



HAL
open science

Elaboration de nouveaux élastomères thermoplastiques biosourcés à base d'huiles végétales

Christopher Costa

► **To cite this version:**

Christopher Costa. Elaboration de nouveaux élastomères thermoplastiques biosourcés à base d'huiles végétales. Polymères. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0136 . tel-03794048

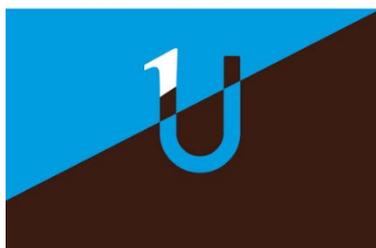
HAL Id: tel-03794048

<https://theses.hal.science/tel-03794048>

Submitted on 3 Oct 2022

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.



THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Christopher Costa**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : POLYMERES

.....

Elaboration de nouveaux élastomères thermoplastiques biosourcés à base d'huiles végétales

.....

Sous la direction de : Pr Henri CRAMAIL

Co-encadrants : Dr Thierry BRIFFAUD, Dr Quentin PINEAU et Dr Etienne GRAU

Soutenue le 02/10/2020

Devant la commission d'examen formée de :

M. Sylvain CAILLOL
M. François TOURNILHAC
Mme Sophie GUILLAUME
M. Henri CRAMAIL
M. Etienne GRAU
M. Thierry BRIFFAUD
M. Quentin PINEAU

Directeur de recherche, CNRS
Directeur de recherche, CNRS
Directrice de recherche, CNRS
Professeur, Université Bordeaux
Maitre de conférences, Université Bordeaux
Ingénieur, ARKEMA
Ingénieur, ARKEMA

Rapporteur
Rapporteur
Présidente du Jury
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué au bon déroulement de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Henri Cramail, Professeur à l'université de Bordeaux, qui a dirigé cette étude, pour ses qualités humaines et sa confiance. Je me permets également de souligner sa patience et sa forte disponibilité malgré son emploi du temps très chargé. Ses qualités scientifiques, ainsi que ses conseils avisés, particulièrement sur mon expression, m'ont permis d'être plus scientifique de jour en jour.

Je tiens à remercier tout particulièrement Dr Etienne Grau, mon encadrant de proximité. Ses connaissances m'ont permis d'apprendre énormément d'un point de vue scientifique. L'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de cette étude ainsi que ses conseils avisés ont été un réel soutien.

Je suis très reconnaissant au Pr. Sylvain Caillol et au Pr. François Tournilhac d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à la Pr. Sophie Guillaume, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une thèse CIFRE en collaboration avec Arkema. Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Polyco, à commencer par les techniciens, Emilie, Mathieu, et particulièrement Thomas pour la synthèse de précurseurs, puis Marie-Ange et Joel pour leur aide précieuse sur la synthèse d'un copolymère au Cerdato. Je tiens également à remercier les ingénieurs d'études François, Régis pour leur aide sur la cristallinité et la rhéologie. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Fabien Debaud, directeur du centre de recherche à Serquigny de m'avoir permis de venir au Cerdato notamment lors de mon stage de dernière année d'école d'ingénieur, m'ayant ainsi donné envie de poursuivre en thèse. Je souhaite également remercier Jean-Jacques Flat chef de la conception au sein du laboratoire. Enfin j'aimerais finir par remercier chaleureusement mes deux encadrants Quentin Pineau et Thierry Briffaud. Leur qualités scientifiques et humaines ont permis d'avoir excellentes relations avec le LCPO, notamment lors de nos réunions régulières qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Je tiens également à remercier Mr Ahmed Bentaleb du laboratoire CRPP pour la réalisation des analyses de diffraction des rayons X et Mme Sabrina Lacomme du BIC pour l'imagerie TEM.

Je tiens également à exprimer ma sympathie et mes remerciements à l'ensemble du personnel permanent du LCPO et tout particulièrement, Gilles, Anne-Laure, Éric, Sylvain, Frédéric, Corinne, Claude, Dominique, Loïc sans oublier Emmanuel, Gérard et surtout Cédric qui m'a beaucoup aidé notamment à la mise en place du montage assez particulier pour la synthèse des copolymères. Je remercie également Guillaume Fleury pour son expertise sur les copolymères à blocs et Jean-François Le Meins pour son expertise sur la rhéologie et enfin le Pr. Sébastien Lecommandoux, directeur du LCPO de m'avoir accepté dans ce laboratoire.

Un grand merci également à tous les doctorants, ex-doctorants, post-doc et stagiaires rencontrés et appréciés au LCPO (Martin, Boris, Dounia, Benjamin, Laura, Anderson, Jamie, Lea, Etienne, Quentin P., David, Quentin S., Antoine, J-B, Fiona, Jérémy, Anne, Jessie, Florian, Erwan, Pauline, Cédric, Thaïssa, Victor, Nicolas, Péroline, Julien, Guillaume C. Arthur S. Manon, Florian A., Michèle, Guillaume G., Martin F., Louis, Paul, Tim, Pedro, Anouk, Coralie, Tomasso, Geoffrey, Laurianne, Cindy, Guillaume, Alizée, Nicoletta, Flo, Solène, Daniele, Artur W., Léa, Hélène, Leïla, Monica, Vangelis, Peter, Valentin, Hanae, Pierre, Margaux, Chloé, Pablo, Ariana, Gladys.

Je remercie mes amis Parisiens qui sauront se reconnaître en lisant ces lignes, dont certains m'accompagnent depuis de nombreuses années et ont toujours été là, malgré la distance. Cette thèse, en venant à Bordeaux, m'aura également permis de me rapprocher de mon ami d'enfance Pierre, 25 ans d'amitié...

Je remercie aussi toute ma famille et particulièrement mes parents et ma sœur pour leur soutien.

Enfin je souhaite remercier spécialement Augustine (et sa famille), qui m'a soutenu jusqu'au bout avec énormément de patience.

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information ».

Albert Einstein

« La science doit s'accommoder à la nature. La nature ne peut s'accommoder à la science »

Ferdinand Brunot

Table des matières

<i>Liste des abréviations</i>	7
INTRODUCTION	9
Références	13
 <i>CHAPITRE 1 : Copolymères multiblocs aux propriétés d'élastomères thermoplastiques : des systèmes pétro-sourcés aux biosourcés</i>	
15	
I. Présentation des familles d'élastomères thermoplastiques	17
I.1. Introduction et définition	17
I.2. Elastomères thermoplastiques oléfiniques	19
I.3. Elastomères thermoplastiques multiblocs	22
I.4. PEBA(X).....	25
II. Elastomères thermoplastiques biosourcés	28
II.1. Introduction.....	28
II.2. Blocs souples biosourcés	28
II.3. Blocs rigides biosourcés	38
III. Ségrégation de phase des copolymères à blocs	46
III.1. Théorie et morphologie de copolymères à blocs.....	46
III.2. Techniques d'analyse du phénomène de ségrégation de phase.....	52
Conclusion	59
REFERENCES	61
 <i>CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples à base de dimères d'acides gras et des pré-polymères rigides de type polyamide 11</i>	
73	
INTRODUCTION	75
I. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyester	76
I.1. Synthèses des pré-polymères polyesters souples	76
I.2. Caractérisation des pré-polymères polyester	77
Conclusions.....	82

Table des matières

II. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyamide.....	83
II.1. Synthèse des pré-polymères souples polyamide	83
II.2. Caractérisation des pré-polymères souples polyamide	84
Conclusions.....	89
III. Synthèse et caractérisations des pré-polymères rigides polyamide-11.....	90
III.1. Synthèse des pré-polymères rigides polyamide	90
III.2. Caractérisation des pré-polymères PA-11	91
Conclusions.....	96
Conclusion sur la synthèse des pré-polymères	96
IV. Partie expérimentale	97
V. Références	99
Annexes.....	101
Annexe 1 : RMN.....	101
Annexe 2 : fiche renseignement CRODA™ des <i>Pripol</i> ®.....	113
 <i>CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisation de poly(ester-b-amide)s</i> <i>(PEsBA) comportant un bloc souple issu de dimères d'acides gras.....</i>	
<i>115</i>	<i>115</i>
Introduction.....	117
I. Synthèse et caractérisations des PEsBAs de type F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH	119
I.1. Synthèse des PEsBAs F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH.....	119
I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des PEsBAs F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH	120
I.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH F1	133
Conclusion sur les F1 : PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH.....	140
II. Synthèse et caractérisation des PEsBA F2 : HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂	141
II.1. Synthèse des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH ₂	141
II.2. Caractérisations structurales et morphologiques des F2 HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH ₂ .	142
II.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA F2 : HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH ₂	154
II.4. Conclusion sur les HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH ₂ F2	161
III. Effet des ramifications contenues dans les pré-polymères sur les copolymères de type PEsBA 2.....	162
III.1. Synthèse de copolymères PEsBA 2 ramifiés	162

Tables des matières

III.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères PEsBA 2 ramifiés	164
III.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA 2 ramifiés	173
III.4. Conclusions sur les effets de ramifications	177
Conclusions.....	178
IV. Partie expérimentale	180
V. Références	188
Annexes	189
Annexe 1 : RMN.....	189
Annexe 2 : rhéologie.....	201
<i>CHAPITRE 4 : Synthèse de PEsBA : influence du procédé de synthèse sur les propriétés morphologiques et mécaniques.</i>	<i>211</i>
Introduction.....	213
I. Synthèses et caractérisations de copolymères type PEsBA 1 sans synthèse des pré-polymères souples HO-PEs-OH (procédé 2)	214
I.1. Synthèse des copolymères de type PEsBA 1 <i>via</i> le procédé 2.....	214
I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères PEsBA réalisés via le procédé 2	215
I.3. Caractérisations mécaniques des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2	223
Conclusion sur les copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2.....	228
II. Synthèse et caractérisation des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2	230
II.1. Synthèse des copolymères PEsBA F2 issus du procédé 2	230
II.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2.....	232
Caractérisations mécaniques des copolymères issus du procédé 2 type PEsBA F2.....	239
II.3. Conclusion sur les copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2.....	243
III. Copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères.....	245
III.1. Synthèse de copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères	245
III.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères UE type PEsBA	246
III.3. Caractérisations mécaniques des copolymères UE type PEsBA.....	252
Conclusions sur les copolymères UE.....	256
Conclusions sur les différents procédés	257

Table des matières

IV. Partie expérimentale	259
V. Références	263
Annexes	264
Annexe 1 : RMN.....	264
Annexe 2 : rhéologie.....	269
<i>CHAPITRE 5: Synthèse et caractérisation de copolyamides (COPA) dont le bloc souple est issu de dimères d'acides gras.</i>	<i>275</i>
INTRODUCTION	277
I. Synthèse et caractérisation des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH.....	278
I.1. Synthèse des COPAs H ₂ N-PAP-NH-CO-PA-11-COOH.....	278
I.2. Caractérisation des H ₂ N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH.....	279
I.3. Conclusion sur les H ₂ N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH.....	290
II. Synthèse et caractérisation des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂	291
II.1. Synthèse des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH ₂	291
II.2. Caractérisations des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH ₂	291
Conclusion sur les HOOC-PAP-(CO)-HN-PA11-NH ₂	303
III. Conclusions sur les COPA	304
IV. Partie expérimentale	305
V. Références	310
Annexes	311
Annexe 1 : RMN.....	311
Annexe 2 : Rhéologie.....	317
<i>Conclusions et perspectives</i>	<i>321</i>
<i>Matériel et méthodes</i>	<i>329</i>
I. Matériel	329
II. Méthodes	329
II.1. Résonance magnétique nucléaire (NMR)	329
II.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	329
II.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	330
II.4. Mise en forme	330
II.5. Analyses mécaniques différentielle (DMA).....	330

Tables des matières

II.6.	Microscopie à force atomique (AFM)	330
II.7.	Microscopie électronique à transmission (TEM).....	330
II.8.	Dynamométrie	331
II.9.	Rhéologie.....	331
II.10.	Diffusion des rayons X	332
II.11.	Montage	333

Liste des abréviations

ADMET : acyclic diene metathesis	PRIC : poly(acide ricinoléique)
AFM : microscopie à force atomique	PS : polystyrène
AS : Acide sébacique	PTMC : poly(triméthylène carbonate)
COPA : copolyamide	PTMG : poly(tetraméthylène glycol)
COPE : copolyester ether	PU : polyuréthane
Đ : dispersité	R : ratio
DMA : analyse mécanique différentielle	RMN : résonance magnétique nucléaire
DSC : calorimétrie différentielle	ROM : ring-opening metathesis
E : module d'Young	ROMP : ring-opening metathesis polymerization
E' : module élastique	ROP : ring-opening polymerization
E'' : module de perte	SAXS : small-angle X-ray scattering
EVA : copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle	SBS : styrène-butadiène-styrène
F : fraction massique	SEC : chromatographie d'exclusion stérique
FDCA : diacide furanoïque	SEBS : styrène-éthylène-butadiène-styrène
FDME : furane diester méthylique	SIS : styrène-isoprène-styrène
G' : module de conservation	T : température
G'' : module de perte	T.A. : température ambiante
HDI : hexaméthylène diisocyanate	Tan δ : facteur de perte
HOOC-PEs-COOH : polyester diacide	Tc : température de cristallisation
HO-PEs-OH : polyester diol	TDI : toluène diisocyanate
HOOC-PA-11-COOH : polyamide 11 diacide	Tf : température de fusion
HOOC-PAP-COOH : polyamide gras souple diacide	T _g : température de transition vitreuse
H ₂ N-PA-11-NH ₂ : polyamide 11 diamine	THF : tétrahydrofuran
H ₂ N-PAP-NH ₂ : polyamide gras souple diamine	Ti(iOPr) ₄ : isopropoxyde de titane
MDI : 4,4'-méthylènebis(phenylisocyanate)	T _{ODT} : Température de transition ordre-désordre
MeOH : méthanol	TPA : acide téréphtalique
\bar{M}_n : masse molaire moyenne en nombre	TPE : élastomère thermoplastique
\bar{M}_w : masse molaire moyenne en poids	TPO : élastomère thermoplastique à base oléfinique
N : degré de polymérisation	TPU : élastomère thermoplastique uréthane
n-BuLi : butyllithium	WAXS : wide-angle X-ray scattering
PA 6 : polyamide 6	Zn(OBu) ₄ : tétrabutoxyde de zirconium
PA-11 : polyamide 11	ΔH_c : enthalpie de cristallisation
PA-12 : polyamide 12	ΔH_f : enthalpie de fusion
PB : polybutadiène	ΔH_m^0 : enthalpie de fusion d'un état 100% cristallin
PBT : poly(téréphtalate de butylène)	$ \eta^* $: viscosité complexe
PBS : poly(butylène succinate)	Φ_R : phase rigide
PCL : poly(ϵ -caprolactone)	Φ_S : phase souple
PDL : pentadécalactone	X : taux de cristallinité
PDLA : poly(D-lactide)	χ : paramètre d'affinité
PDLLA : poly(D,L-lactide)	
PE : polyéthylène	
PEBA : Poly(éther-b-amide)	
PEG : poly (éthylène glycol)	
PEN (polynaphtalate d'éthylène)	
PEsBA : Poly(ester-b-amide)	
PET : poly(téréphtalate d'éthylène)	
PI : polyisoprène	
PLA : polylactide or poly(lactic acid)	
PLLA : poly(L-lactide)	
PM : polymenthide	
PP : polypropylène	
PPG : poly(propylène glycol)	

INTRODUCTION

Depuis l'avènement des polymères, ces derniers ont pénétré la plupart des technologies courantes ou de pointe et ce pour de multiples raisons liées notamment à leur processabilité, leur légèreté, et surtout leur excellent rapport coût/performance. Ainsi, la production mondiale de 'plastiques' en 2018 s'élevait à 359 millions de tonnes, avec une part prépondérante pour les polyoléfinés (environ 70 %). La demande étant grandissante (croissance de 4 % / an), ce nombre n'est pas près de diminuer malgré la récente interdiction des plastiques à usage unique (emballage) en raison de leur impact néfaste sur l'écosystème de la planète, notamment dû à une mauvaise gestion de leur fin de vie. Ces plastiques à usage unique ne sont bien évidemment pas les seuls plastiques à être critiqués, cependant, même leurs détracteurs ne peuvent se passer de leurs bienfaits !

En tant qu'acteur de la recherche sur les matériaux polymères, il est de notre devoir de trouver des solutions pour éviter que ces derniers ne se retrouvent dans des décharges ou au fond des océans. Une solution, la plus pérenne, serait l'utilisation de polymères biodégradables, mais ces derniers ne remplissent pas, à ce jour, les cahiers des charges de la plupart des technologies. La capacité de recycler les polymères thermoplastiques (recyclages mécaniques voire chimiques) est un autre enjeu capital qui permettrait de mieux maîtriser les ressources fossiles et d'éviter l'accumulation de déchets. Parmi les matériaux polymères, les réseaux tridimensionnels (thermodurcissables et élastomères) ne sont pas recyclables en raison de leur infusibilité, liée à leur nature réticulée. C'est une des raisons pour lesquelles, les élastomères thermoplastiques (TPE), polymères linéaires présentant à la fois les propriétés des thermoplastiques et des élastomères, ont vu le jour.

Ces TPE représentent une classe de matériaux polymères très importante en raison de leurs propriétés très originales, même si les volumes produits ont sans commune mesure avec ceux des 'big five', à savoir les polymères de commodité, tels que le PE, PP, PS, PVC et PET. Les TPEs sont le plus souvent utilisés pour des applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés peuvent être très diverses en fonction de leur nature chimique, de leur composition et de leur morphologie hétérogène, associant des phases souple et rigide, à la température d'utilisation. En effet, le phénomène de ségrégation entre phases souples et rigides confère aux TPEs ces propriétés d'élastomère thermoplastiques. L'éventail des applications est considérable car il est possible de concevoir des TPEs assez souples pour l'élaboration d'un élastique ou très rigides pour réaliser des casques de chantier ! Les TPEs sont divisés en plusieurs familles et parmi

Introduction

celles-ci, les TPO (à base oléfinique), TPS (dérivés du styrène) et les TPEs multiblocs, polyuréthane (TPU), copolyester-éther (COPE) et poly(éther-b-amide) (PEBA). Ces derniers représentent la part la moins importante en volume par comparaison aux TPO et TPS, mais leurs propriétés spécifiques font de ces derniers des polymères qualifiés de spécialité. Cependant, comme il est possible de le voir sur la Figure ci-dessous, les gammes de dureté entre toutes ces catégories de TPEs sont comparables et c'est donc leur nature chimique intrinsèque liée à la présence de fonctions ester, uréthane ou amide qui leur confère leur spécificité et permet de les différencier. Un des objectifs principaux de la thèse est ainsi de trouver des voies permettant d'élargir la gamme des PEBA et particulièrement vers les grades les plus souples.

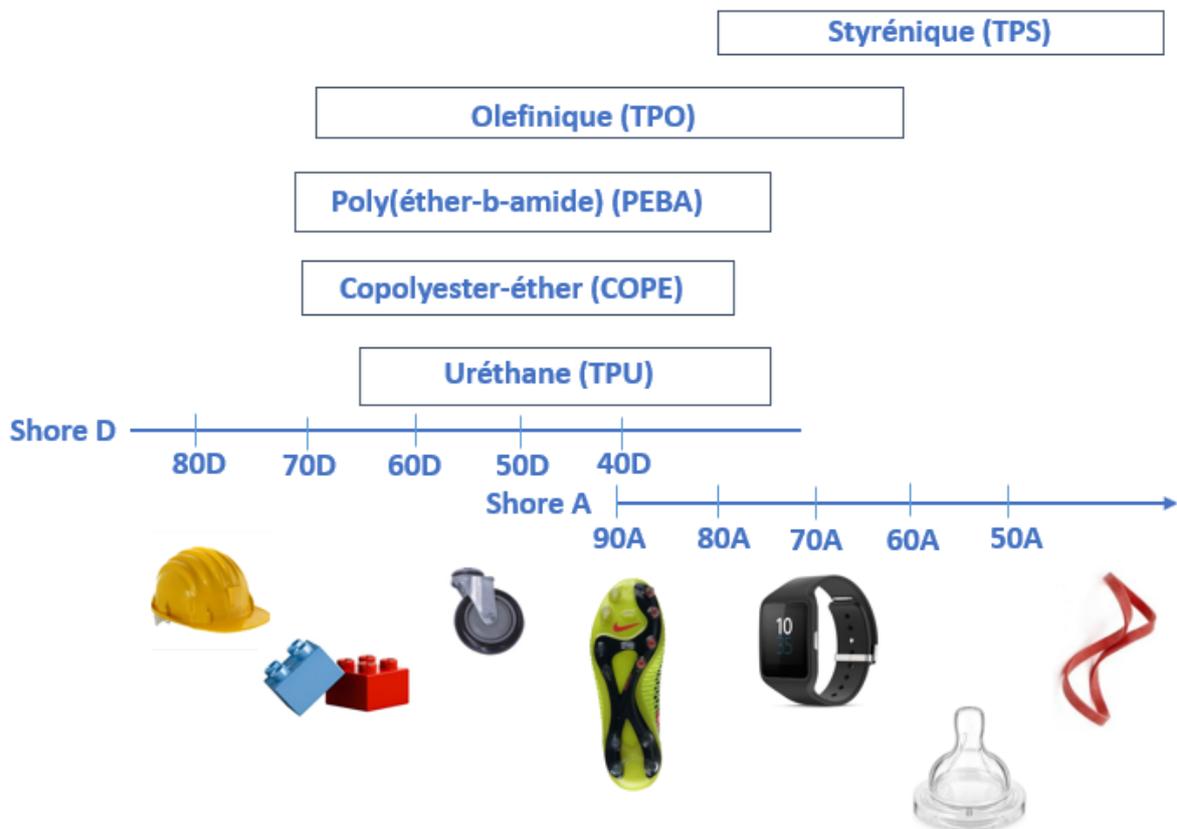


Figure 1 : Classement des TPEs selon leur dureté.

