [120] Tol R T, Mathot V B F, and Groeninckx G. *Polymer*, 46 :383, 2005.
- [121] Kim Y K and Park S J. *J App Polym Sci*, 43 :357, 1991.
- [122] Loo YL, Register R A, and Ryan A J. *Macromolecules*, 35 :2365, 2002.
- [123] Robitaille C and Prud'homme J. *Macromolecules*, 16 :665, 1983.
- [124] Tol R T, Mathot V B F, and Groeninckx G. *Polymer*, 46 :2955, 2005.
- [125] Chen H L, Hsiao S C, Lin T L, Yamauchi K, Hasegawa H, and Hashimoto T. *Macromolecules*, 34 :671, 2001.
- [126] Holmes D R, Bunn C W, and Smith D J. *J Polym Sci*, 17 :159, 1955.
- [127] Arimoto H, Ishibash M, Hirai M, and Chatani Y. *J Polym Sci A*, 3 :317, 1965.
- [128] Miller R L, Boyer R F, and Heijnoer J. *J Polym Sci : Polym Phys Ed*, 22 :2021, 1984.
- [129] Liberti FN and Wunderlich BJ. *J Polym Sci PtA-2*, 6 :833, 1968.
- [130] Sauer BB, Kampert WG, Neal Blanchard E, Threefoot SA, and Hsiao BS. *Polymer*, 41 :1099, 2000.
- [131] Tol R T, Mathot V B F, Reynaers B, Goderis B, and Groeninckx G. *Polymer*, 46 :2966, 2005.
- [132] Medellin-Rodriguez FJ, Lopez-Larios L, Zapata-Espinoza, Davalos-Montoya O, Phillips PJ, and Lin JS. *Macromolecules*, 37 :1799, 2004.
- [133] Hu GH and Cartier H. *Macromolecules*, 32 :4713, 1999.
- [134] Birshtein TM, Zhulina EB, Polotsky AA, Abetz V, and Stadler R. *Macromol Theory Simul*, 8 :151, 1999.
- [135] Girard-Reydet E, Pascault JP, Bonnet A, Court F, and Leibler L. *Macromol Symp*, 198 :309, 2003.
- [136] Rebizant V, Venet AS, Tournilhac F, Girard-Reydet E, Navarro C, Pascault JP, and Leibler L. *Macromolecules*, 37 :8017, 2004.
- [137] Corte L, Beaume F, and Leibler L. *Polymer*, 46 :2748, 2005.
- [138] Koulic C, Yin Z, Pagnoulle C, and Jerome R. *Angew Chem Int Ed*, 41 :2154, 2002.

- [139] Koulic C and Jerome R. *Macromolecules*, 37 :3459, 2004.
- [140] Macosko CW. *Macromol Symp*, 149 :171, 2000.
- [141] Auschra C and Stadler R. *Macromolecules*, 26 :6364, 1993.
- [142] Harrats C, Blachre S, Fayt R, Jerome R, and Teyssie Ph. *J Polym Sci : Part B : Polym Phys*, 33 :801, 1995.
- [143] Lesec J. *Les techniques de l'ingénieur*, 1465, 1994.
- [144] Girardon V, Correia I, Tessier M, and Marechal E. *Eur Polym J*, 34 :363, 1998.
- [145] Johnsen A, Klesper E, and Wirthlin T. *Makromol Chem*, 177 :2397, 1976.
- [146] Kato Y, Yuyama M, Moritani M, Matsuura H, Ijima S, and Hashimoto T. *US patent 4789709*, 1988.
- [147] Laurer JH, Smith SD, Samseth J, Mortensen K, and Spontak RJ. *Macromolecules*, 31 :4975, 1998.

Copolymères greffés et matériaux nanostructurés à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyamide-6

Cette étude porte sur l'élaboration de matériaux polymères nanostructurés à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de polyamide-6 (PA-6). Les mélanges sont réalisés par extrusion réactive, c'est à dire par mélangeage en fondu de chaînes de polymères portant des groupes mutuellement réactifs. La réaction de greffage a lieu entre la fonction amine en bout de chaîne du PA-6 et des groupes anhydride le long des chaînes de PMMA. Les compositions des mélanges extrudés et des copolymères formés peuvent être déterminées, dans la plupart des systèmes, à l'aide d'une méthode de caractérisation principalement basée sur la chromatographie d'exclusion stérique. Ces résultats combinés à la microscopie électronique en transmission ont permis de déterminer les caractéristiques optimales des polymères employés (composition du PMMA réactif et taille des chaînes de PA-6) afin de former des mélanges nanostructurés. Dans ce système, la formation de mélanges nanostructurés est limitée à des PA-6 de faible masse molaire. En revanche, lorsqu'un copolymère à bloc contenant deux blocs PMMA fonctionnalisés anhydride et un bloc central incompatible est utilisé dans les mélanges, la taille de la dispersion n'est que légèrement affectée par la taille des chaînes de PA-6. La cristallinité du PA dans les matériaux nanostructurés a été étudiée. Les propriétés des matériaux étudiées ici (résistance aux solvants et évolution du module de conservation avec la température) peuvent être corrélées à leur structuration et à la connectivité des domaines de PA-6 dans le matériau.

Mots clés : extrusion réactive, polyamide, PMMA, nanostructuration, copolymères greffés

Graft copolymers and nanostructured blends of polymethylmethacrylate and polyamide-6

This work focuses on the synthesis of nanostructured polymeric materials based on polymethylmethacrylate (PMMA) and polyamide-6 (PA-6). Blends are prepared by reactive blending, namely melt-mixing of polymers bearing mutually reactive groups. The grafting reaction occurs between the amino end-group of PA-6 and glutaric anhydride units distributed along PMMA backbones. The compositions of the extruded blend and of the graft copolymer can be estimated in most cases using a method based on size exclusion chromatography. These results combined to transmission electron microscopy were used to design the polymer system (composition of functionalized PMMA and length of PA chains) to achieve stable nanostructured blends. In PMMA/PA-6 blends, PA-6 grafts must be short to get fine morphologies. When a triblock copolymer, composed of a central part incompatible with functionalized PMMA end-blocks, is used in the blends, stable nanostructured blends are achieved whatever the length of PA chains is. Crystallinity of PA-6 in the blends was studied. The materials exhibit interesting properties like solvent and thermomechanical properties, which can be related to the self-assembly and the possibility to connect PA-6 domains throughout the materials.

Key words : reactive blending, polyamide, PMMA, self-assembly, graft copolymer