Comme leur nom l'indique et faisant partie de la gamme des TPE multiblocs, les *Pebax*® d'Arkema sont des poly(éther-b-amide), PEBA, composés d'un bloc souple polyéther et d'un bloc rigide polyamide. C'est l'utilisation du polyamide en tant que bloc rigide qui fait la grande spécificité des TPE *Pebax*® en comparaison des autres TPE multiblocs. En effet, en plus de générer de nombreuses liaisons hydrogène intermoléculaires, ces derniers présentent une densité proche de 1, valeur plus faible que celle d'autres systèmes, tels les TPUs (densité proche de 1,3). Une des principales caractéristiques des TPE *Pebax*®, est la capacité qu'ont ces matériaux à posséder un excellent retour élastique (le meilleur sur le marché des TPEs), à

température ambiante, Cette caractéristique s'explique, en partie, par le phénomène de ségrégation entre les deux phases souple et rigide, quantifiée par un paramètre d'interaction $\chi_{\text{polyamide-polyéther}}$ très élevé (dépendant du polyamide utilisé et du polyéther utilisé) assurant ainsi un fort indice de ségrégation entre les deux phases. Ainsi les TPE *Pebax*® sont notamment utilisés dans la fabrication d'équipements sportifs de haut niveau, et principalement des chaussures de tennis, golf, basketball, football, mais également de ski. En effet, la cristallinité du polytétraméthylène glycol (PTMG) composant la phase souple, garantit un bon retour élastique à basse température. C'est d'ailleurs avec des semelles contenant différentes gammes de *Pebax*® que Eliud Kipchoge a établi le record du monde du marathon, peut-être en partie grâce à cette énergie économisée lors de chaque pas !¹

Le TPE *Pebax*® est un produit phare d'Arkema, jouissant d'un développement de plus de 50 ans qui finalement illustre parfaitement l'esprit de cette entreprise se voulant, performante, à la pointe de la technologie, mais aussi leader dans la transition écologique. Pour ce dernier point, une gamme de *Pebax*® appelé RNEW utilise d'ores et déjà du polyamide 11 (PA-11) pouvant être totalement synthétisé à partir d'acide ricinoléique, acide gras figurant à 84% dans la composition des triglycérides de l'huile de ricin. En revanche, les polyéthers, PTMG notamment, qui composent la phase souple de ces copolymères à blocs, ne sont pas (encore) issus de ressources renouvelables. C'est ainsi dans le but d'obtenir des TPEs à base polyamide totalement bio-sourcés que s'inscrit cette thèse. Il s'agit alors de développer un polymère biosourcé pouvant composer la phase souple de ces TPEs et apportant des propriétés au moins égales à celles des polyéthers actuellement utilisés.

Dans le premier chapitre à vocation bibliographique, les grandes familles d'élastomères thermoplastiques et leurs caractéristiques principales sont présentées. En regard des objectifs de la thèse, un état de l'art des TPEs issus de dérivés biosourcés est ensuite discuté tant pour la phase souple que pour la phase rigide. Les voies permettant l'accès à des synthons monomères et à leur polymère respectif à partir des différentes ressources (biomasse ligno-cellulosique, huiles végétales, terpènes, etc.) sont détaillées et discutées. Il ressort de cette analyse que de nombreux polyesters biosourcés de basse Tg sont disponibles et peuvent être envisagés comme bloc souple en association avec les blocs PA-11 (ou PA-12) rigides. Enfin, dans une autre partie, les phénomènes de ségrégation de phase des copolymères à blocs et les théories s'y rapportant sont discutés. Le cas des copolymères à blocs dont un des blocs est cristallin est notamment abordé dans la mesure où cette situation sera rencontrée dans le cadre de cette thèse. Enfin, un descriptif des méthodes d'analyse des phénomènes de séparation de phase clôture ce premier chapitre.

Introduction

Dans un second chapitre, les synthèses de divers pré-polymères souples de type polyester diacide (HOOC-PEs-COOH) ou diol (HO-PEs-OH) par réaction de polycondensation entre les dimères d'acides gras commercialisés par CRODA™, *Pripol*® 2033 diol, 1009 diacide et la *Priamine*® 1075 diamine sont discutées dans un premier temps. Les synthèses des PA-11 diCOOH ou di-NH₂ par réaction de polycondensation entre l'acide amino-11-undécénoïque, avec l'acide sébacique (HOOC-PA-11-COOH) ou la 1,10 décanediamine (H₂N-PA-11-NH₂) sont également détaillées. Un point essentiel de ce chapitre réside dans la caractérisation de ces prépolymères notamment sur le plan de leur taille et de la nature de leurs bouts de chaînes.

Dans le chapitre 3, les synthèses de copolymères multiblocs de type poly(ester-b-amide) PEsBA, par polycondensation en masse des pré-polymères souples et rigides sont présentées. Les polycondensations envisagées ont conduit à deux familles différentes (HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH, PEsBA 1 et HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂, PEsBA 2) et ce chapitre discute les relations structure-propriétés de ces deux familles. Ce chapitre permettra de comprendre l'effet de la présence de trimères dans les produits CRODA™ sur les caractéristiques et propriétés des copolymères multiblocs synthétisés.

Le quatrième chapitre aborde deux nouveaux procédés de synthèse et met en évidence les différences de morphologie et de propriétés des copolymères. D'une part, le premier procédé consiste à faire réagir les pré-polymères rigides PA-11 directement avec les *Pripol*® 1009 diacide et *Pripol*® 2033 diol, sans synthèse au préalable du bloc souple. D'autre part, le deuxième procédé n'est autre que la polycondensation de toutes les molécules de départ, les *Pripol*® 2033 et 1009, l'acide amino-11-undécénoïque, l'acide sébacique (ou la 1,10 diaminodécane) et d'évaluer l'impact de ce procédé de synthèse sur la morphologie et les propriétés élastomères thermoplastiques des copolymères (théoriquement) statistiques ainsi formés.

Enfin le chapitre cinq présente la synthèse et les propriétés de deux autres familles de copolymères multiblocs de type COPA composées à la fois d'un bloc polyamide souple et d'un bloc PA-11 rigide. Les pré-polymères polyamide souples sont synthétisés à partir du *Pripol*® 1009 diacide et de la *Priamine*® 1075 diamine vu dans le chapitre 2. Les pré-polymères rigides diamines (H₂N-PA-11-NH₂) ou diacides (HOOC-PA-11-COOH), dont la synthèse a également été décrite dans le chapitre 2, sont les mêmes que ceux utilisés dans les chapitres 3 et 4. Ce dernier chapitre permettra de comprendre les effets de l'utilisation de deux pré-polymères dont l'affinité est importante et également d'évaluer l'influence de la nature des fins de chaînes du bloc rigide (amine ou acide) sur les différences de propriétés des différentes familles des copolymères PEsBA (1 et 2) et COPA (3 et 4).

La conclusion donnera une vision globale de la thèse entre les différentes familles de copolymères étudiés, les procédés de synthèse, en relevant les points clés permettant d'obtenir un élastomère thermoplastique ayant des propriétés valorisables industriellement. Enfin, des perspectives à cette étude seront proposées.

Références

- (1) L. Grélo. Marathon en moins de 2 heures _ un cas de dopage technologique _ <https://theconversation.com/marathon-en-moins-de-2-heures-un-cas-de-dopage-technologique-125257>.

***CHAPITRE I : Copolymères multiblocs aux propriétés
d'élastomères thermoplastiques : des systèmes pétro-
sourcés aux biosourcés***

I. Présentation des familles d'élastomères thermoplastiques	17
I.1. Introduction et définition.....	17
I.2. Elastomères thermoplastiques oléfiniques	19
I.2.1. TPO/TPV	19
I.2.2. TPS	20
I.3. Elastomères thermoplastiques multiblocs	22
I.3.1. Introduction.....	22
I.3.2. Blocs souples des TPE multiblocs	22
I.3.3 TPU.....	23
I.3.4 COPE.....	25
I.4. PEBA(X).....	25
II. Elastomères thermoplastiques biosourcés	28
II.1. Introduction	28
II.2. Blocs souples biosourcés.....	28
II.2.1. Polyisoprène	28
II.2.2. Terpènes et terpénoïdes	28
II.2.1. Huiles végétales.....	32
II.3. Blocs rigides biosourcés.....	38
II.3.1. TPS	38
II.3.2. TPU	39
II.3.3. COPE.....	40
II.3.4. PEBA.....	44
III. Ségrégation de phase des copolymères à blocs	46
III.1. Théorie et morphologie de copolymères à blocs	46
III.1.1. Théorie des copolymères di-blocs	46
III.1.2. Copolymères triblocs et multiblocs	48
III.1.3. Copolymères diblocs à multiblocs cristallins.	49
III.2. Techniques d'analyse du phénomène de ségrégation de phase	52
III.2.1. Imagerie.....	52
III.2.2. SAXS et WAXS	55
III.2.3. DSC	56
III.2.4. Rhéologie	57
Conclusion	59
REFERENCES	61

I. Présentation des familles d'élastomères thermoplastiques

I.1. Introduction et définition

C'est dans les années 60 que naît le concept d'élastomères thermoplastiques (TPE) même si des copolymères de type polyuréthane¹ qui deviendront par la suite une famille importante des TPEs étaient déjà décrits dans les années 50. Comme leur nom l'indique, ces matériaux se situent à mi-chemin entre les élastomères et les thermoplastiques. Les élastomères sont des réseaux tridimensionnels lâches issus de la réticulation de chaînes polymères de faible température de transition vitreuse ($< -40^{\circ}\text{C}$). Ces derniers se caractérisent par leur capacité à pouvoir subir des déformations réversibles régies par une variation d'entropie (élasticité caoutchoutique). En revanche, cette réticulation généralement exclut leur reprocessabilité et ces matériaux sont connus pour ne pas être recyclables. A l'opposé, les thermoplastiques qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins sont des polymères linéaires qui peuvent être portés à l'état liquide (on parle de 'fondu' de polymères) leur conférant la capacité d'être recyclable. Les élastomères thermoplastiques, TPEs, sont quant à eux, des mélanges de polymères ou des polymères linéaires de type multi-blocs qui présentent, à la fois, les propriétés d'écoulement d'un thermoplastique et d'élasticité d'un élastomère.

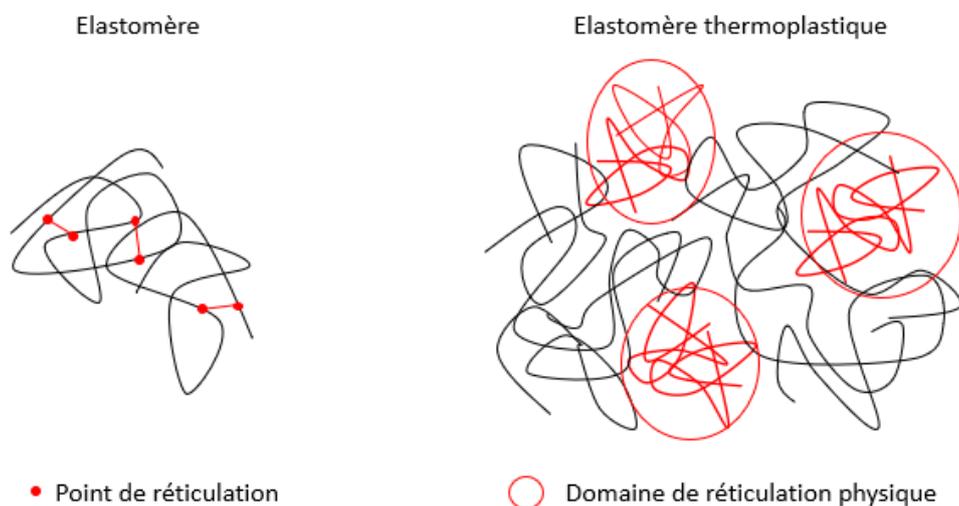


Figure 1-2 : Représentation schématique d'un élastomère thermoplastique

La caractéristique principale des TPEs est de posséder une morphologie biphasique (Figure 1-2). Ces derniers sont généralement composés de deux phases non miscibles présentant des caractéristiques mécaniques opposées, telles une phase rigide et une phase souple. La phase rigide est constituée de chaînes amorphes ou semi-cristallines présentant une T_g et/ou une T_f supérieure à la température ambiante et la phase souple possédant une faible T_g . Le domaine

Chapitre 1 : Bibliographie

d'utilisation d'un TPE se situe le plus souvent entre les températures caractéristiques de chaque phase. Ce domaine correspond finalement au plateau caoutchoutique observé en analyse mécanique différentielle.

L'origine du caractère élastomère d'un TPE s'explique par la présence de domaines de réticulation physique (phase rigide) répartis dans une matrice souple. Ces liens physiques sont le résultat d'interactions faibles (liaisons hydrogène ou interactions de type π -stacking). Les différents types d'interactions sont à la base des différences de comportement entre familles d'élastomères thermoplastiques. Sur le plan structural, les TPEs peuvent être composés du mélange d'homopolymères ou des copolymères multi-blocs. C'est la proportion entre chaque phase, rigide et souple, qui va déterminer les propriétés et ainsi le domaine d'utilisation du matériau.

Une manière de comparer et de classer les TPEs consiste à mesurer leur dureté. Parmi les 12 différentes échelles de dureté, permettant de caractériser tous types de matériaux, on distingue simplement deux échelles de dureté (shore) utilisées pour les polymères selon les normes ISO 868 et 48-4. Le shore A pour les matériaux polymères mous et le shore D pour les matériaux polymères rigides. La dureté est mesurée à l'aide d'un duromètre équipé de pénétrateurs à géométrie différentes selon la dureté mesurée. Selon la nature des polymères et du type d'interactions définissant chaque famille, il est possible d'obtenir une large gamme de duretés, comme illustré Figure 1-3. Il est important de noter que cette mesure est empirique et qu'il n'existe aucune relation simple entre la dureté par pénétration déterminée selon cette méthode et une caractéristique fondamentale quelconque du matériau soumis à l'essai. Néanmoins il est possible d'avoir un ordre de grandeur du module d'Young.

Les TPEs trouvent de nombreuses applications dans les secteurs de l'automobile (40%), des sports et loisirs, du médical, de l'emballage, de l'électronique ; même pour certains objets du quotidien car les propriétés de surface qu'ils apportent tel un 'touché doux' sont recherchées, notamment pour des ustensiles ou des outils. Cependant, cette classe de matériaux polymères ne représente encore qu'une petite partie du marché mondial des polymères (Smithers, 2019) même si leur demande est grandissante.

Dans la suite de ce chapitre, les grandes familles historiques de TPE dans un ordre de présentation qui s'apparente à celui de l'amélioration de leurs performances (mais aussi de la croissance de leur prix) sont présentées. Cette amélioration de propriété est particulièrement liée à la structure de ces TPEs, i.e. s'il existe un lien covalent ou plusieurs entre les polymères constituant les différentes phases. Ce phénomène sera abordé dans la dernière partie de ce chapitre sur la ségrégation de phase des polymères.

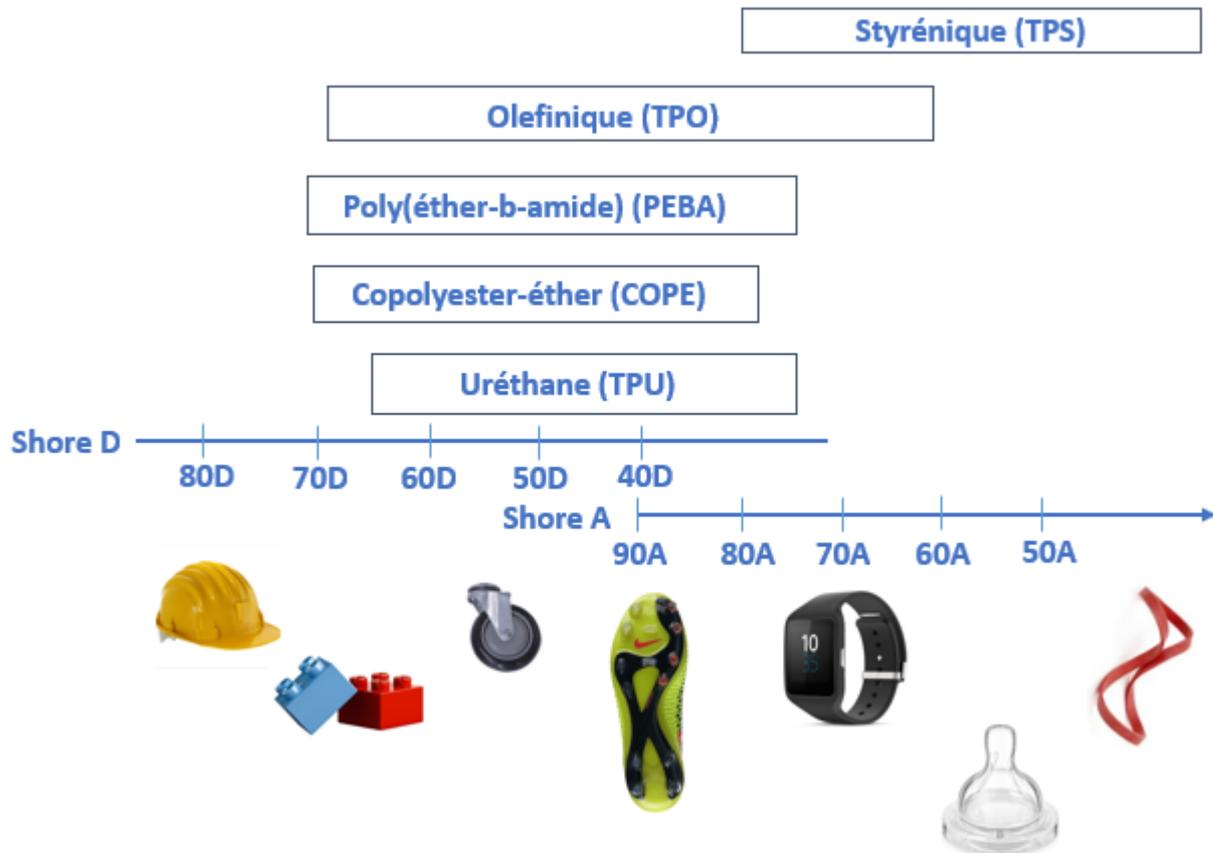


Figure 1-3 : Echelle de dureté des TPEs

1.2. Elastomères thermoplastiques oléfiniques

1.2.1. Elastomère thermoplastique à base oléfinique et vulcanisé (TPO/TPV)

Les TPOs, pour élastomères thermoplastiques de type oléfinique, sont des mélanges physiques de deux polymères formant deux phases et sont les TPE les moins techniques. Ils sont très utilisés, en raison de leur faible coût, surtout dans le domaine automobile, pour des applications pare-chocs. Généralement il s'agit d'une fine dispersion d'une phase souple de type copolymères d'éthylène et de propylène (EPR ou EPDM, contenant en moyenne 60 à 85% d'éthylène et le reste des deux autres) formant des microsphères de 1 à 20 μm de diamètre dans une phase rigide de polypropylène, PP². La température maximale d'utilisation de ces TPOs peut être ajustée en fonction de la nature de la matrice utilisée mais c'est généralement le polypropylène isotactique, iPP présentant une $T_f = 165^\circ\text{C}$ qui est majoritairement considéré.³ Afin d'assurer la meilleure dispersibilité de la phase souple dans l'iPP, la structure chimique des deux phases doit être assez proche. Néanmoins, une ségrégation entre la phase souple et la matrice iPP est observée qui confère des caractéristiques de TPE à ces mélanges (Figure 1-4).

Chapitre 1 : Bibliographie

A la manière d'une émulsion, plus la dispersion est fine, plus cette dispersion est stable et plus les propriétés mécaniques sont améliorées comme a pu le constater Banerjee et al.⁴.

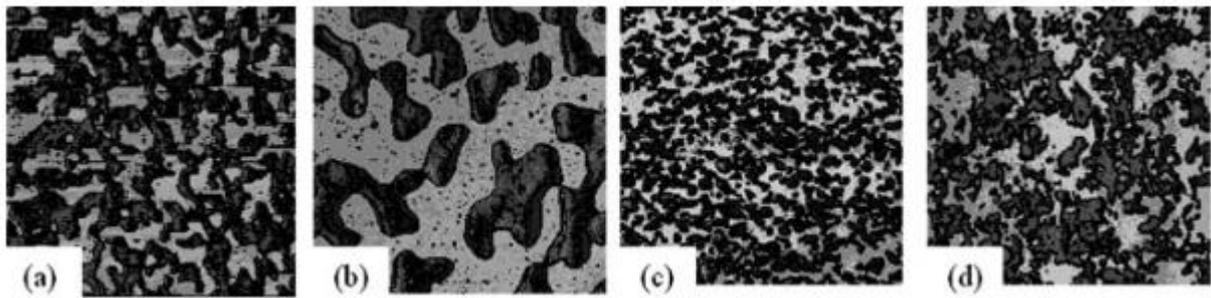


Figure 1-4 : Images AFM en phase de TPO (a,b) et TPV (c,d) de proportion PP/EPDM (50/50) de taille 50x50 µm (a,b) et 15x15 µm (c,d)⁵

Pour améliorer les propriétés mécaniques de ces copolymères, notamment sur le plan des propriétés d'élasticité comme discuté par Jain et al.⁶, la phase souple peut être réticulée (ou vulcanisée)⁷ grâce au diène incorporé au terpolymère⁸, tel que le 5-ethylidène-2-norbornène, dicyclopentadiène ou encore le vinyl-norbornène. Comme on peut l'observer sur la Figure 1-4, l'amélioration des propriétés constatée est liée à la nette diminution de taille des domaines, et ces TPEs, une fois vulcanisés, sont appelés TPV, la phase rigide PP restant inchangée. Malgré la nature réticulée de la phase souple, incompatible avec le caractère cristallin de la phase rigide (iPP), la mise en forme de ces TPVs est possible. Parmi les autres phases souples réticulées employées, on trouve, les EVAs (copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle)⁹ ou encore les silicones.¹⁰

1.2.2. Elastomère thermoplastique styrénique (TPS)

Les TPSs ont pour phase rigide le polystyrène (PS). Les phases souples sont en général des polydiènes, polyisoprène (PI) (ce dernier étant surtout utilisé pour l'analyse des morphologies des copolymères à blocs)¹¹, polybutadiène (PB)¹² ou des copolymères d'éthylène et de butadiène.¹³ Afin d'obtenir un bon contrôle de la morphologie et donc des propriétés des mélanges, les polymères formant la phase souple sont obtenus par polymérisation anionique vivante¹⁴ (Figure 1-5).

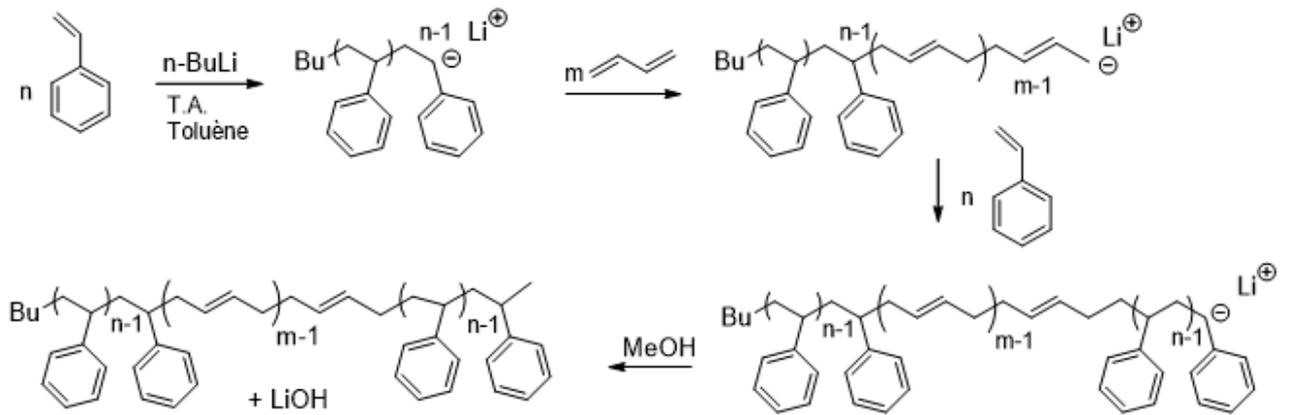


Figure 1-5 : Synthèse d'un copolymère à blocs PS-Pbut-PS (SBS) par voie anionique

Cette méthode de synthèse permet l'obtention de copolymères di-blocs PS-PX (X = I, B) mais aussi tri-blocs. Les SBSs ou SEBSs sont les systèmes les plus utilisés. En effet, contrairement aux TPOs qui sont uniquement des mélanges, le lien covalent entre les polymères constituant les phases des TPSs force le mélange et donc améliore la dispersion des phases l'une dans l'autre. Une amélioration des propriétés mécaniques peut encore être obtenue en réalisant des systèmes multi-blocs comme il a été rapporté par Bates et coll.¹⁵. La théorie sur la ségrégation de phase des copolymères à blocs est rappelée plus loin dans ce premier chapitre.

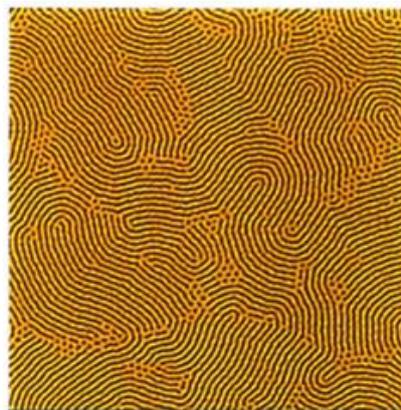


Figure 1-6 : Image de phase (2x2 µm) en AFM d'un TPS triblocs SBS Kraton® D-1102C¹⁶

Les TPSs sont les TPEs les plus proches des élastomères sur le plan de leurs propriétés mécaniques. Ce sont les seuls TPEs utilisés pour les applications nécessitant des gammes de dureté faibles (shore < 75A ou 25D) ; pour cela ils représentent quasiment la moitié du marché des TPE (44%). Ils sont commercialisés par de nombreuses entreprises telles que Repsol, Mitsubishi, Shell ou encore BASF. Ce comportement résulte de la présence d'un bloc souple ayant une T_g très basse (jusqu'à -108°C pour un polybutadiène) et sa capacité à former avec le

Chapitre 1 : Bibliographie

bloc polystyrène un réseau parfaitement ordonné (dû à un mélange très défavorable) comme il est représenté sur la Figure 1-6.

I.3. Elastomères thermoplastiques multiblocs

I.3.1. Introduction

Ces TPEs diffèrent des TPSs et des TPOs par leur voie de synthèse. En effet, ces TPEs sont obtenus par polycondensation ou polyaddition de blocs souples et rigides, donnant lieu à la formation de systèmes multi-blocs. Les pré-polymères de départ, α,ω -difonctionnels, sont généralement de faibles masses molaires mais l'obtention de systèmes multi-blocs permet d'atteindre une masse molaire suffisante garantissant de bonnes propriétés mécaniques. Le bloc rigide est souvent semi-cristallin, et le bloc souple amorphe et de faible T_g . Afin d'obtenir des masses molaires suffisantes, la polycondensation des blocs se fait à la stœchiométrie 1/1 des fonctions réactives. Ces TPE ne représentent que 20% du marché car ils sont plus chers à produire que les TPSs et les TPOs, mais ils sont plus techniques car des systèmes multiblocs permettent généralement d'obtenir une meilleure homogénéisation d'une phase dans l'autre. Pour ces raisons, ils sont considérés comme des polymères de spécialité. Comme indiqué Figure 1-3, les grades de dureté de tous ces TPEs sont très proches. Les propriétés physiques et chimiques sont très variées et dépendent fortement de la nature chimique des blocs rigides principalement car les blocs souples détaillés ci-dessous sont souvent les mêmes et de 3 types, comme il est discuté ci-après.

I.3.2. Blocs souples des TPE multiblocs

Les caractéristiques souhaitées pour un bloc souple sont, d'une part de posséder une T_g très faible ($<-50^\circ\text{C}$), permettant une très grande mobilité des chaînes à la température d'utilisation et donc une plus grande élasticité au matériau et, d'autre part, de présenter le moins d'affinité possible avec le bloc rigide. Les blocs souples employés sont en grande majorité, des polyesters aliphatiques dihydroxytélechéliques tels le poly(adipate de tétraméthylène) (PTMA), de poly(adipate d'hexaméthylène) (PHMA), ou encore la polycaprolactone, PCL, et des polyéthers dihydroxytélechéliques, poly(éthylène glycol) (PEG), poly(propylène glycol) (PPG), et particulièrement le poly(tétraméthylèneglycol) (PTMG).

Ces polyesters offrent une rigidité supérieure que leurs homologues polyéthers mais sont généralement plus sensibles à l'hydrolyse et offrent moins d'élasticité au matériau que ces derniers. En effet, afin d'obtenir les grades ayant la plus grande élasticité, ce sont généralement les polyéthers qui sont utilisés et particulièrement le PTMG car ce dernier possède une très

basse T_g (-86°C) (Figure 1-7) et une température de fusion entre 20 et 30 $^\circ\text{C}$ dépendante de la taille du pré-polymère employé, ce qui permet de moduler les propriétés d'élastomère par comparaison au PPG notamment¹⁷.

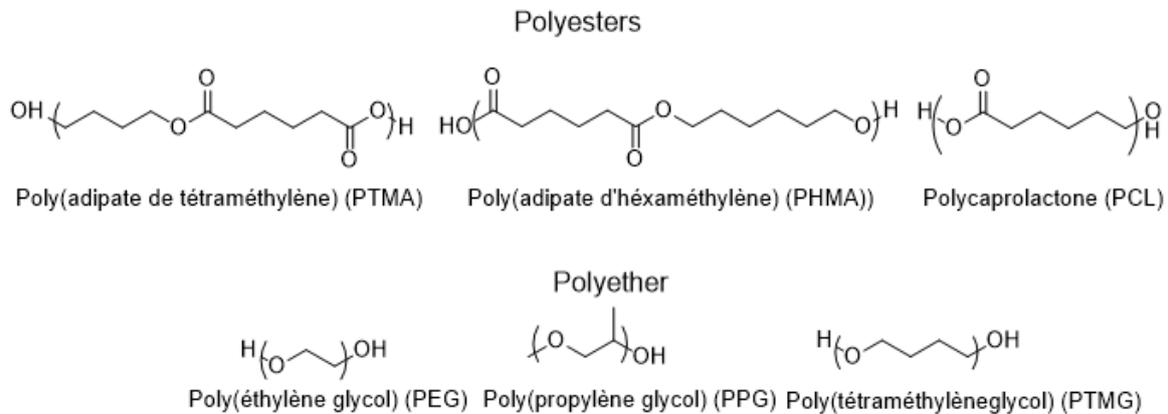


Figure 1-7 : Structure des blocs souples utilisés industriellement pour les TPEs

1.3.3 Elastomère thermoplastique uréthane (TPU)

Les polyuréthanes élastomères thermoplastiques, TPUs, sont issus de la polyaddition entre des diols longs de basse T_g , des diols courts, et des di-isocyanates, conduisant à la formation de liens uréthane¹. La synthèse des TPUs s'effectue généralement en deux étapes. La première étape consiste en la polyaddition du diol long avec le di-isocyanate en se plaçant hors de la stœchiométrie ($\text{OH}/\text{NCO} < 1$) générant les blocs souples porteurs de fonctions isocyanate terminales puis la deuxième étape consiste à additionner le diol court, jouant le rôle d'extenseur de chaînes (Figure 1-8) et ainsi créer les blocs rigides. Finalement, la quantité de fonctions alcool (issues des diols court et long) est égale à la quantité des fonctions isocyanate pour atteindre des masses molaires des TPUs multi-blocs les plus élevées possibles.

Les isocyanates aromatiques, MDI ou TDI, seront choisis pour les grades de TPUs les plus rigides¹⁸ et les isocyanates aliphatiques tels que le HDI¹⁹ ou le H12-MDI²⁰ seront choisis dans le but d'obtenir une certaine transparence (Figure 1-9). Les diols courts utilisés sont le xylène glycol, le 1,4 cyclohexanediméthanol, et plus généralement le 1,4-butane diol (1,4-BDO)¹⁸⁻²⁰ car celui-ci permet d'avoir des modules d'élasticité et d'Young plus importants à proportions égales entre le diol court, long et le di-isocyanate²¹ (Figure 1-10).

Chapitre 1 : Bibliographie

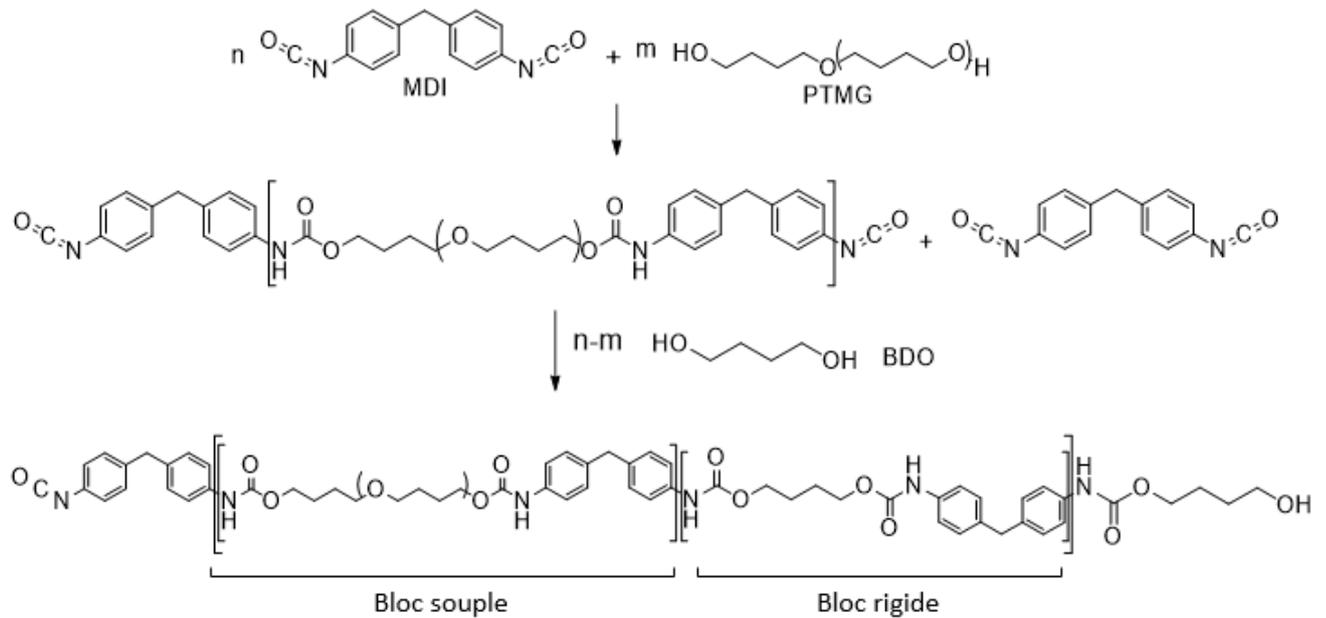


Figure 1-8 : Schéma de synthèse d'un exemple typique d'un TPU tel que l'Elastane

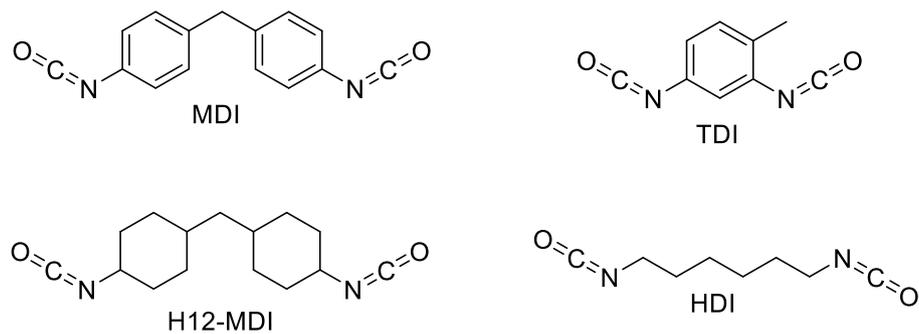


Figure 1-9 : Structure des di-isocyanates utilisés industriellement

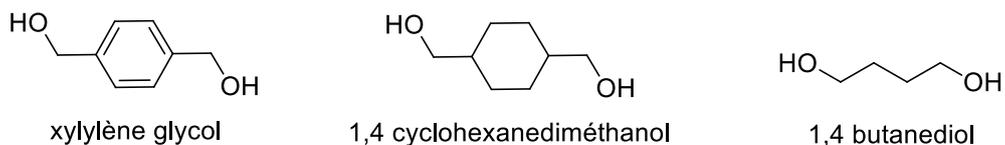


Figure 1-10: Diols courts utilisés industriellement

Malgré une haute toxicité des isocyanates, les TPU représentent la majeure partie des ventes d'élastomères thermoplastiques multiblocs. Les principaux TPU commerciaux sont : le *Desmopan*® de Covestro, l'*Elastollan*® de BASF et l'*Estane*® de Lubrizol. Leurs secteurs d'utilisation sont, entre autres, l'automobile, les chaussures, l'isolation électrique pour leur résistance à l'abrasion, aux déchirures, aux rayures, aux chocs, aux flexions répétées et également pour la facilité de leur recyclage.²²

1.3.4 COPE

A l'instar des TPUs, les polyesters thermoplastiques, COPEs, sont issus de la polycondensation entre deux diols et un diacide. La phase rigide des COPEs est composée d'un polyester semi-cristallin formé par polycondensation du diol court et du diacide et la phase souple par la polycondensation des diols longs (comme évoqués plus tôt) avec ce même diacide. Les blocs rigides résultent le plus souvent de la polycondensation entre l'acide téréphtalique (TPA) et le 1,4-butanediol, formant alors le bloc rigide appelé poly(butylènetéréphtalate) (PBT), (combinaison dominante des COPEs industriels). Les autres polyesters rigides pouvant être utilisés sont notamment le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) et le poly(naphtalate d'éthylène) (PEN) (Figure 1-11).

Le schéma de synthèse des TPUs en deux étapes peut s'appliquer aux COPEs. Les catalyseurs au titane^{23,24}, tels que le titanate de tétrabutyle (TBT) sont privilégiés pour la polycondensation des polyesters notamment pour la synthèse d'une gamme d'Hytrek de Dupont. Les autres principaux COPE commerciaux sont : L'Arnitel® de DSM, l'Ecdel® d'Eastman Chemical and co., le Pibiflex® de SO.F.TER.

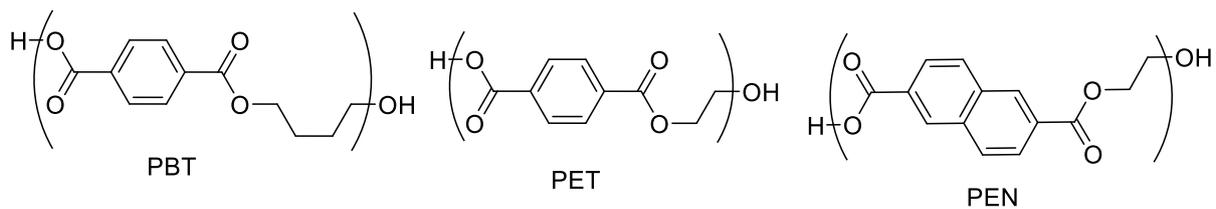


Figure 1-11 : Structure des blocs rigides communs des COPEs

1.4. PEBA(X)

Malgré la présence sur le marché d'autres poly(éther-b-amide)s, ou PEBAs tel que le Vestamid® d'Evonik, c'est essentiellement les TPE Pebax® qui sont le plus souvent évoqués dans la littérature. Dès 1972 la société ATO (aujourd'hui Arkema) alors leader dans la synthèse des polyamides, PA-11 et PA-12 recherchait une gamme de polyamides flexibles sans avoir recours à l'utilisation de plastifiants. Jusqu'alors, la méthodologie de synthèse consistant à réaliser un copolymère à blocs, comparable aux TPEs et TPUs, à partir d'oligomères polyamide et de polyéther s'était avérée infructueuse en raison du manque d'affinité entre les deux types de polymère, même en fondu, et ne permettait pas d'atteindre les masses molaires suffisantes. Cependant il faut rappeler que c'est également cette faible affinité entre les blocs qui confère de meilleures propriétés de TPE au PEBA. Les premiers polycondensats séquencés entre PA-11 et PEG ont été réalisés en 1974 grâce à l'emploi d'un catalyseur au titane, $Ti(OBu)_4$,

Chapitre 1 : Bibliographie

permettant le couplage entre les deux pré-polymères malgré leur faible affinité²⁵. Dès lors, toute une gamme de PEBA a été développée à partir de 1981, connue actuellement sous le nom de *Pebax*® et commercialisée par Arkema. C'est pour cela que toute la documentation explicitée ici sera celle des TPE *Pebax*® qui est, par extension, celle des PEBA en général.

Les TPE *Pebax*® sont essentiellement composés d'un bloc rigide aliphatique polyamide (PA) et d'un bloc souple polyéther pouvant être les 3 précisés précédemment (PEG, PPG, PTMG). Les polyamides généralement utilisés sont le PA-6, le PA-11 et, en grande majorité, le PA-12 (Figure 1-12). Soit, un monomère α,ω ditéléchélique de type A-B est utilisé et la masse molaire est alors contrôlée par l'ajout d'un diacide (tel que l'acide sébacique) pour que le bloc PA soit diacide. Soit le bloc PA est issu de la polycondensation de deux monomère A-A et B-B, c'est dire diamine et diacide. Dans ce cas, la masse molaire et la nature des fins de chaînes sont contrôlées par le ratio de ces deux monomères. Là encore, les propriétés finales vont pouvoir être modulées en fonction de la nature et de la proportion des différents pré-polymères utilisés. L'utilisation d'un polyamide court (PA-6) permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques car la densité de fonctions amide et donc de liaisons hydrogène est plus importante. En revanche, ces fonctions amide sont très sensibles à l'hydrolyse ce qui limite l'utilisation du PA-6 et explique le choix prononcé pour le PA-12. Afin d'obtenir les grades des *Pebax* les plus souples, c'est le duo PA-12 et PTMG, garantissant une mobilité des chaînes plus importante qui est le plus souvent rencontré. C'est donc à ce système PA-12/PTMG qu'il faudra comparer les élastomères thermoplastiques décrits dans cette thèse.

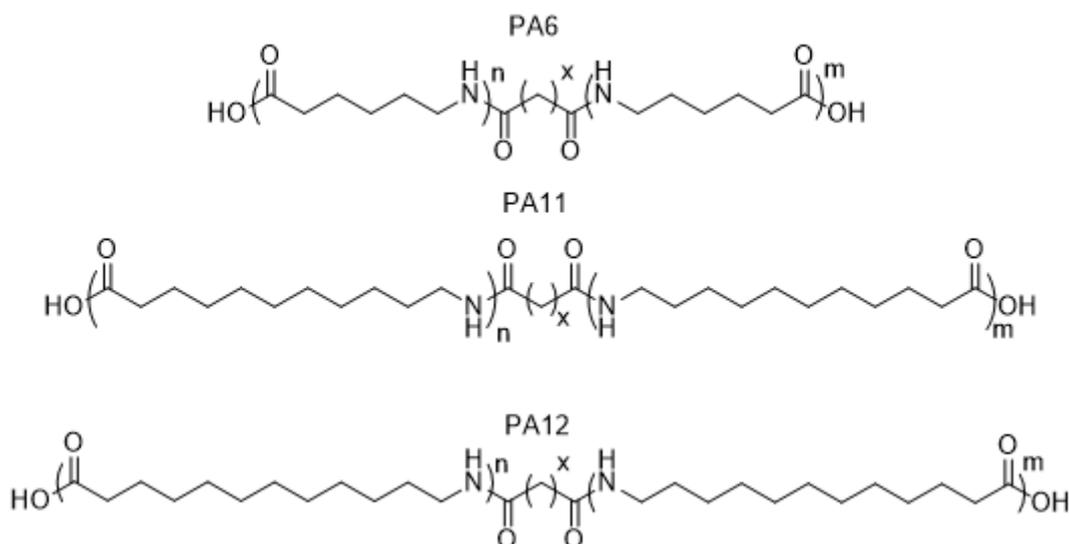


Figure 1-12 : Pré-polyamides couramment utilisés pour l'élaboration des PEBA.

La synthèse des PEBA se réalise par polycondensation à la stoechiométrie entre les pré-polymères polyamide (Figure 1-12) et polyéthers (PTMG, PPG, PEG). Cette réaction

d'extension de chaîne entre l'oligoéther diol et l'oligoamide dicarboxytéléchélique nécessite l'emploi d'un catalyseur au titane²⁵ mais, plus récemment, ce sont les alcoolates de zirconium²⁶ qui ont été choisis car ceux-ci n'induisent pas de coloration. La masse molaire des pré-polymères donne la proportion des différents blocs i.e. si le pré-polymère amide (PA-12) possède une masse molaire de 600g/mol et l'oligoéther (PTMG) de 2000g/mol, la proportion sera de 23% massique en bloc rigide et de 77% massique en bloc souple. Cette proportion est la plus faible en phase rigide disponible et c'est pour cela que cette gamme *Pebax*® est limitée à une dureté de 25D (d'où le nom du grade *Pebax* 2533). L'affinité est trop faible pour faire réagir un pré-polymère PTMG de masse molaire supérieure à 2000 g/mol avec un PA-12 de masse molaire 600 g/mol, et ne permet pas d'obtenir des masses molaires assez élevées. De surcroît, l'utilisation d'un bloc rigide de PA-12 de masse molaire inférieure à 600 g/mol ne mène qu'à trop peu de fonction amide et donc pas assez de liaisons hydrogène pour garantir l'effet de réticulation physique du TPE ; c'est toute la problématique de cette thèse.

Les PEBA possèdent des caractéristiques proches des autres TPEs multiblocs comme une bonne résistance à l'abrasion, aux chocs et aux flexions répétées. En revanche, ils sont plus légers car leur densité est plus faible ($d=1,01$) comparés aux TPUs et COPEs ($d=1,3$) mais surtout possèdent un retour élastique supérieur aux autres matériaux car possèdent un très faible effet amortissant. Pour cette raison, ils sont utilisés dans de nombreux domaines et notamment pour de l'équipement sportif haut de gamme (Figure 1-13). Les élastomères thermoplastiques *Pebax*®, et notamment la gamme constituée de PA-12 et de PTMG, ont été largement étudiés sur les plans de leur structure, de leur morphologie, de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques,²⁶⁻³⁴ afin de comprendre pourquoi cette famille de TPEs possèdent de telles caractéristiques.



Figure 1-13 : Equipements sportifs contenant la gamme *Pebax*®

II. Elastomères thermoplastiques biosourcés

II.1. Introduction

Comme cela a été évoqué dans l'introduction générale, la recherche de polymères présentant un plus faible impact environnemental devient aujourd'hui une priorité. A ce titre, la biomasse tels que les huiles végétales³⁵, les huiles essentielles, les terpènes, la lignine, les polysaccharides,³⁶ peuvent être une ressource abondante de monomères et de polymères trouvant des applications dans l'élaboration de TPEs.³⁷⁻³⁹ comme il est discuté ci-après.

II.2. Blocs souples biosourcés

Il s'agit ici de trouver des substituts au polybutadiène majoritairement employé pour les TPS ($T_g = -109$ °C), et au polyéther, tel que le PTMG ($T_g = -86$ °C) principalement utilisé en tant que bloc souple des TPE multiblocs.

II.2.1. Polyisoprène

Le polyisoprène naturel, ou cis-1,4-polyisoprène issu du latex de certaines plantes et principalement de l'hévéa connu depuis des siècles, possède une T_g basse d'environ -70 °C. Le polyisoprène naturel est donc un parfait candidat pour l'élaboration de TPEs, et ce dernier est d'ailleurs déjà utilisé dans certaines gammes de TPS triblocs polystyrène-polyisoprène-polystyrène (SIS), comme bloc souple des Kraton par exemple. Cependant la plupart du temps, il n'est pas d'origine naturelle lorsqu'il est employé dans ces triblocs. Néanmoins il a été largement étudié dans la littérature.⁴⁰⁻⁴² Sa faible affinité avec le polystyrène permet un bon contrôle des morphologies comme il sera possible de le voir dans la dernière partie de ce chapitre.

II.2.2. Terpènes et terpénoïdes

Les terpènes sont une classe importante de molécules issues de la biomasse⁴³ et ont tous un motif isoprène dans leur constitution. Ils constituent les composés extractibles de la biomasse ligno-cellulosique. Les deux composants majoritaires sont l' α -pinène et le β -pinène. De ces deux pinènes, il

est possible d'obtenir, après transformation chimique, de nombreuses molécules d'intérêt en particulier pour la synthèse de polymères (Figure 1-14).

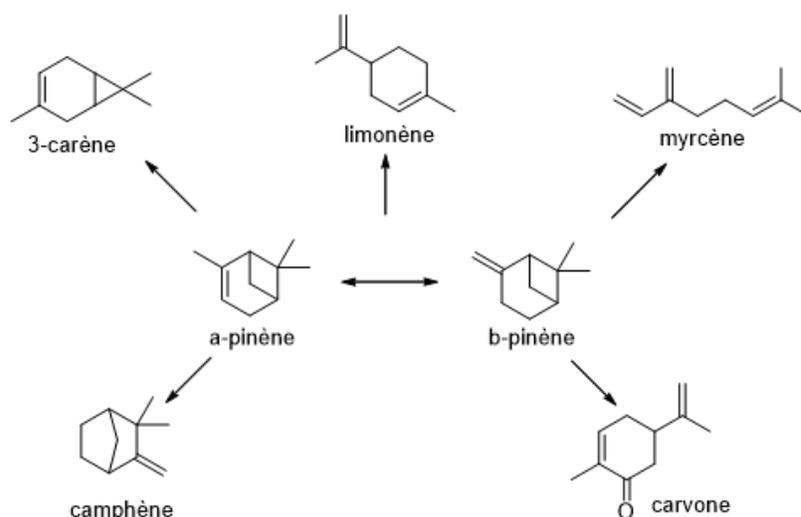


Figure 1-14 : Molécules dérivées des pinènes

Parmi elles, le myrcène est un dérivé polyinsaturé facilement polymérisable. Par exemple, le β -myrcène peut se polymériser par voie anionique⁴⁴ ou par voie radicalaire en émulsion⁴⁵ conduisant à des polymères de très basses T_g jusqu'à -60°C (Figure 1-15). Les polymyrcènes réalisés par voie radicalaire possèdent des fonctions hydroxyle terminales ce qui permet de les utiliser comme blocs souples de TPU⁴⁶ et TPS.⁴⁷

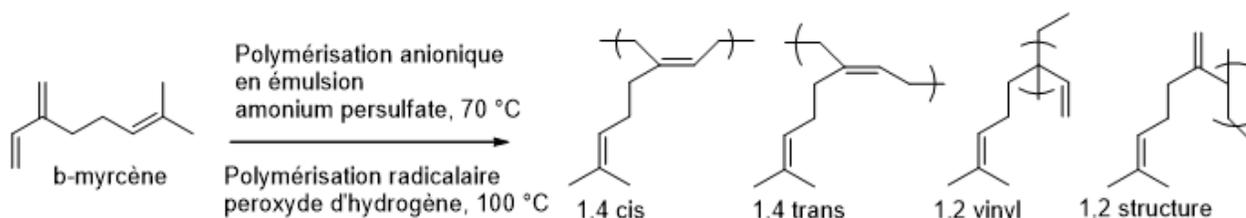


Figure 1-15 : Voies de polymérisation du myrcène et les différentes structures polymères obtenues

D'autres terpènes qui sont plus exactement des sesquiterpènes i.e. possédant trois unités isoprènes, issus d'autres sources que la résine des conifères, comme le caryophyllène par exemple, pourrait être aussi utilisés comme bloc souple. Le caryophyllène existe sous deux formes isomères. L' α -caryophyllène communément appelé humulène car principalement rencontré dans le houblon (humulus

Chapitre 1 : Bibliographie

lupulus), est plus difficilement isolable et le houblon est pratiquement réservé à l'industrie brassicole. Quant au β -caryophyllène, simplement appelé caryophyllène, il peut être issu non seulement d'huile essentielle de houblon mais aussi de bien d'autres plantes (romarin, chanvre, giroflier). Sa polymérisation par ouverture de cycle par métathèse avec un catalyseur au ruthénium, permet d'obtenir un polymère de faible T_g , jusqu'à -50°C^{48} (Figure 1-16).

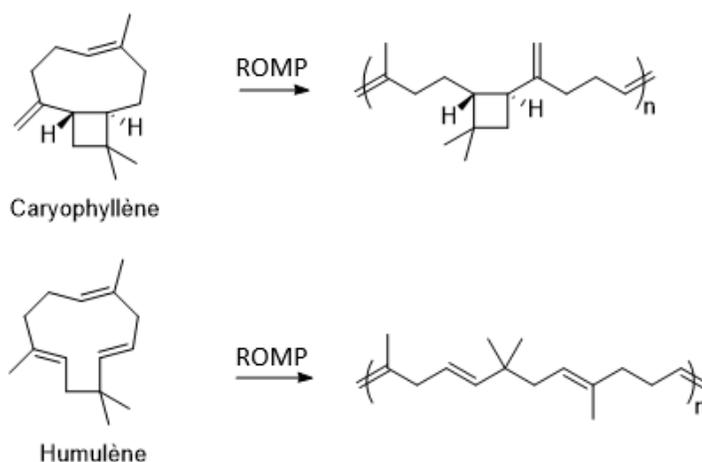


Figure 1-16 : Polymérisation du caryophyllène (α et β) par ouverture de cycle par métathèse (ROMP)

Un dernier sesquiterpène pouvant être utilisé est le farnésène qui, lui aussi, a deux formes α et β et c'est la forme α qui est la plus rencontrée notamment à la surface des pommes et des poires. Cependant c'est dans sa forme β qu'il a été polymérisé par l'équipe d'Henning⁴⁹ par voie anionique ; les auteurs arrivent à obtenir des polymères présentant une température de transition vitreuse inférieure à -70°C (Figure 1-17). De plus, en utilisant un amorceur et un agent de transfert fonctionnalisé, il est possible d'accéder à des oligomères dihydroxytélchéliques (*Krasol*® F 3000, de Cray Valley) pouvant réagir avec des acides ou des isocyanates afin de réaliser une réaction d'extension de chaîne pour l'obtention d'un TPE.

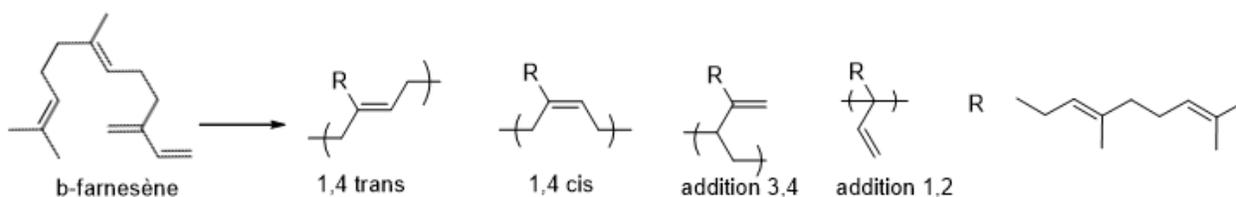


Figure 1-17 : Polymérisation anionique du β -farnésène

Enfin, les huiles essentielles extraites de nombreuses plantes sont une ressource importante de molécules et essentiellement de terpénoïdes, dérivés d'unité d'isoprène. Ceux-ci sont d'ailleurs aussi synthétisés car ce sont des sources d'arômes très utilisés dans l'industrie (alimentaire, cosmétique...). Parmi elles, le menthol est une des plus connues, majoritairement issu de l'huile essentielle de menthe. A partir de ce dérivé, il est possible d'obtenir le menthède et le carvomenthède ou le dihydrocarvide obtenus à partir d'une molécule très proche, la carvone (Figure 1-18). Ainsi par polymérisation par ouverture de cycle, grâce à un catalyseur à base de zinc, le polydihydrocarvide et le polycarvomenthède ont pu être synthétisés et une valeur de T_g de -20°C et -30°C respectivement ont pu être atteinte⁵⁰ pour ces polyesters. C'est le menthède qui a reçu le plus d'attention car son homopolymère pouvant avoir une T_g de -26°C a été utilisé pour la synthèse de TPE^{51,52} comme abordé dans la section blocs rigides biosourcés.

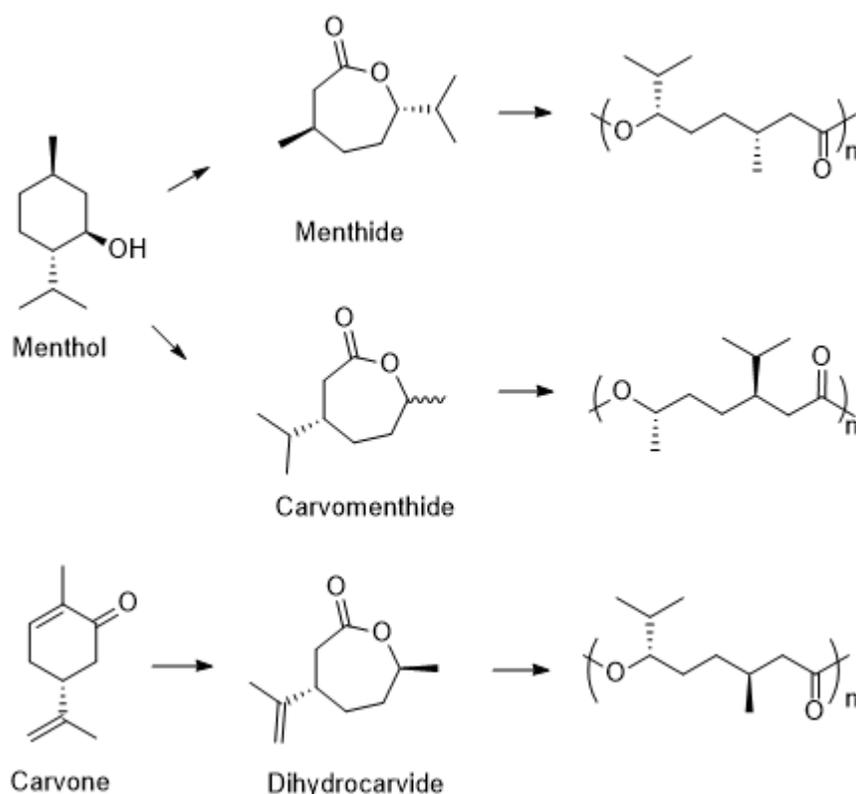


Figure 1-18 : Polymérisation des lactones issues du menthol et de la carvone

Les polymères issus de ces molécules sont identifiables à certains polydiènes (polybutadiène, polyisoprène) déjà utilisés en tant que bloc souple. Les terpénoïdes quant à eux, même s'ils possèdent

Chapitre 1 : Bibliographie

un motif isoprène sont, une fois polymérisés, des polyesters aliphatiques avec une chaîne carbonée relativement courte entre les fonctions esters et c'est pour cela que des T_g relativement hautes ont été obtenues.

II.2.1. Huiles végétales

Les huiles végétales représentent une ressource majeure pour l'élaboration de polyols biosourcés. Malgré la possible utilisation directe des triglycérides contenus dans les huiles, ce sont le plus souvent les acides gras, obtenus après saponification des triglycérides, qui sont utilisés en tant que molécules plateformes pour la synthèse de polyesters polyols, comme en attestent de nombreuses revues traitant du sujet.^{35,39,53-55}

II.2.1.1 Blocs souples issus d'acides gras dimérisés

Les acides gras les plus abondants sont l'acide oléique (18:1) mono-insaturé et linoléique (18:2) di-insaturé. Ce sont les acides majoritaires des huiles communes telles le soja, colza, ou encore tournesol. Cette abondance incite leur utilisation pour l'élaboration de blocs souples biosourcés des TPEs. L'utilisation de dimères d'acides gras, préparés par réaction de Diels-Alder entre l'acide oléique et l'acide linoléique, généralement suivie d'une étape d'hydrogénation (Figure), est une voie qui a été développée industriellement par la Société Croda (Cargill). Elle permet de produire toute une gamme de dérivés en C36 commercialisés sous le nom *Pripol* 1009® pour le diacide, *Pripol* 2033® pour le diol et *Priamine* 1075® pour la diamine (Figure 1-18).

Ces représentations seront utilisées dans la suite de ce manuscrit même s'il existe de nombreux isomères de ces produits. Les trois nombres associés à leur nom (2033, 1009 et 1075) correspondent au plus haut degré de pureté de leur gamme. En effet, ces dérivés contiennent une certaine proportion de composés monofonctionnels et trifonctionnels. Concernant la conformité du produit reçu, la pureté en dérivé difonctionnel doit être > à 95 % pour le diol 2033 et > à 97,5 % pour le diacide 1009. Cette pureté n'est pas indiquée dans la fiche technique de la *Priamine* 1075® reçue lors de son achat.

Des dimères gras de type *Pripol* 2033® ont été utilisés en tant que polyols pour la synthèse de COPE⁵⁶. Les polycondensations du *Pripol* 1009® avec un diol ou du *Pripol* 2033® avec un diacide, ont été décrites et conduisent à des polyesters de T_g avoisinant les -50°C. Croda vend également des polyesters polyols composés de leur produit *Pripol*® diol combiné à des diacides aliphatiques de différentes tailles

pour moduler leurs caractéristiques sous le nom de *Priplast*® (Erreur ! Source du renvoi introuvable. Figure 1-18).

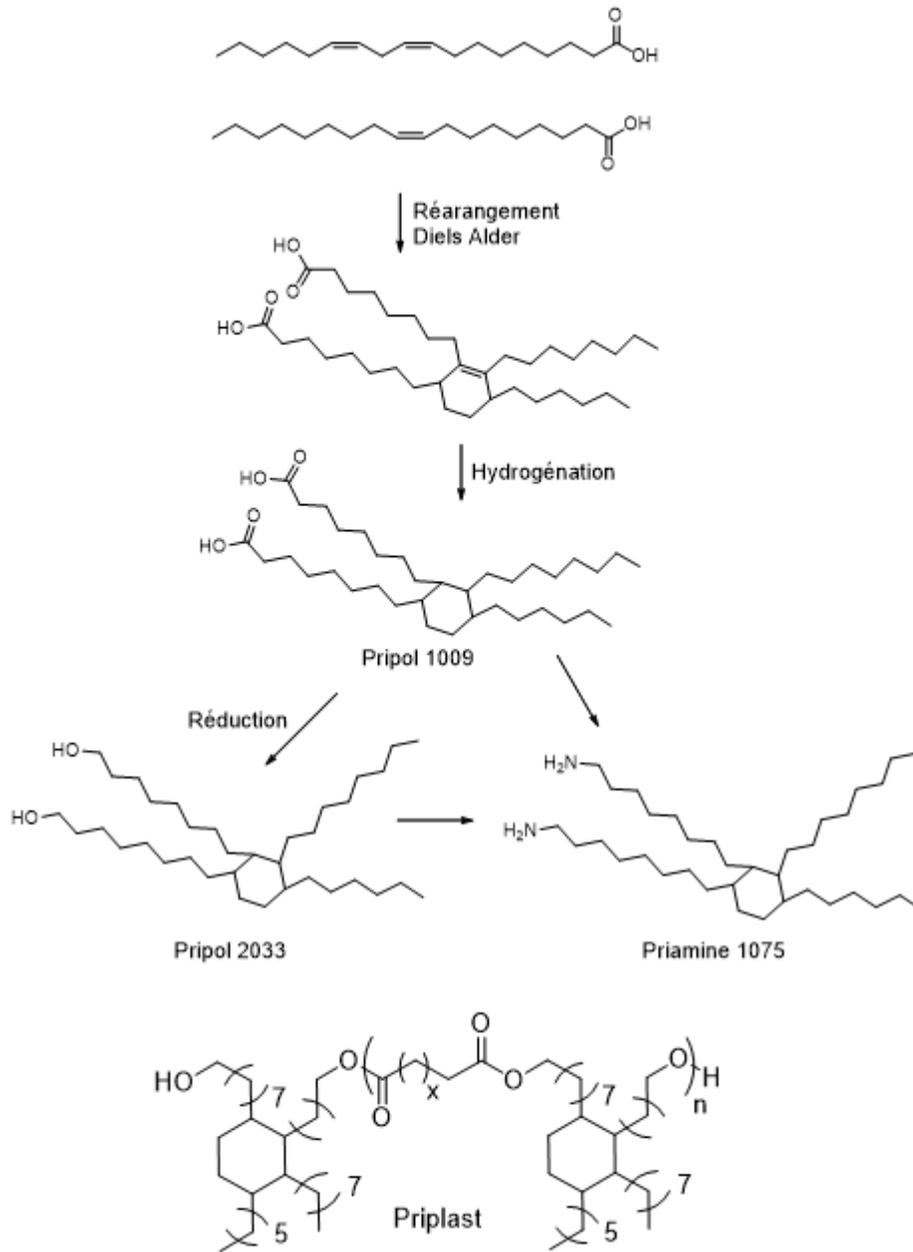


Figure 1-18 : Synthèse des dimères d'acides gras à partir de l'acide oléique et linoléique et *Priplast*® vendu par CRODA™

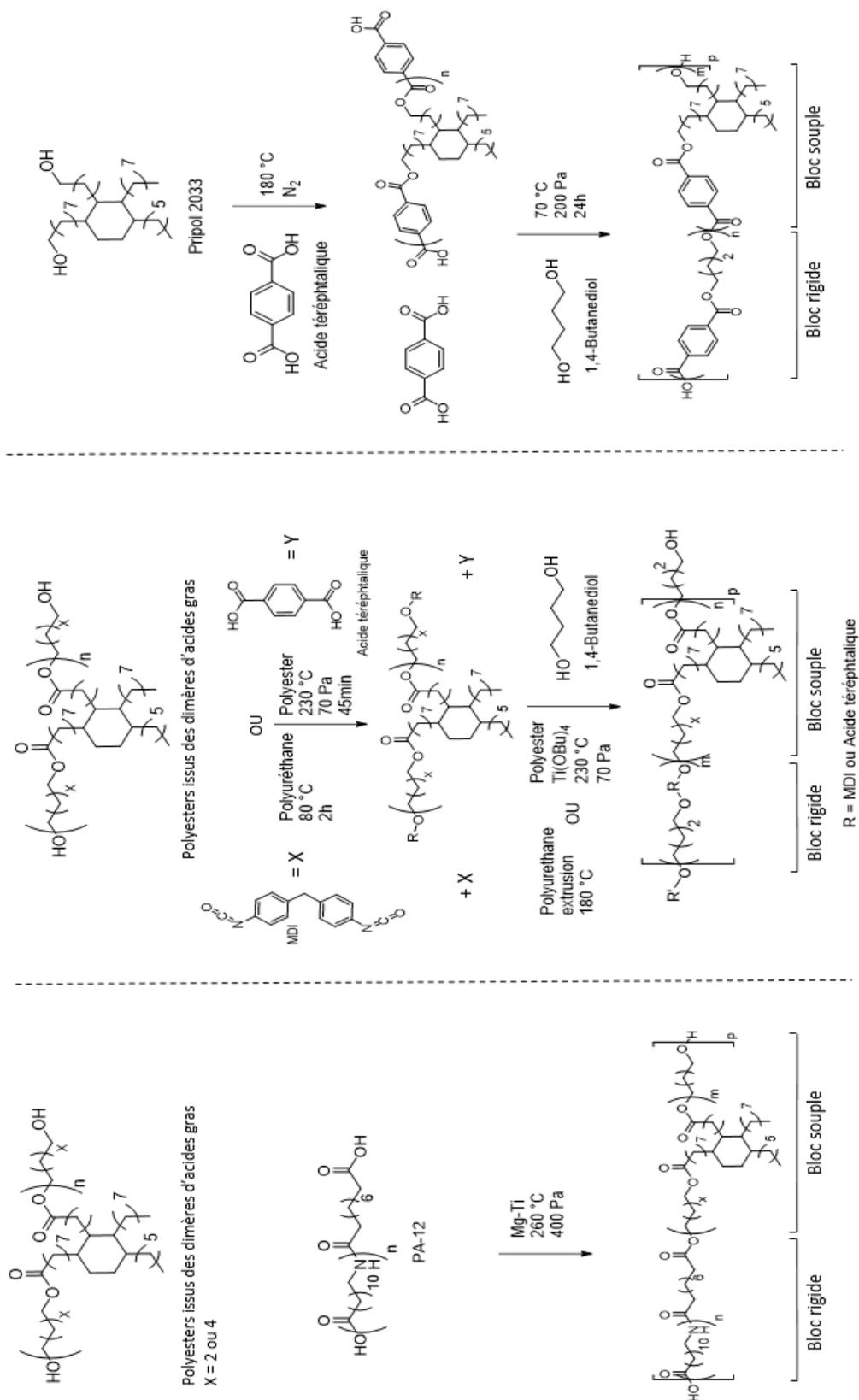


Figure 1-19 : PEBA, TPU et COPE contenant des dimères d'acides gras

Ces polyesters ont ainsi été utilisés pour la synthèse de TPU^{57,58}, de COPE⁵⁹ de PEBA⁶⁰. La Figure 1-19 donne les stratégies de synthèse de ces TPEs contenant les dimères d'acides gras. Pour les PEBA contenant ces dimères d'acides gras, l'équipe de Kozłowska décrit une séparation de phase entre phase souple et phase rigide PA-12.^{60,61} Il existe alors une phase amorphe polyester, une phase amorphe polyamide et une phase cristalline PA-12, confirmé par DSC, comparable à ce qui a été décrit sur les PEBA. Le caractère amorphe des polyesters par rapport au PTMG entraîne une baisse des modules d'élasticité.

II.2.1.2 Blocs souples issus de lactones

Ces dérivés d'acides gras peuvent également être la source de lactones connues pour leur aptitude à se polymériser^{62,63} par polymérisation par ouverture de cycle (ROP).^{64,65} La polymérisabilité des lactones dépend de la taille du cycle et de ses substituants. Suivant la nature et la taille du substituant du cycle, un polyester portant une chaîne alkyle pendante peut être formé qui va abaisser la Tg du polyester. Lorsqu'il ne porte pas de substituant latéral, le polyester est généralement semi-cristallin et peut servir de bloc rigide. Les trois lactones les plus référencées sont la δ -décalactone, l' ϵ -décalactone et l' ϵ -caprolactone pour la synthèse de TPE et les polymères issus de ces monomères sont indiqués Figure 1-20.

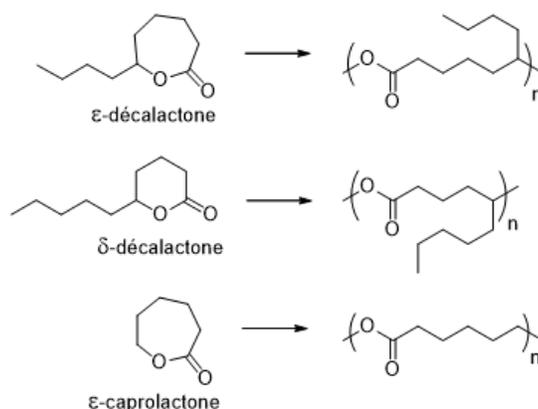


Figure 1-20 : Polymères issus des lactones utilisés comme bloc souple

De nombreux travaux traitent de l'utilisation de la PCL comme bloc souple de TPEs, TPU⁶⁶ et PEBA⁶⁷. Les autres lactones indiquées ont été largement utilisées, mais surtout avec le PLA comme bloc rigide et ces TPEs seront abordés avec les blocs rigides biosourcés.

Chapitre 1 : Bibliographie

II.2.1.3 Blocs souples issus de l'acide ricinoléique

Un acide gras très utilisé par l'industrie chimique est l'acide ricinoléique qui présente l'avantage de ne pas être utilisable à des fins alimentaires.⁶⁸ Cet acide gras de type C18 :1(OH) ou l'ester méthylique correspondant, peut s'auto-condenser par poly(trans)estérification pour conduire à un polyester insaturé, porteur d'une chaîne alkyle pendante présentant une très basse Tg (-76°C). C'est une des valeurs les plus faibles rencontrées comparées aux autres blocs souples issus d'acides gras. Ces polyesters, connus sous le nom de PRICs ont été utilisés comme bloc souples dans l'élaboration de copolymères multi-blocs de type TPU⁶⁹ (Figure 1-21).

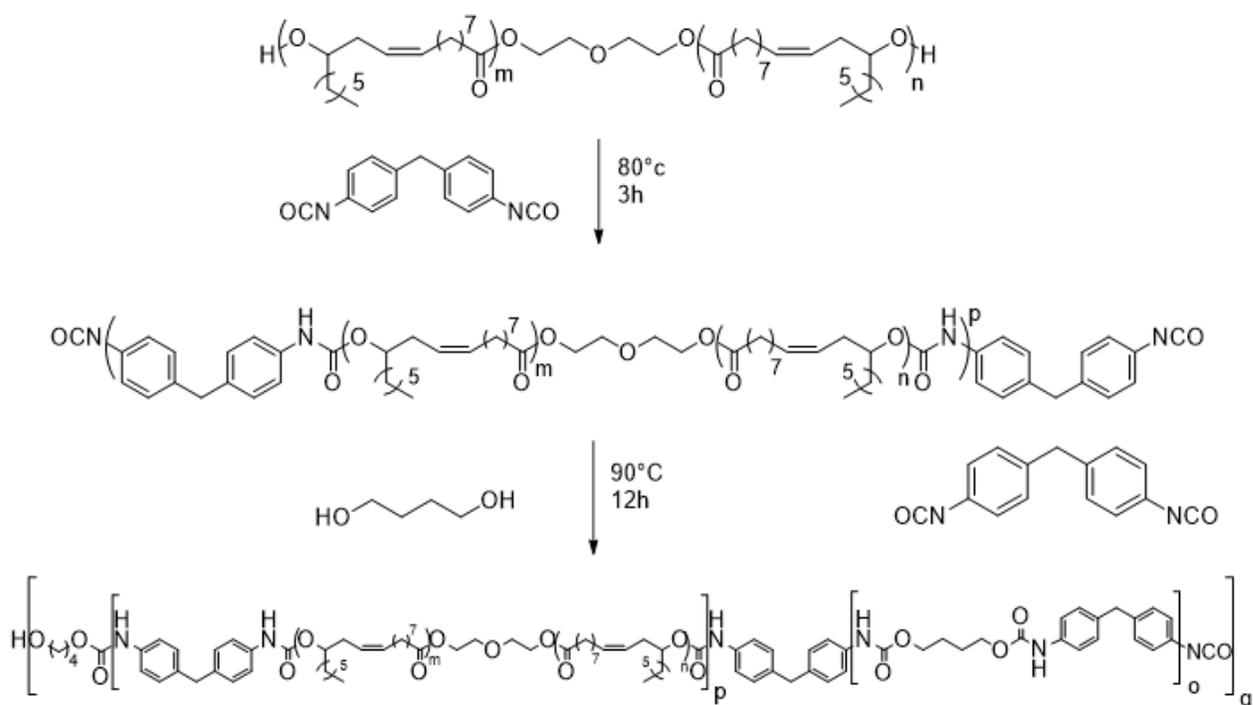


Figure 1-21 : Synthèse d'un TPU contenant un bloc souple polyester PRIC issu de l'acide ricinoléique

Une cristallisation des segments uréthane est observée, impliquant une ségrégation de phase qui confère des propriétés de TPE. Au vu des caractéristiques mécaniques observées par des tests en modes statique et dynamique, Wilkes considère que ces blocs souples peuvent rivaliser avec d'autres TPU du marché⁶⁹. Ces polyesters ricinoléiques ont également été employés avec du PLA pour la synthèse des COPEs comme il sera décrit un peu plus loin dans ce chapitre.

II.2.1.4 Autres voies de synthèse de blocs souples issus d'acides gras

Enfin, la double liaison des acides gras offre également d'autres possibilités telles que les réactions de métathèse,^{70,71,72} d'époxydation ou encore de réactions thiol-ène^{73,74,75} comme représenté sur la Figure 1-22. De nombreux travaux décrivent ainsi des voies d'accès à des polyesters présentant une faible T_g. Cependant l'utilisation de ces polyesters malgré des températures de transition vitreuse pouvant aller jusqu'à -55°C, n'ont pas été rapportées comme bloc souple de TPEs.

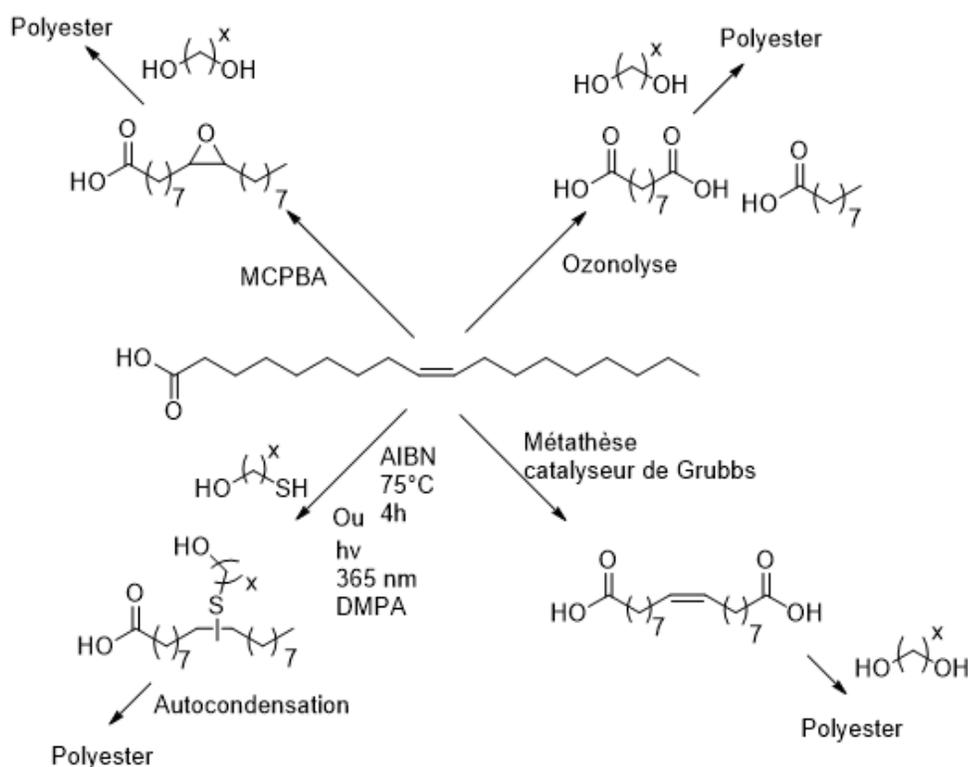


Figure 1-22 : Voies d'accès à des polyesters souples à partir d'acides gras tel que l'acide oléique

II.3. Blocs rigides biosourcés

Comme énoncé en introduction des TPE biosourcés, le but ici est de remplacer les blocs rigides existant des différentes familles de TPE sans modifier les fonctions qui les composent car celles-ci apportent les interactions nécessaires à l'obtention de domaines physiquement réticulés spécifiques à leur famille. Il est ainsi recherché des monomères ou polymères proches de ceux existant pour les familles de TPS, TPU, COPE, et PEBA. S'agissant des TPOs, il est tout à fait possible d'en réaliser des biosourcés. En effet, la société Braskem, au Brésil produit depuis 2010 du bioéthylène et du biopropylène produits à partir de bioéthanol provenant de la canne à sucre. Les TPO étant composés essentiellement de polyéthylène et de polypropylène, il est alors possible d'obtenir des TPO d'origine renouvelable.

II.3.1. TPS

Il est possible, à partir du β -pinène d'obtenir l' α -méthyl-para-méthylstyrène (AMMS), très semblable au styrène. La polymérisation de l'AMMS conduit à un polymère présentant une T_g plus élevée que celle du polystyrène ($T_g = 195\text{ °C}$ vs 100 °C). Hillmyer⁷⁶ décrit son utilisation comme bloc rigide dans la synthèse de TPS dans lequel le polymyrcène, vu précédemment, fait office de bloc souple. Le copolymère, synthétisé par polymérisation anionique vivante (Figure 1-24) est donc entièrement issu de ressources terpéniques, de surcroît de β -pinène. La séparation de phase entre les deux blocs a pu être observée en TEM (et SAXS), comme il est possible de voir sur la Figure 1-25 qui montre des domaines hexagonaux de poly(α -méthyl-p-méthylstyrène) (PAMMS) dans une matrice polymyrcène (PMYR) de diamètre d'environ 20 nm.

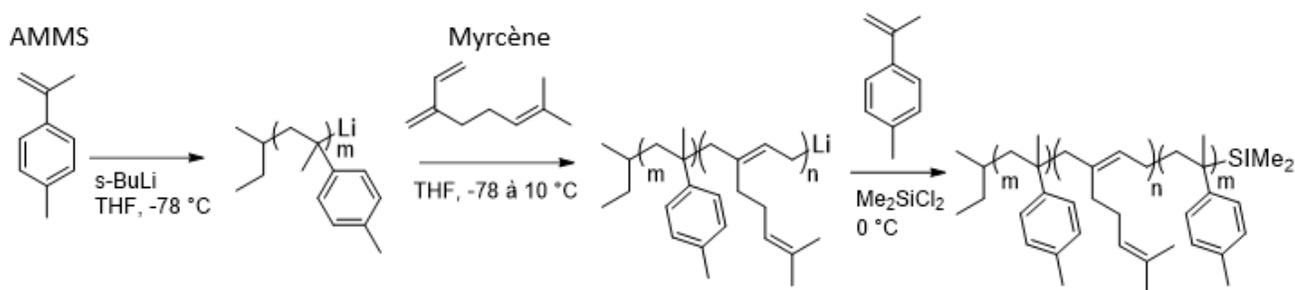


Figure 1-23 : Synthèse d'un TPE de type TPS à partir de l' α -méthyl-*p*-méthylstyrène et du myrcène

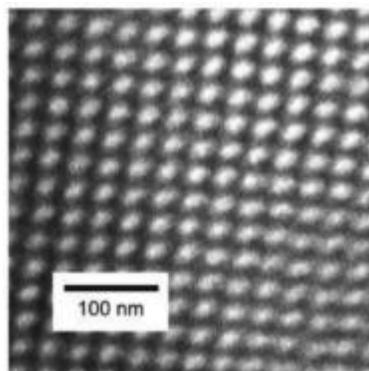


Figure 1-24 : Image en TEM d'un PAMMS-PMYR-PAMMS (36-168-36), PAMMS contrasté au OsO_4

II.3.2. TPU

Une des stratégies d'élaboration de TPU biosourcés consiste à élaborer des isocyanates biosourcés. Par exemple, la synthèse de di-isocyanates biosourcés à partir de diacides a été réalisée qui fait appel à une réaction avec l'azoture de sodium, suivie d'un réarrangement de Curtius comme illustré Figure 1-25. Cette stratégie a notamment été développée par les équipes de Narine^{77,78} et Cramail.⁷⁹ Cette méthode a également été utilisée pour synthétiser un TPU à partir d'un di-isocyanate dérivé du *Pripol* 1009® et du butanediol, BDO.⁸⁰

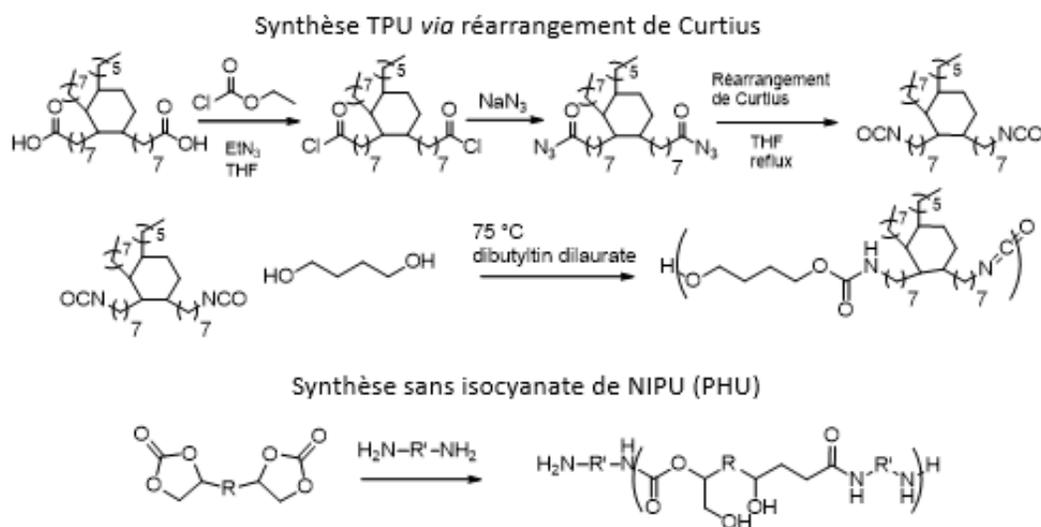


Figure 1-25 : Synthèse TPU via réarrangement de Curtius et synthèse de PHU par aminolyse de bis carbonate cyclique

Chapitre 1 : Bibliographie

Dans ce dernier cas, la ségrégation de phase est apportée par la cristallisation du polymère lequel possède une bonne élongation à la rupture (700 %) et un module d'Young relativement élevé (40 MPa). Néanmoins, sa déformation est uniquement plastique, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de déformation pour laquelle le polymère peut revenir à son état initial, ce qui est limitant pour une utilisation typique de TPE, nécessitant une certaine déformation élastique.

Une autre alternative plus 'verte', contournant l'emploi d'isocyanates et de phosgène, consiste à réaliser l'aminolyse de bis carbonates cycliques qui conduit à des poly(hydroxyuréthane)s (PHUs). (Figure 1-25). La difficulté d'obtenir des PHUs de masse molaire suffisamment élevée a freiné les recherches pour la réalisation de TPU par cette voie, comme l'a montré notamment Torkelson, qui obtient de faibles masses molaires (< à 10000 g/mol) pour les PHU synthétisés par son équipe.^{81,82}

II.3.3. COPE

II.3.3.1 Blocs rigides dérivés du furane

Comme déjà discuté, l'acide téréphtalique est le diacide le plus employé pour la synthèse de TPE de type COPE. Un des enjeux majeurs est donc de le produire à partir de ressources renouvelables.^{83,84} Il existe pour cela différentes voies pour le synthétiser comme décrit ci-après (Figure 1-26).

Comme représenté sur la Figure 1-26, l'acide téréphtalique peut être obtenu à partir du diacide furanoïque (FDCA). Ce dernier est issu de l'hydroxyméthylfurfural (HMF) lui-même provenant de la déshydratation en milieu acide du fructose. L'hydroxyméthylfurfural (HMF) est considéré comme une molécule plateforme clé pour la chimie biosourcée. A ce jour, le FDCA est essentiellement utilisé pour la synthèse de PEF, considéré comme un concurrent du PET. En effet, le PEF, présente de meilleures propriétés de perméabilité aux gaz que le PET^{85,86}. Le FDCA a également été utilisé comme diacide pour la synthèse de COPE, notamment en copolymérisation avec le butane diol et le PTMG⁸⁷ ou avec le néopentyl glycol (NPG) comme diol court⁸⁸ (Figure 1-27).

Dans les deux cas, les cristallisations des blocs rigides et souple sont clairement observés démontrant le phénomène de séparation de phase ; en revanche les phases amorphes des PTMG et PBF ou PNF semblent compatibles. Le copolymère ayant pour segment rigide le PNF possède des propriétés très comparables au COPE commercial utilisant le PBT, voire de meilleures propriétés mécaniques sur le plan des contraintes et d'élongations à la rupture lorsque la proportion en PTMG est plus importante.

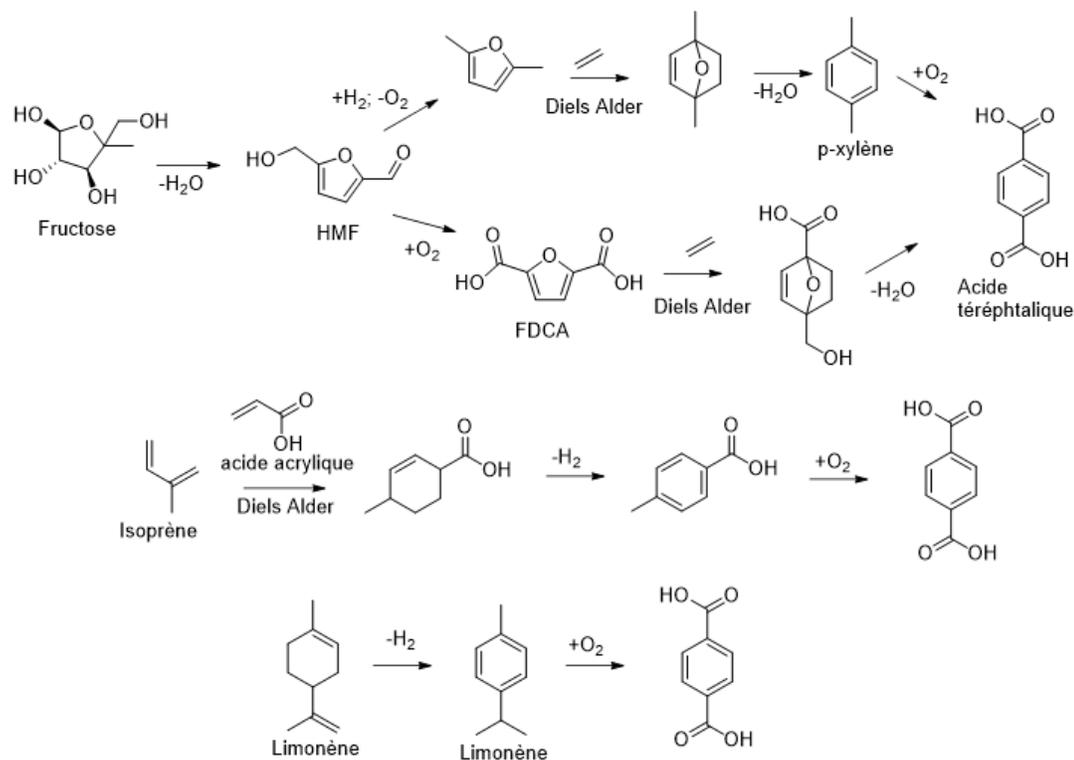


Figure 1-26 : Différentes voies de synthèse de l'acide téréphtalique biosourcé

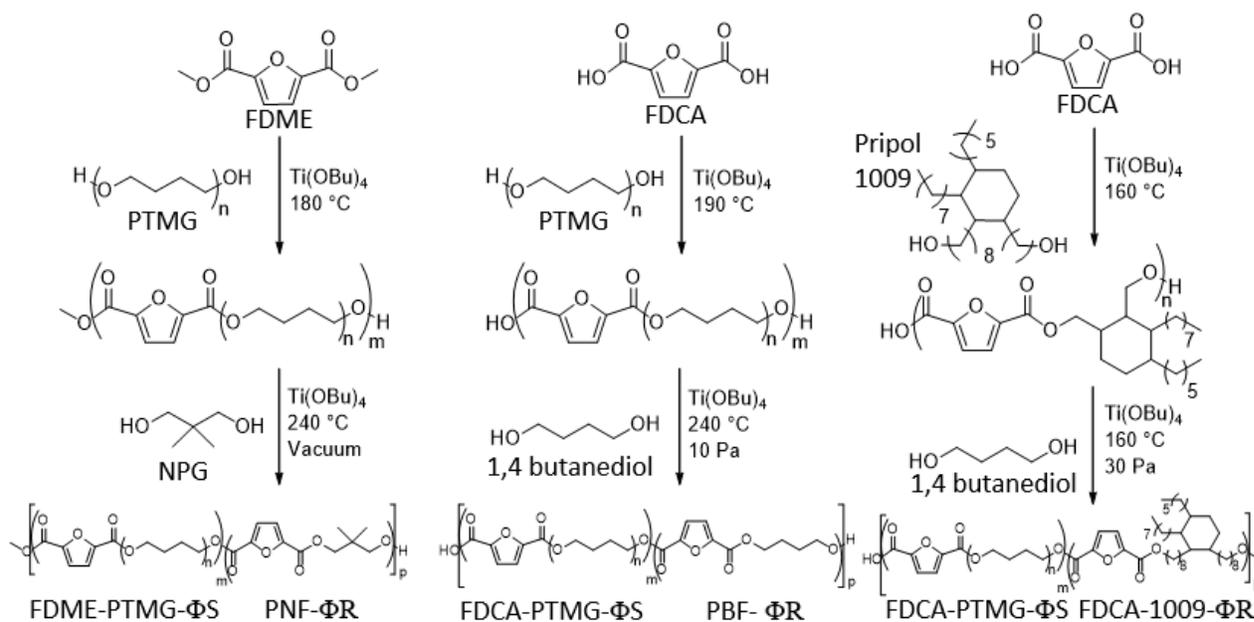


Figure 1-27 : Synthèse de COPEs en partie ou totalement biosourcés

Chapitre 1 : Bibliographie

Des COPEs totalement biosourcés ont également été réalisés avec le PBF et les acides gras dimérisés et plus précisément le diol (*Pripol 2033*)⁸⁹ présentés paragraphe II.2.1. La synthèse de ce copolymère est rapportée Figure 1-27. Là encore une séparation de phase est observée par les auteurs au niveau de la phase rigide, la phase amorphe, quant à elle, révélant une seule T_g .

II.3.3.2 Phase rigide PLA

Le PLA⁹⁰ poly(acide lactique) a été largement exploité notamment pour la synthèse de TPE de type COPE. L'acide lactique présent sous deux formes énantiomères (formes L ou D) peut être pétrosourcé mais son intérêt est qu'il peut être obtenu par fermentation de sucres tel que le glucose, ou à partir de nombreux ressources végétales, comme cela est fait par de nombreux producteurs de PLA,⁹¹ sous une forme de l'acide lactique énantiomériquement pur (L-acide lactique)⁹².

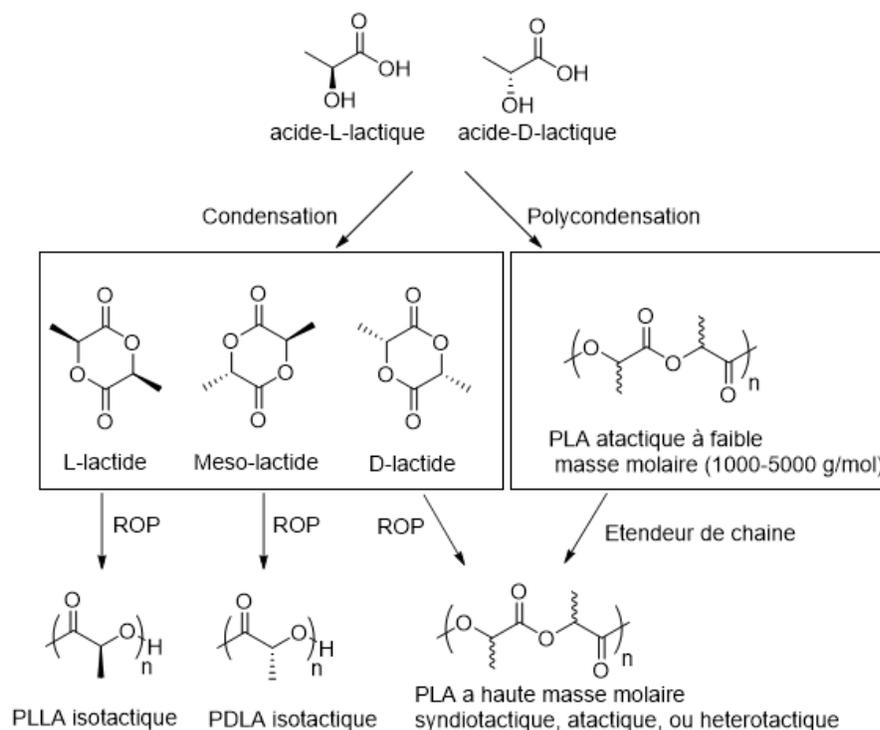


Figure 1-28 : Synthèse de PLAs

Le PLA peut être obtenu par polycondensation de l'acide lactique ou par ouverture de cycle (ROP) des lactides qui sont des dimères cycliques d'acide lactique (Figure 1-28). Le PLLA, obtenu majoritairement par ouverture du cycle du L-lactide est semi-cristallin ($T_f = 165^\circ\text{C}$). Il est souvent utilisé comme bloc rigide de COPEs diblocs ou triblocs comme pour les TPS. En effet, une stratégie différente de la synthèse habituelle des COPEs décrite précédemment est utilisée dans ce cas car faisant

appel à la polymérisation anionique par ouverture de cycle. L'obtention de copolymères diblocs ou triblocs permet également d'atteindre des morphologies lamellaire ou cylindrique selon la proportion des phases. Les blocs souples de type polyester issus de lactone étant synthétisés également par ouverture de cycle, de nombreux travaux relatent l'association PLA-autre polyester. Des copolymères triblocs ou multiblocs combinant PLLA et poly(ϵ -décylactone) possédant une faible T_g de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, ou PLLA et PCL ont été les plus décrits.⁹³⁻¹⁰⁰ (Figure 1-29). Dans tous les cas, les auteurs montrent un phénomène de ségrégation de phase gouvernée par la cristallisation du PLA. Dans le cas des systèmes PLA-PCL, la cristallisation de la PCL peut également être observée. En raison de leurs masses molaires plus élevées et l'apport de lien uréthane entre les segments, ce sont les copolymères multiblocs qui permettent d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques, notamment en termes d'élongation et de contrainte à la rupture, pour une proportion donnée en phase rigide et en phase souple.

La synthèse de copolymères di- ou tri-blocs peut également être réalisée en utilisant le bloc souple hydroxylé comme macroamorceur pour l'ouverture de cycle du lactide. Il est ainsi possible de réaliser la synthèse de copolymères diblocs ou triblocs avec des précurseurs difonctionnels tels que le PTMG⁹³, ou encore les PRIC diOH⁹⁴ (Figure 1-29). Dans ce dernier cas, la cristallisation du PLA est à nouveau observée, indiquant qu'il y a formation de différentes phases, de plus les profils SAXS montre une certaine morphologie, appuyée par les observations en AFM. Les propriétés élastiques sont très dépendantes de la proportion en phase souple, cependant l'élongation à la rupture de ces copolymères reste faible. Un acide gras dimérisé diol (*Pripol 2033*®) a lui aussi été utilisé comme macroamorceur pour la synthèse d'un système multiblocs avec le diisocyanate MDI⁹⁵. Là encore, une séparation de phase est constatée, en DSC et SAXS et la réaction d'extension de chaîne permet d'améliorer, les propriétés de contrainte et d'élongation à la rupture de ces matériaux.

Enfin des copolymères triblocs ont été réalisés contenant le PLA comme bloc rigide et des polymères issus de l'isoprène⁹⁶ ou de certains terpènes comme évoqués précédemment, le menthide⁵² ou le myrcène⁹⁷ comme blocs souples. Dans le cas d'un bloc souple issu du myrcène, malgré la mobilité des chaînes (T_g jusqu'à $-60\text{ }^\circ\text{C}$), l'élongation à la rupture reste faible ($<10\%$) en raison du comportement fragile du PLA. Concernant l'utilisation de l'isoprène et du menthide comme précurseurs des blocs souples centraux des copolymères triblocs, des morphologies lamellaire ou cylindriques selon la proportion des phases sont obtenues. Ces matériaux présentent des élongations à la rupture jusqu'à 600 % dans le cas du polyisoprène comme bloc souple et de 1000 % dans le cas du polymenthide. Cependant

Chapitre 1 : Bibliographie

ces résultats sont obtenus pour des proportions importantes en phase souple donc avec des contraintes à la rupture assez faibles et inférieures à 4 MPa pour le PLA-PI-PLA et 2 MPa pour le PLA-polymenthide-PLA.

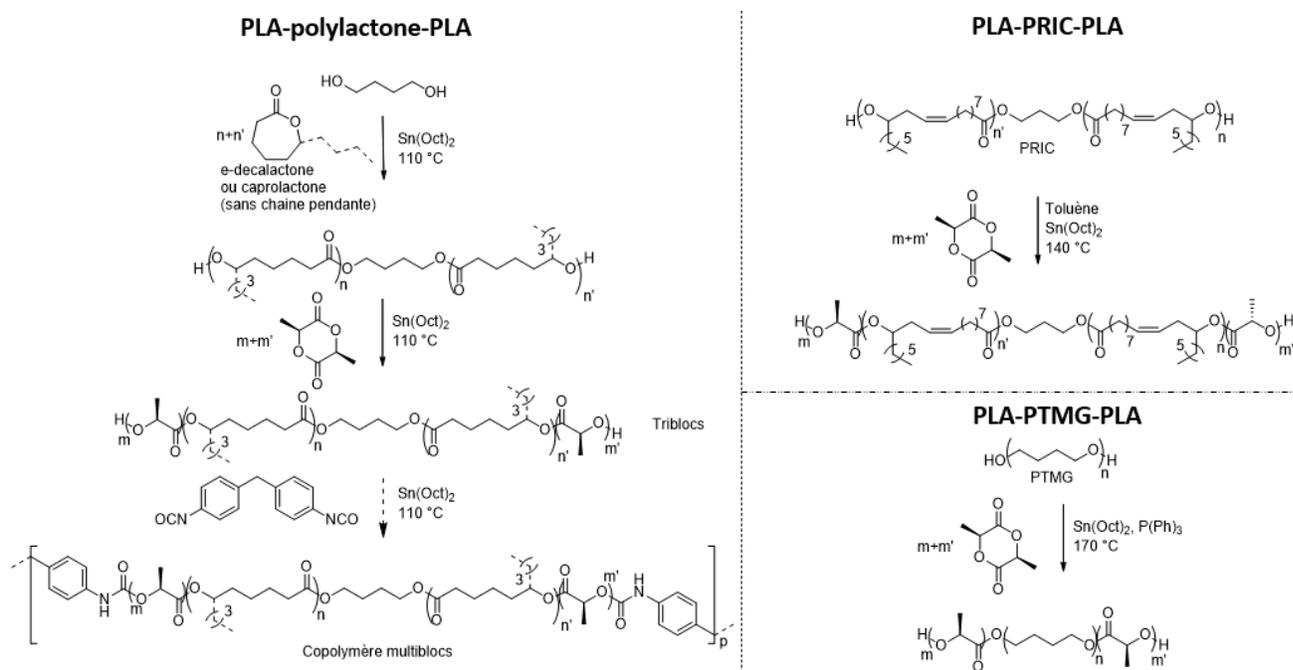


Figure 1-29 : Synthèse de TPE de type COPE triblocs et multiblocs avec du PLA

II.3.4. PEBA

Il existe une multitude de polyamides biosourcés, cependant seulement les polyamides aliphatiques sont utilisés pour la synthèse de PEBA car la linéarité des chaînes permet au polyamide de cristalliser, ce qui est essentiel pour obtenir les propriétés d'un TPE. Il est possible d'accéder aux polyamides courts tel que le PA-6 à partir de la ressource sucrière, tandis que les huiles végétales permettent d'accéder aux polyamides de tailles supérieures PA-10, PA-11⁹⁸, voire PA-12 et PA-15⁹⁹ par métathèse d'acides gras. Pour les Pebax, il existe déjà une gamme biosourcée à partir du PA-11 car historiquement c'est le premier polyamide biosourcé. En effet en 1947, celui-ci fut synthétisé par Organico par auto-condensation de l'acide amino 11 undécanoïque, issu de l'acide ricinoléique, lui-même issu de l'huile de ricin (Figure 1-30).

Un TPE *Pebax*® contenant du PA-11 au lieu du PA-12 devrait être plus rigide car la proportion en fonction amide est légèrement plus importante. Cependant, la cristallisation du PA-11 est différente du

PA-12. En effet, le PA-11 cristallise dans une phase α triclinique alors que le PA-12 cristallise dans une phase γ pseudo-hexagonale. De plus le taux de cristallinité du PA-11 est proche de 25 % tandis que celui du PA-12 est plus proche de 30 %. Le taux de cristallinité plus faible du PA-11 est lié à une vitesse de cristallisation plus rapide. Finalement, des propriétés proches sont obtenues pour les Pebax® utilisant soit le PA-12 soit le PA-11.^{100,101}

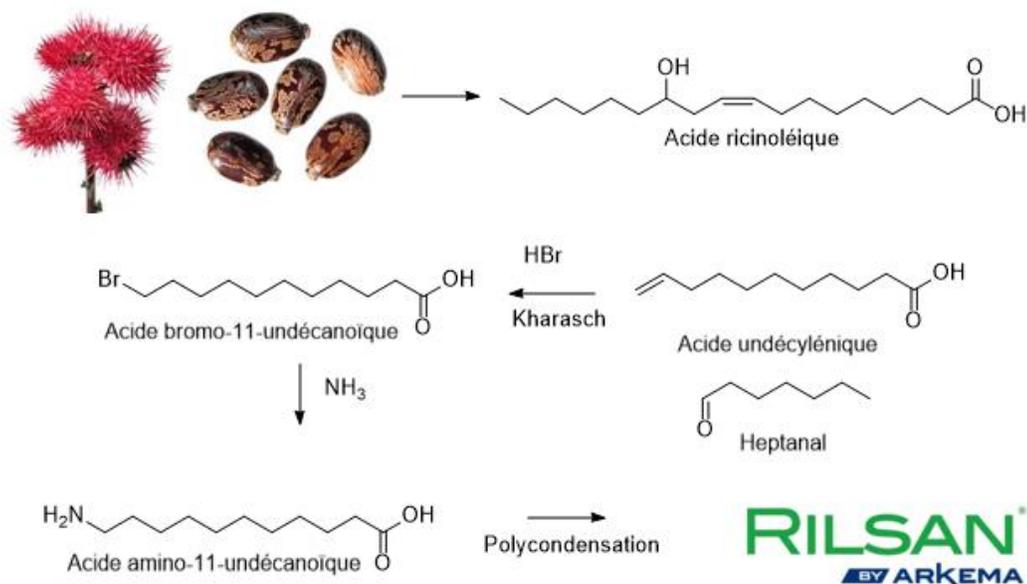


Figure 1-30 : Synthèse du PA-11 à partir de l'huile de ricin

Finalement, au regard de la littérature, en dehors de cette gamme de Pebax, le PA-11 n'a été que très peu utilisé comme phase rigide de TPE biosourcé.

Pour conclure sur cette partie, de nombreuses voies ont été explorées dans la littérature pour remplacer autant les blocs rigides que les blocs souples à partir des ressources renouvelables telles que les huiles végétales, les huiles essentielles, les terpènes, la lignine, ou encore les polysaccharides. Pour les blocs rigides, quelques solutions sont déjà utilisées industriellement dans des gammes de TPE, comme le PA-11 dans une gamme *Pebax*® d'Arkema. En revanche, pour les blocs souples biosourcés, leurs caractéristiques et notamment leur T_g sont encore assez éloignées des blocs souples les plus utilisés industriellement, à savoir le PTMG (-86 °C) ou le polybutadiène (-110 °C) pouvant limiter leur performance, et ainsi leur utilisation en tant que polymère à haute valeur ajoutée.

III. Ségrégation de phase des copolymères à blocs

Les copolymères à blocs ont reçu une attention toute particulière car ils associent des propriétés antagonistes rassemblées dans un seul polymère qui vont bien au-delà du domaine des élastomères thermoplastiques. Les morphologies diverses et variées obtenues grâce au phénomène de séparation de phase permettent de les utiliser dans de nombreux domaines. La connaissance de la théorie de ségrégation de phase au sein de ces matériaux est un préalable à la synthèse de ces systèmes afin de contrôler la morphologie et la taille des domaines des différentes phases.

Dans le cadre de cette étude, le but n'est pas d'atteindre une morphologie donnée mais d'être capable d'établir une relation structure-morphologies des copolymères multiblocs synthétisés.

III.1. Théorie et morphologie de copolymères à blocs

III.1.1. Théorie des copolymères di-blocs

En général, en mélangeant deux polymères A et B, se produit une macroséparation de phase en raison de l'immiscibilité de A et B à température ambiante. Une phase sera majoritairement constituée du polymère A et l'autre du polymère B. Pour un simple mélange de polymères, c'est la théorie de Flory-Huggins qui prévaut^{102,103}, basée sur une approche thermodynamique de la séparation de phase. L'introduction du facteur χ , sans dimension, permet de représenter le coût énergétique pour le remplacement d'une unité volumique du polymère A par une unité volumique du polymère B. Ce facteur est inversement proportionnel à la température. Une valeur faible de ce facteur implique un mélange favorisé, i.e. il existe une température pour laquelle le mélange sera favorisé. Dans notre cas, si les polymères A et B sont joints par liaison covalente, alors la séparation de phase se fait à des échelles inférieures, allant de quelques Angströms à quelques milliers d'Angströms. Cette séparation est alors plutôt dénommée microséparation de phase. Dans ce cas, deux théories permettent de mieux appréhender le comportement de séparation de phase. La première proposée par Leibler appelée limite de ségrégation faible¹⁰⁴ s'appuie sur le produit χN entre le paramètre de Flory-Huggins et le degré de polymérisation du copolymère (N), et la fraction volumique f du polymère A dans le copolymère. Cette théorie s'applique pour des valeurs du produit χN faibles, c'est-à-dire proche de la transition de microséparation de phase. Leibler y introduit 3 phases : une phase sphérique cubique centrée et les

phases hexagonale et lamellaire. La deuxième théorie utilisée, qui s'applique pour des χN importants (typiquement >40), est appelée limite de ségrégation forte et fut développée par Helfand et Wasserman à partir de 1974¹⁰⁵⁻¹⁰⁹ puis affiné par Semenov^{110,111} (Figure 1-31).

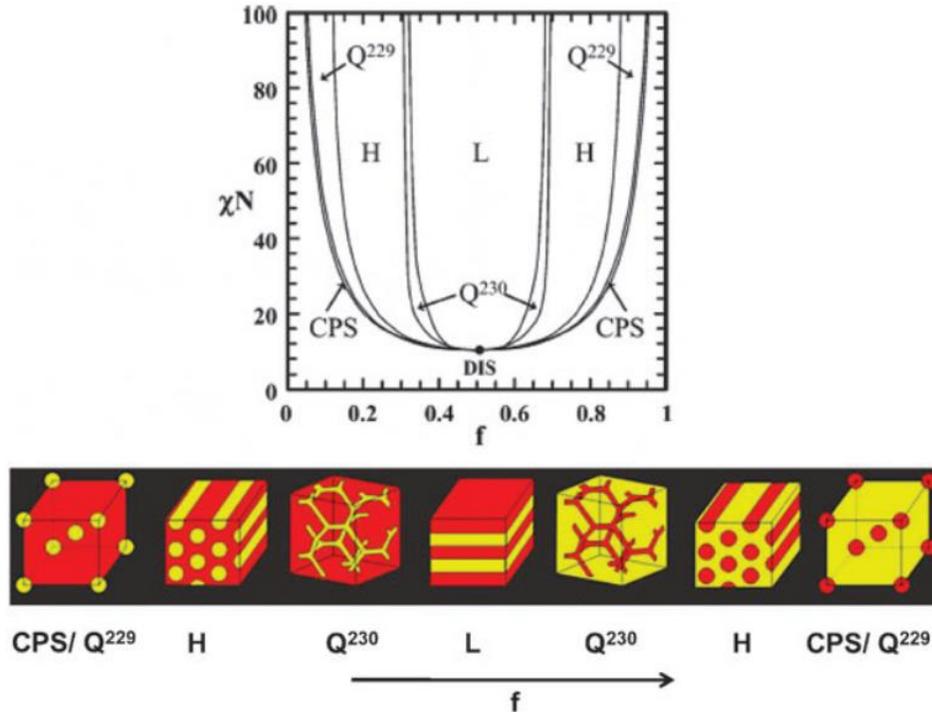


Figure 1-31 : Diagrammes de phase et morphologie des copolymères diblocs

Les deux théories ont été unifiées par Matsen en 1996¹¹². A retenir de ces théories, et qui peut nous être utile pour la compréhension de notre étude, est que la séparation de phase est régie par le paramètre χN et la composition, i.e. la fraction volumique f du polymère A dans le copolymère. En effet, une augmentation de ce produit χN , soit une diminution d'affinité entre les blocs, soit un degré de polymérisation plus élevé, permet d'avoir une ségrégation de phase plus nette, c'est-à-dire :

- Une diminution de l'espace e inter-domaine ($e \propto 1/\chi^q$)
- Une diminution de l'interpénétration des domaines (il y a moins de polymère A dans les domaines du polymère B)

Une valeur inférieure à 10,5 de ce produit implique une phase désordonnée présentant néanmoins des fluctuations de densité dans la répartition des blocs A et B. La température étant inversement proportionnelle à χ , il en résulte une température de transition de phase ordre-désordre appelée T_{ODT} à

Chapitre 1 : Bibliographie

partir de laquelle les phases sont désordonnées. En dessous de cette valeur, la morphologie des copolymères diblocs est contrôlée par la fraction volumique des différentes phases. Enfin, la taille des domaines associés est proportionnelle à χ^α et N^β avec α et β variant selon la théorie considérée. Tout cela devrait nous permettre de comprendre les effets de l'augmentation des tailles des blocs, et les différences de proportions entre ces blocs sur la morphologie et donc finalement de comprendre les différences que cela implique sur les propriétés mécaniques des TPEs. Bien évidemment, ce ne sont que des théories basées sur des hypothèses parfois simplificatrices ; en pratique, certains effets, comme des interactions entre les différents polymères ne sont pas considérées, il se peut alors que le diagramme de phase change drastiquement.

III.1.2. Copolymères triblocs et multiblocs

Il est possible d'étendre la théorie des copolymères diblocs aux copolymères triblocs et multiblocs, comme l'a démontré Bates^{11,113} mais aussi Spontak¹¹⁴⁻¹¹⁷. Dans ces publications, un accord est trouvé sur les effets majeurs, qui ont été constatés réellement dans le cas de copolymères à blocs constitués de polystyrène et polyisoprène^{118,119}, qui sont d'une part l'augmentation du χN , donc une diminution de la T_{ODT} et la diminution de la taille des domaines. Cet effet de réduction de la taille des domaines est dû à une augmentation des conformations de chaînes possibles au sein du matériau (Figure 1-32), ce qui a aussi pour effet de localiser plus facilement les interfaces et entraîne une réduction de l'inter-domaine. Le mélange est de plus en plus favorisé grâce à l'augmentation du nombre de blocs, il faut moins d'énergie pour créer un mélange et la T_{ODT} devient alors plus basse.

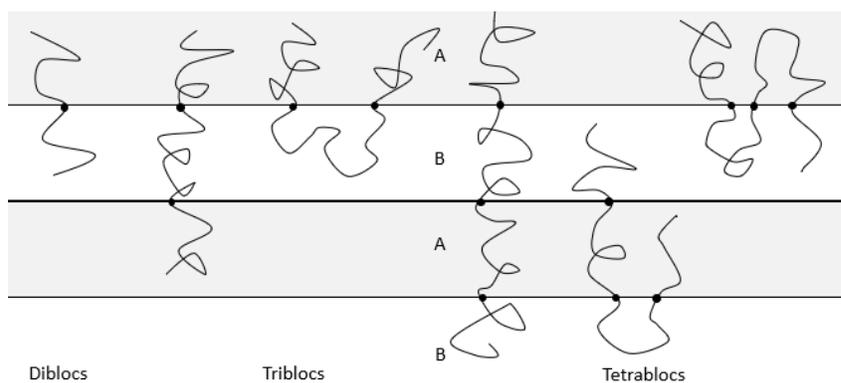


Figure 1-32 : Conformations possibles des chaînes de copolymères à blocs

Il a été observé que lorsque le nombre de blocs augmente,¹¹⁶ les modules de conservation G' et de perte G'' sont plus élevés, la contrainte à la rupture augmentée et la viscosité du polymère plus importante¹¹⁹ Ces résultats signifient que l'obtention de masses molaires élevées permettrait d'améliorer les propriétés mécaniques. Il sera donc essentiel de bien contrôler la réaction de polycondensation dans le cadre de ce travail de thèse. Cependant une autre étude menée sur des copolymères di-blocs à octo-blocs composés de deux polymères acryliques différents¹²⁰, à valeur de N identique, démontre une désorganisation liée à l'augmentation du nombre de blocs et une convergence des T_g vers une seule T_g en fonction du nombre de ces blocs (Figure 1-33). Néanmoins, les blocs sont de plus en plus petits ce qui favorise un mélange plutôt qu'une ségrégation.

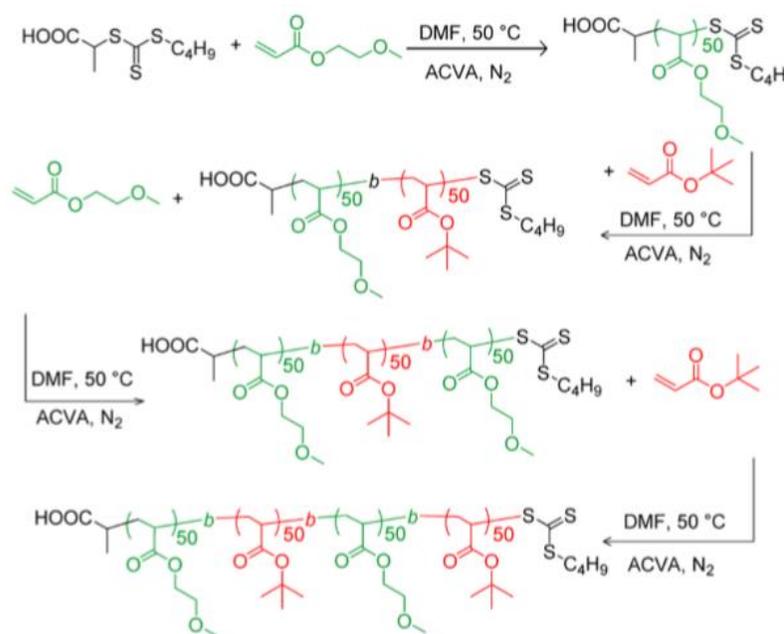


Figure 1-33 : Synthèse de copolymères à blocs acryliques¹²⁰

Pour des copolymères multi-blocs issus de polycondensats, il est difficile d'avoir une organisation car la dispersité en taille des chaînes est difficilement contrôlable par comparaison à des polymères obtenus par polymérisation anionique par exemple. De plus la cristallinité peut elle aussi affecter cette morphologie si un bloc est susceptible de cristalliser.

III.1.3. Copolymères diblocs à multiblocs cristallins.

Il n'y a pas eu d'adaptation des théories existantes au cas où un des blocs (voire les deux) peut cristalliser. Dans un tel cas, il est important de connaître la température de cristallisation, T_c , et la

Chapitre 1 : Bibliographie

température de transition ordre-désordre, T_{ODT} . Selon ces températures, plusieurs morphologies peuvent être rencontrées et cela dépend principalement de la position de ces différentes températures l'une par rapport à l'autre. Si T_c est supérieure à T_{ODT} , lors d'un refroidissement, la morphologie sera contrôlée par la cristallisation. A l'inverse, si T_c est inférieure à T_{ODT} , deux phénomènes peuvent se produire : soit la cristallisation est confinée¹²¹⁻¹²⁶, c'est-à-dire que la phase rigide contiendra des domaines cristallins, soit la cristallisation est plus énergétique que la tension qui s'exerce à l'interface des phases et, dans ce cas, la morphologie de base sera détruite par la cristallisation qui contrôlera à son tour la morphologie du copolymère à blocs, pouvant former d'autres morphologies¹²⁷⁻¹²⁹ (Figure 1-34). Muller a publié une revue sur la cristallisation des copolymères di-blocs qui résume les cas possibles¹³⁰. Cependant il n'est pas possible de généraliser pour des systèmes multiblocs, car aucune étude théorique n'a été proposée. Néanmoins dans le cas des systèmes multiblocs, il est courant de rencontrer le cas pour lequel la cristallisation est prédominante, i.e. c'est elle qui crée la ségrégation de phase car la T_{ODT} est inférieure à la température de cristallisation. C'est donc la proportion de phase rigide qui va être déterminante ; si le taux de phase rigide est assez élevé - selon l'aptitude à cristalliser des chaînes considérées (amides, uréthanes, ou esters) - alors celles-ci pourront s'organiser dans le fondu et cristalliser. Le reste ne sera formé que d'un mélange amorphe constitué de la phase souple et de la partie amorphe du bloc rigide.

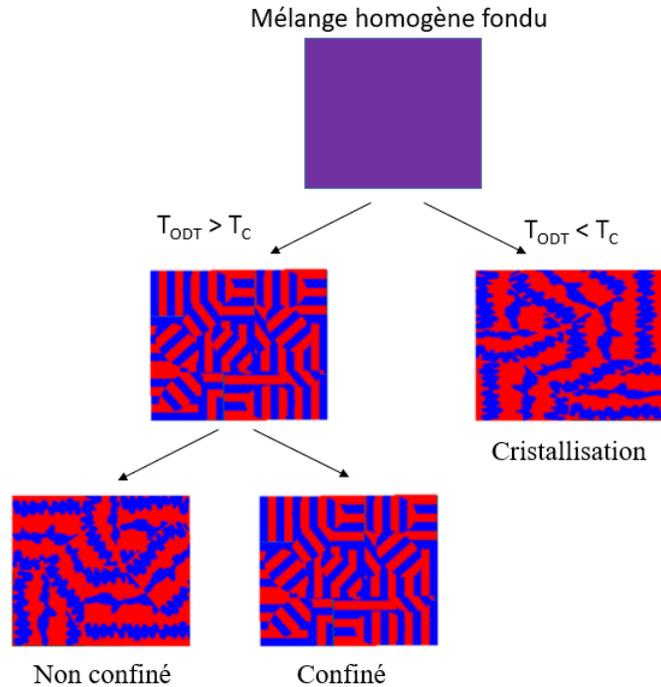


Figure 1-34 : Issues possibles lors d'une descente en température de la morphologie de copolymères à blocs semi-cristallins

Même s'il y a quelques variations entre une phase souple polyester et une phase souple polyéther, c'est ce phénomène qui est le plus souvent rencontré dans le cas des morphologies des TPU^{57,66,131-134}. Les morphologies observées par AFM révèlent que lorsque la proportion en phase rigide augmente, les zones cristallines apparaissent, mais en SAXS, technique qui sera décrite juste après, les profils ne permettent pas d'établir une morphologie particulière (lamellaire, cylindrique...), et montrent simplement le phénomène de ségrégation de phase. C'est ce qui est observé par Wilkes⁶⁹ dans le cas de TPU contenant des dimères d'acides gras comme phase souple utilisés en proportion importante au sein du copolymère jusqu'à 70%. Concernant les COPEs, le résultat est semblable, cela va dépendre de la nature de la phase rigide, c'est à dire de sa capacité à cristalliser (PBT, PLLA...) et de sa proportion dans le copolymère. En revanche, il peut y avoir une organisation propre à la morphologie de cristallisation des blocs rigides employés. Par exemple, les formes cristallines peuvent être assimilées à des structures lamellaires comme on peut le voir dans les Pebax composé de PA-12 (Figure 1-35).²⁷ Il est important de noter que le phénomène de cristallisation est d'autant plus difficile que la proportion en phase rigide diminue. C'est ce qu'observe Wilkes dans le cas de l'étude des Pebax 2533® de dureté D 25 où l'organisation n'est pas visible (l'analyse par AFM est manquante en raison de l'absence d'organisation des phases et du manque de zones cristallines).

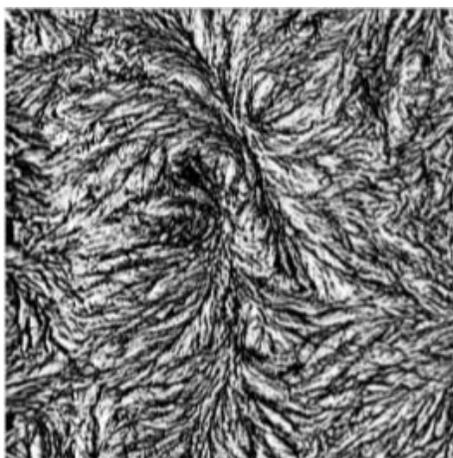


Figure 1-35 : Image AFM en mode tapping d'un Pebax® contenant 75 % de phase rigide PA-12²⁷

En conclusion, dès lors que le copolymère étudié est autre chose qu'un copolymère diblocs ou triblocs totalement amorphe, une prédiction de la morphologie du système est difficile. Néanmoins il est important de comprendre les concepts de base qui s'appliquent pour des systèmes dont la morphologie est plus imprévisible comme les copolymères multiblocs avec un bloc (voire les deux) semi-cristallin. En ce sens, il est important de connaître les outils d'analyse permettant de comprendre et contrôler le phénomène de ségrégation de phase. C'est l'objet de la dernière partie de ce chapitre bibliographique.

III.2. Techniques d'analyse du phénomène de ségrégation de phase

Le but de cette dernière partie est de décrire les techniques permettant d'observer et d'analyser le phénomène de ségrégation de phase. De plus, certaines techniques permettent de retrouver des valeurs caractéristiques comme la température T_{ODT} ou la taille des domaines.

III.2.1. Imagerie

Pour l'observation directe d'une microstructure, c'est-à-dire le plus souvent de domaines allant de quelques Angströms à un millier d'Angströms, deux techniques sont utilisées, la microscopie électronique en transmission (MET ou TEM) et la microscopie à force atomique. La TEM utilise un faisceau d'électrons à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnement. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée

(Figure 1-36). Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultramicrotome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations par des complexes métalliques sont également possibles pour augmenter les contrastes de structure par la fixation de métaux (osmium, plomb) sur les doubles liaisons ou d'iode sur les atomes d'azote, par exemple.

C'est principalement la microscopie à force atomique, AFM, qui est utilisée pour l'observation de la microstructure car contrairement à la TEM, cette technique n'induit pas de diffraction des rayons incidents vu qu'elle utilise une pointe de taille nanométrique qui permet l'analyse de la surface. Là encore, il faut réaliser des coupes mais cette fois, c'est la planéité de la surface qui est importante pour parfaitement traduire sa morphologie. Cette sonde va réaliser un balayage permettant d'établir la cartographie de la surface étudiée.

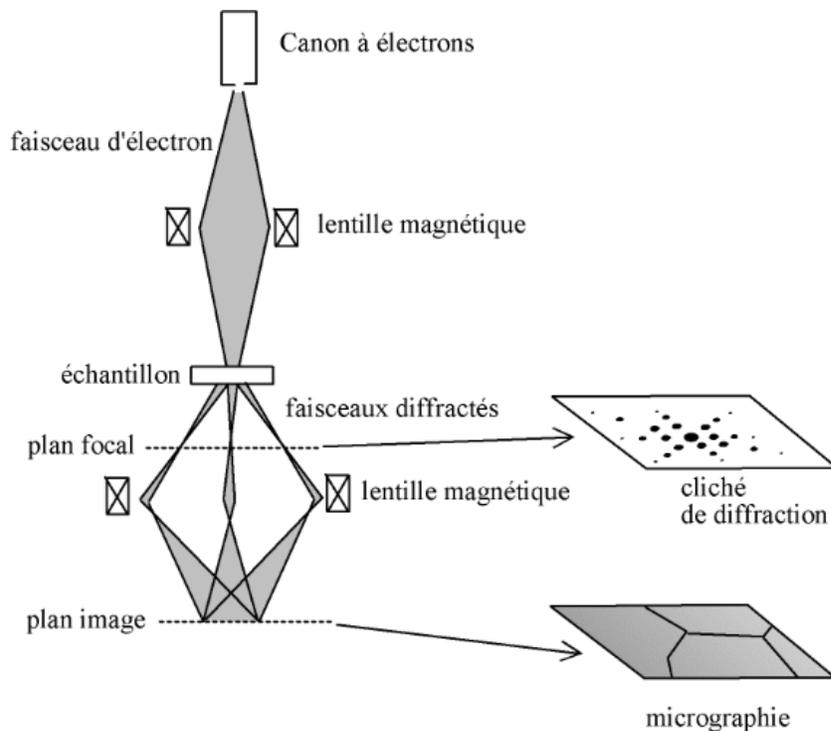


Figure 1-36 : Schéma de fonctionnement de la TEM

A partir de là, selon les propriétés recherchées de l'échantillon, différentes sortes de cartographies sont accessibles en fonction des interactions, de types Van der Waals, électrostatiques, ou magnétiques entre la pointe et l'échantillon. Pour cela, L'AFM possède trois modes de fonctionnement, contact, non

Chapitre 1 : Bibliographie

contact ou intermittent communément appelé tapping mode. C'est ce dernier mode qui est le plus souvent utilisé car il combine les deux modes précédents, où l'image est obtenue par asservissement de la distance pointe-surface sur la variation d'amplitude ou de phase de l'assemblage levier-pointe. Ce dernier point est le plus important car l'analyse cartographique de la phase va permettre de détecter les zones rigides et les zones souples de la surface tout à fait en accord avec l'analyse d'un élastomère thermoplastique comme cela a été fait pour la gamme Pebax® 33, Figure 1-37.

Ainsi et c'est aussi le cas pour la TEM, en réalisant une transformée de fourrier de cette analyse surfacique, il sera possible de retrouver la taille des domaines. Il est aussi possible d'obtenir la T_{ODT} si l'échantillon est chauffé ou refroidi, mais ce n'est pas la technique appropriée à son obtention.

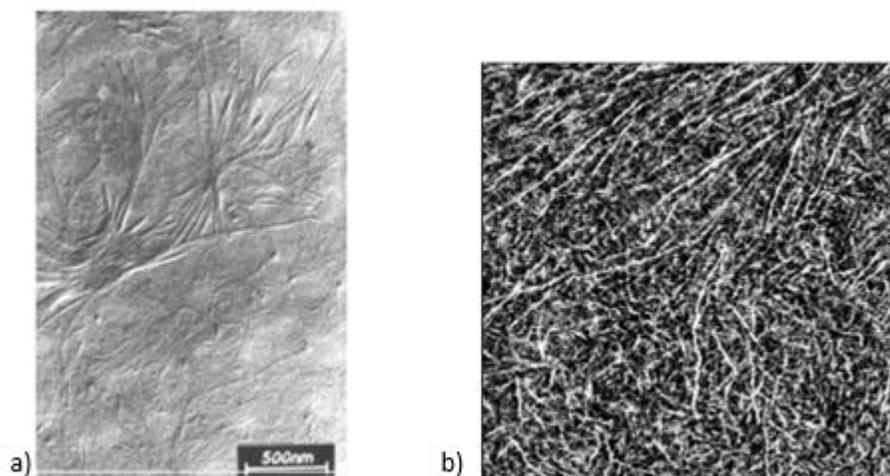


Figure 1-37 : a) Image obtenue en TEM d'un Pebax 7033® (70 pour la valeur du shore D, 3 et 3 pour les précurseurs PTMG, PA-12) pauvre en PTMG, b) Image obtenue en AFM (phase) d'un Pebax 3533® riche en PTMG²⁷

III.2.2. SAXS et WAXS

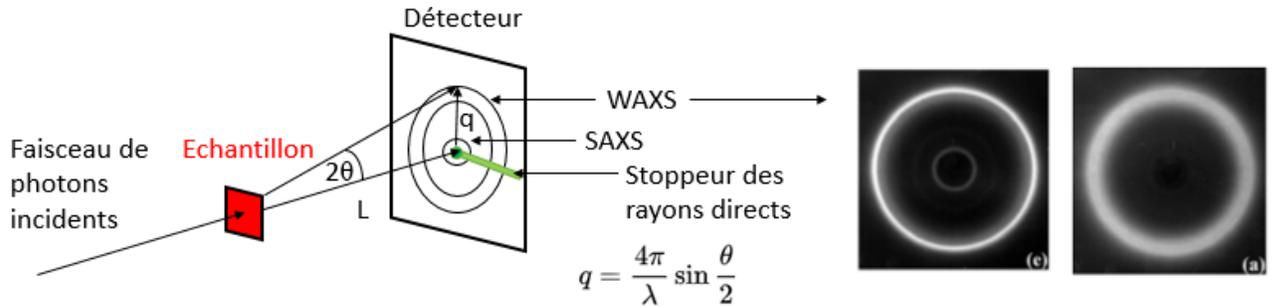


Figure 1-38 : Schéma de principe des techniques SAXS/WAXS et images obtenues en WAXS pour un Pebax riche en PA-12 à gauche et pauvre en PA-12 à droite.

Les deux techniques SAXS et WAXS pour Small Angle ou Wide Angle X-ray Scattering, respectivement, permettent d'analyser des structures de l'ordre de la longueur d'onde des rayons incidents c'est-à-dire de quelques dixièmes de nanomètres pour les grands angles à quelques centaines de nanomètres pour les petits angles (Figure 1-38). Finalement la diffusion aux grands angles (WAXS) est particulièrement utilisée pour déterminer les mailles cristallines et les longueurs caractéristiques de ces mailles comme cela a pu être fait pour les PA-11 et PA-12 qui cristallisent dans les mailles triclinique ou pseudo-hexagonale respectivement (Figure 1-39). La diffusion aux petits angles (SAXS) permet de retrouver les morphologies habituelles rencontrées dans les copolymères à blocs (essentiellement copolymères diblocs et triblocs).

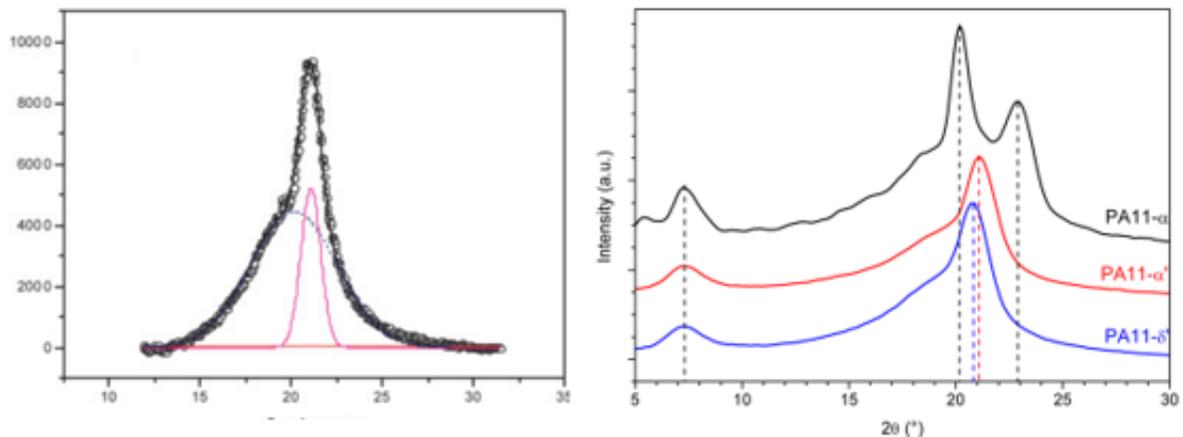


Figure 1-39 : WAXS du PA-12 (gauche) et du PA-11 (droite)

L'analyse consiste pour les deux techniques à envoyer des Rayon X sur l'échantillon, c'est-à-dire des photons ayant une certaine énergie. Les photons vont être diffusés dans la matière et vont interagir avec

Chapitre 1 : Bibliographie

les électrons de la matière analysée. Les rayons diffractés sortants sont analysés sur un écran et grâce à la loi de Bragg, les longueurs caractéristiques telle que la taille des domaines pourront être connues. De plus, aux petits angles, les tâches seront concentrées à des endroits qui dépendent du facteur de forme, c'est ainsi qu'il sera possible de déterminer la morphologie de la ségrégation.

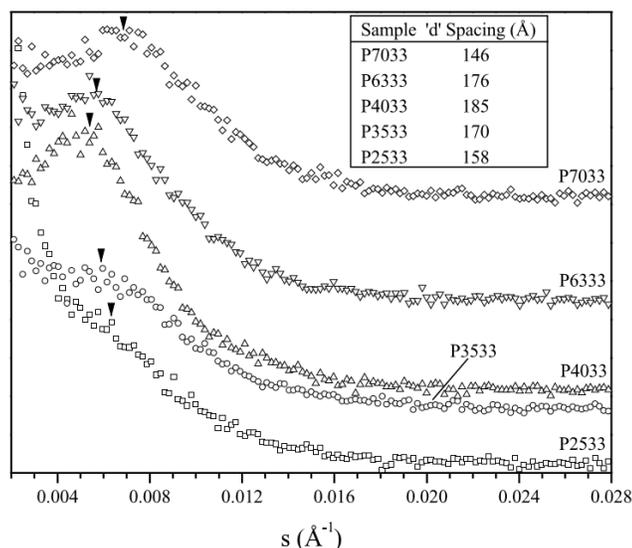


Figure 1-40 : Courbes obtenues en SAXS des différents Pebax® de dureté 70D à 25D²⁷.

Il suffit de réaliser une intégration en azimut des intensités sur l'écran pour obtenir les courbes de cette intensité en fonction de l'angle étudié. Si un seul pic est observé, comme pour les Pebax (Figure 1-40), c'est qu'il y a bien une ségrégation mais qu'il n'y a pas de morphologie associée car c'est la cristallisation qui est à l'origine de la ségrégation. De plus, si l'échantillon est chauffé ou refroidi, il sera alors possible de trouver la T_{ODT} suite à la disparition ou l'apparition respectivement des tâches.

III.2.3. DSC

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage permet de constater l'existence d'une ségrégation de phase par détection de la T_g correspondant à chaque bloc. Plus les T_g des blocs du copolymère sont proches de la T_g du précurseur de départ, moins il y a d'interpénétration des blocs, conséquence d'un χ_N élevé. Il existe également un autre moyen de contrôler la ségrégation de phase en DSC en analysant la comparaison des amplitudes de variation de capacité calorifique de la température de transition vitreuse d'une phase avec celle du précurseur. En effet comme l'a montré Camberlin¹³⁵, le rapport de ces deux différences permet d'obtenir un taux de séparation de phase lorsque la T_g de la phase est

proche de celle du bloc contenu dans cette phase. Enfin il est possible de voir dans de rares cas, la T_{ODT} (Figure 1-41).

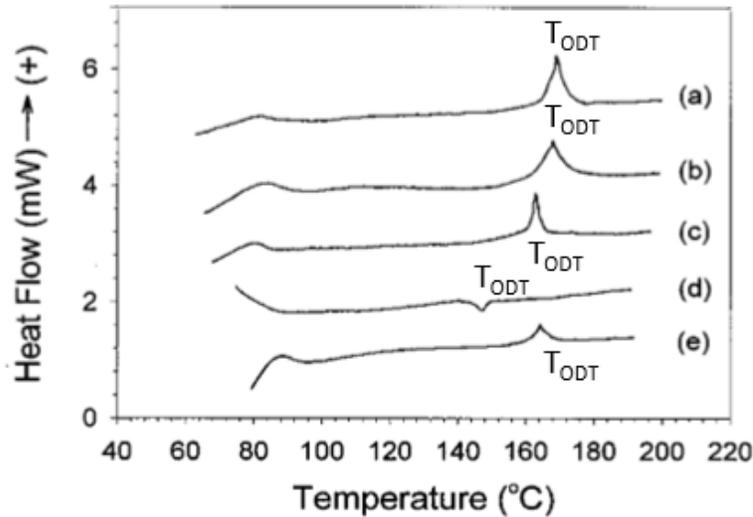


Figure 1-41 : T_{ODT} observées en DSC d'un TPS SIS triblocs, a, b, sont des premières rampes de température à 20 °C/min, 10 °C/min et 5 °C/min respectivement. La courbe d est une courbe de refroidissement à 20 °C/min. La courbe e correspond à la deuxième chauffe à 20 °C/min. ¹³⁶

III.2.4. Rhéologie

La rhéologie permet d'analyser l'état viscoélastique de la matière et son état fondu lorsqu'il s'agit d'un polymère thermoplastique. La mesure des modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence de sollicitation ou de la température permet d'accéder avec une certaine précision à la T_{ODT} mais aussi à la morphologie du copolymère à blocs même si ce n'est pas le meilleur moyen de l'obtenir. En rhéologie, une analogie temps-fréquence peut être établie, c'est pour cela qu'il est possible d'obtenir la T_{ODT} par ces deux moyens. Lors du passage de la T_{ODT} , il est possible de constater une chute des modules correspondant à une augmentation de la mobilité de l'ensemble des chaînes, la structure devenant désordonnée. Pour une analyse multifréquence, c'est un changement de pente qui est observé selon si l'on se trouve au-dessus ou en dessous de la T_{ODT} (Figure 1-42).

Chapitre 1 : Bibliographie

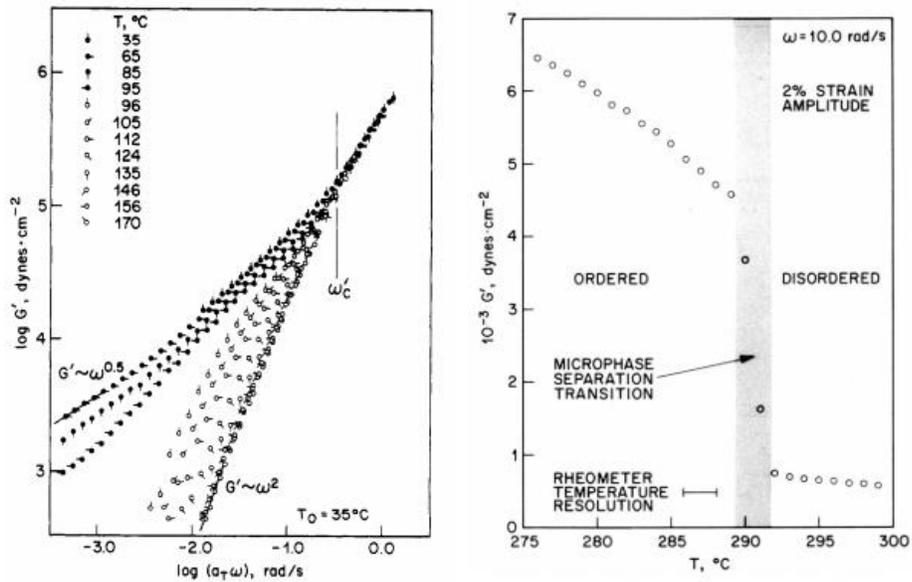


Figure 1-42 : Détermination de la T_{ODT} en température ou en fréquence d'un copolymère diblocs PS-PI par la mesure du module de conservation en rhéologie

L'utilisation de l'ensemble de ces méthodes va nous permettre de caractériser au mieux la ségrégation de phase et ainsi, d'avoir une meilleure compréhension des relations structure-propriétés des copolymères synthétisés.

Conclusion

En conclusion, les TPEs sont des systèmes ségrégués (le plus souvent des copolymères multi-blocs) possédant au moins deux phases à la température d'utilisation : une phase souple de faible T_g tel que le polybutadiène (-108 °C) ou le PTMG (-86 °C) et une phase rigide constituée d'un polymère de haute T_g et/ou pouvant cristalliser (polyéthylène, polystyrène, polyamide, polyuréthane, polyester). Les différentes interactions au sein de la phase rigide (de type π -stacking, liaisons hydrogène, cristallisation, ...) créent des points de réticulation physique entre les phases souples et confèrent au matériau des propriétés d'élastomère thermoplastique. Les propriétés mécaniques d'un TPE sont dépendantes de la proportion entre les phases rigides et souples et la nature des blocs utilisés. Une des propriétés générales possédée par les TPE est leur aptitude à se déformer, c'est-à-dire que jusqu'à une certaine déformation, le matériau est capable de reprendre sa forme initiale.

Dans l'objectif de développer de nouveaux systèmes plus durables, l'analyse bibliographique a révélé que de nombreuses possibilités étaient envisageables pour synthétiser des TPEs biosourcés, avec un assez large choix de substrats tant pour les blocs souples que pour les blocs rigides. Concernant le bloc souple, qui est un point central de ce travail de thèse, les dérivés terpéniques et les acides gras sont des précurseurs de choix pour élaborer des polymères de faible T_g . En particulier, la gamme *Pripol*® car elle est issue de molécules très abondantes cependant les T_g des blocs souples contenant ces *Pripol*® sont relativement hautes (-50 °C) en comparaison du PTMG, utilisé pour les TPE multiblocs. Les *PRIC*® sont parmi les blocs souples ayant les T_g les plus basses, pouvant atteindre des valeurs proches de -76 °C. Finalement, il n'y a pas de solution unique, car chaque solution pourra être plus adaptée selon le type de synthèse (anionique, ROMP, polycondensation, polyaddition...) mais aussi selon le nombre de blocs que possèdera le TPE. Le principal est d'avoir le moins d'affinité possible entre les blocs pour obtenir une ségrégation. Cependant une affinité trop faible limiterait la réaction et donc les masses molaires.

La compréhension des propriétés des TPEs qui sont des systèmes complexes repose sur l'analyse de leur morphologie par différentes techniques (DSC, TEM, AFM, SAXS, WAXS). La morphologie est dépendante de l'affinité des polymères constituant les phases (χ), la taille de ces copolymères (N) et leur proportion relative (f). La théorie de ségrégation des copolymères à blocs est particulièrement

Chapitre 1 : Bibliographie

adaptée aux systèmes di-blocs qui permet de prédire la morphologie en fonction de la composition. Il est globalement possible de prévoir une morphologie lorsque l'on connaît les deux paramètres (χ_N et f). Néanmoins, certains blocs rigides (et parfois également certains blocs souples tel le PTMG) pouvant cristalliser, les morphologies des TPEs sont souvent difficiles à prédire et le plus souvent régies par la phase cristallisée. En effet, de manière générale, la température de cristallisation de ces systèmes est plus élevée que la T_{ODT} . En refroidissant, c'est le phénomène cristallisation qui apparaît en premier induisant la séparation de phase. Le positionnement des températures de cristallisation par rapport à la T_{ODT} est une information importante dans la compréhension de ces systèmes.

Dans le cadre de cette thèse, notre choix s'est porté sur l'élaboration d'un TPE multiblocs semi-cristallin entièrement issu d'huiles végétales. Dans la continuité de travaux déjà engagés par Arkema dans sa gamme *Pebax*®, le PA-11 a été sélectionné comme phase rigide. Sa capacité à générer de nombreuses liaisons hydrogène et à cristalliser ainsi que sa faible densité font de ce polymère un parfait candidat au regard des objectifs de la thèse. Une comparaison pourra être établie avec le PA-12, ayant une structure très proche mais ayant néanmoins un mode de cristallisation différent. Le PA-12 est utilisé avec le PTMG pour obtenir le copolymère le plus souple des *Pebax*® (2533) de dureté 25D. Un des objectifs est l'étude de système très souple afin d'en avoir une meilleure compréhension pour obtenir un matériau plus souple que le *Pebax*® 2533 ayant des propriétés comparables. Sur la base des données de la littérature, ce sont les dimères d'acides gras de type *Pripol*® qui ont été choisis comme précurseurs de bloc souple. En effet, ces derniers sont largement disponibles (commercialisés par CRODA™) ; ils sont également résistants thermiquement et même plus résistants que les polyéthers couramment employés. De plus et c'est un des points majeurs dans le cadre de cette thèse, ils sont aussi synthétisés par polycondensation, comme le PA-11. Les mêmes méthodes et procédés de polymérisation pourront ainsi être utilisés tant pour la synthèse des pré-polymères que des copolymères multiblocs, à l'échelle du laboratoire et du site industriel (centre de recherche Cerdato à Serquigny).

REFERENCES

- (1) Schollenberger, C. S.; Sctt, H.; Moore, G. R. Polyurethan VC, a Virtually Crosslinked Elastomer. *Rubber Chem. Technol.* **1962**, 35 (3), 742–752. <https://doi.org/10.5254/1.3539953>.
- (2) Nikos K. Kalfoglou. Physical Characterization of Isotactic Polypropylene/Ethylene-propylene Copolymer Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **1985**, 129 (1), 103–119. <https://doi.org/10.1002/apmc.1985.051290109>.
- (3) Taylor, P.; Tang, X. G.; Yang, W. Journal of Macromolecular Science , Part B : Physics The β Phase of Isotactic Polypropylene in TPVs Based on PP / EPDM The β Phase of Isotactic Polypropylene in TPVs Based on PP / EPDM. No. April 2013, 37–41. <https://doi.org/10.1080/00222340701388615>.
- (4) Banerjee, S. S.; Bhowmick, A. K. An Effective Strategy to Develop Nanostructured Morphology and Enhanced Physico-Mechanical Properties of PP/EPDM Thermoplastic Elastomers. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51 (14), 6722–6734. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9959-7>.
- (5) Prut, E. V.; Erina, N. A.; Karger-Kocsis, J.; Medintseva, T. I. Effects of Blend Composition and Dynamic Vulcanization on the Morphology and Dynamic Viscoelastic Properties of PP/EPDM Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109 (2), 1212–1220. <https://doi.org/10.1002/app.28158>.
- (6) Jain, A. K.; Nagpal, A. K.; Singhal, R.; Gupta, N. K. Effect of Dynamic Crosslinking on Impact Strength and Other Mechanical Properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene Rubber Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78 (12), 2089–2103. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001213\)78:12<2089::AID-APP50>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001213)78:12<2089::AID-APP50>3.0.CO;2-H).
- (7) Abdou-Sabet, S.; Puydak, R. C.; Rader, C. P. Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, 69 (3), 476–494. <https://doi.org/10.5254/1.3538382>.
- (8) Montoya, M.; Tomba, J. P.; Carella, M.; Gobernado-mitre, M. I. EUROPEAN POLYMER Physical Characterization of Commercial Polyolefinic Thermoplastic Elastomers. **2004**, 40, 2757–2766. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.07.026>.
- (9) Pp, E. V. A.; Vulcanizate, T.; Joubert, C.; Cassagnau, P.; Michel, A.; Influence of the Processing Conditions on a Two-Phase Reactive Blend System : **2002**, 42 (11).
- (10) Lake, A. (19) United States, 2007.
- (11) Bates, F. S. BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS : Theory and Experiment. *Annu. Rev. physic Chem.* **1990**, 41, 525–557. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002521>.
- (12) Matsuo, M.; Ueno, T.; Horino, H.; Chujyo, S.; Asai, H. Fine Structures and Physical Properties of Styrene-Butadiene Block Copolymers. *Polymer (Guildf)*. **1968**, 9 (C), 425–436. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(68\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(68)90052-9).
- (13) Willis, C. L.; Pottick, L. A. Block Copolymer Ionomers : 1 . Synthesis and Physical Properties of Sulphonated S03H. **1991**, 32 (10), 1867–1874.

Chapitre 1 : Bibliographie

- (14) Fetters, L. J.; Morton, M. Of Block. **1969**, 2 (5), 453–458. <https://doi.org/10.1021/ma60011a002>.
- (15) Lee, I.; Bates, F. S. Synthesis, Structure, and Properties of Alternating and Random Poly(Styrene-*b*-Butadiene) Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, 46 (11), 4529–4539. <https://doi.org/10.1021/ma400479b>.
- (16) van Dijk, M. A.; van den Berg, R. Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **1995**, 28 (20), 6773–6778. <https://doi.org/10.1021/ma00124a011>.
- (17) Kim, H.; Lee, T.; Huh, J.; Lee, D. Preparation and Properties of Segmented Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Two Different Soft Segments. **1998**, No. August, 345–352.
- (18) Seefried, C. G.; Koleske, J. V; Critchfield, F. E. Thermoplastic Urethane Elastomers . 111 . Effects of Variations in Isocyanate Structure. **1975**, 19, 3185–3191.
- (19) Woo, E. J.; Farber, G.; Farris, R. J.; Lillya, C. P.; Chienf, J. C. W. Structure-Property Relationships in Thermoplastic Elastomers: I. Segmented Pol Yether-Polyurethanes. **2000**, No. 13.
- (20) T.A.Speckhard, K.K.S.Hwang, S.L.Cooper, V.S.C.Chang, J. P. K. Properties of Polyisobutylene Polyurethane Block Copolymers : 3 . Hard Segments Based on (H , MDI) and Butane Diol. *Polymer (Guildf)*. **1985**, 26 (1), 70–78. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90058-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90058-8).
- (21) Wingborg, N. Increasing the Tensile Strength of HTPB with Different Isocyanates and Chain Extenders. **2002**, 21, 283–287.
- (22) Schollenberger, C. S.; Dinbergs, K. Thermoplastic Polyurethane Elastomer Molecular Weight-Property Relations. Further Studies. *J. Elastomers Plast.* **1979**, 11 (1), 58–91. <https://doi.org/10.1177/009524437901100104>.
- (23) WOLFE, J. R. Elastomeric Polyether-Ester Block Copolymers; 1979; pp 129–151. <https://doi.org/10.1021/ba-1979-0176.ch007>.
- (24) WITSIEPE, W. K. Segmented Polyester Thermoplastic Elastomers. In *Sigcse*; 1973; pp 39–60. <https://doi.org/10.1021/ba-1973-0129.ch004>.
- (25) Amide-, C. S. P.; Polyoxyethylene, E. T. D. U.; Deleens, G.; Foy, P.; Chalt, E. M. Synthèse Et Caractérisation De Copoly-. **1977**, 13.
- (26) Boulares, A.; Tessier, M.; Maréchal, E. Synthesis and Characterization of Poly(Copolyethers-Block-Polyamides). II. Characterization and Properties of the Multiblock Copolymers. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (10), 3561–3580. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00526-1).
- (27) Sheth, J. P.; Xu, J.; Wilkes, G. L. Solid State Structure-Property Behavior of Semicrystalline Poly(Ether-Block-Amide) PEBAX® Thermoplastic Elastomers. *Polymer (Guildf)*. **2002**, 44 (3), 743–756. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00798-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00798-X).
- (28) Yang, I. K.; Tsai, P. H. Rheological Characterization and Microphase-Separated Structure of a Poly(Ether-Block-Amide) Segmented Block Copolymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*

- 2005**, 43 (18), 2557–2567. <https://doi.org/10.1002/polb.20550>.
- (29) Yang, I. K.; Tsai, P. H. Abnormal Flow and Viscoelastic Behavior of Poly(Ether-Block-Amide). *AIP Conf. Proc.* **2006**, 832, 221–224. <https://doi.org/10.1063/1.2204495>.
- (30) Konyukhova, E. V.; Buzin, A. I.; Godovsky, Y. U. K. Melting of Polyether Block Amide (Pebax): The Effect of Stretching. *Thermochim. Acta* **2002**, 391 (1–2), 271–277. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00189-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00189-2).
- (31) Hatfield, G. R.; Guo, Y.; Killinger, W. E.; Andrejak, R. A.; Roubicek, P. M. Characterization of Structure and Morphology in Two Poly(Ether-Block-Amide) Copolymers. *Macromolecules* **1993**, 26 (24), 6350–6353. <https://doi.org/10.1021/ma00076a008>.
- (32) Lorenzo, M. L. D. I.; Pyda, M.; Wunderlich, B. Calorimetry of Nanophase-Separated Poly (Oligoamide-Alt- Oligoether) S. **2001**, 37996, 1594–1604.
- (33) Zhang, N.; Choi, S. Y.; Gilchrist, M. D. Flow Induced Crystallization of Poly(Ether-Block-Amide) from the Microinjection Molding Process and Its Effect on Mechanical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2014**, 299 (11), 1362–1383. <https://doi.org/10.1002/mame.201300459>.
- (34) Xie, M.; Camberlin, Y. Etude Morphologique de Bloc-Copoly(Ether-Amide). *Macromol. Chem. Phys.* **1986**, 187 (2), 383–400. <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021870218>.
- (35) Xia, Y.; Larock, R. C. Vegetable Oil-Based Polymeric Materials : Synthesis , Properties , and Applications. *green chem.* **2010**, 12, 1893–1909. <https://doi.org/10.1039/c0gc00264j>.
- (36) Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Polymer Chemistry the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. **2015**, 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>.
- (37) Zhu, Y.; Romain, C.; Williams, C. K. Sustainable Polymers from Renewable Resources. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.
- (38) Dewulf, J.; Langenhove, H. Van; Bechtold, T.; Mussak, R. *Bio-Based Plastics Handbook of Natural Colorants*.
- (39) Holmberg, A. L.; Reno, K. H.; Wool, R. P.; Epps, T. H. Biobased Building Blocks for the Rational Design of Renewable Block Polymers. *Soft Matter* **2014**, 10 (38), 7405–7424. <https://doi.org/10.1039/c4sm01220h>.
- (40) Cunningham, R. E.; Treiber, M. R. Preparation and Stress–Strain Properties of ABA-type Block Polymers of Styrene and Isoprene or Butadiene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, 12 (1), 23–34. <https://doi.org/10.1002/app.1968.070120104>.
- (41) Morton, M.; McGrath, J. E.; Juliano, P. C. Structure-Property Relationships for Styrene-Diene Thermoplastic Elastomers. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **2007**, 26 (1), 99–115. <https://doi.org/10.1002/polc.5070260107>.
- (42) Hotta, A.; Clarke, S. M.; Terentjev, E. M. Stress Relaxation in Transient Networks of Symmetric Triblock Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer. *Macromolecules* **2002**, 35 (1), 271–277. <https://doi.org/10.1021/ma001976z>.

Chapitre 1 : Bibliographie

- (43) Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C. Progress in Renewable Polymers from Natural. 32–43.
- (44) Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Synthesis, Characterization and Properties of a Bio-Based Elastomer: Polymyrcene. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61343–61354. <https://doi.org/10.1039/c4ra09475a>.
- (45) J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. S. Myrcene Polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 1963–1975. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310702>.
- (46) J. L. Cawse, J. L. Stanford, R. H. S. Polyurethane Elastomers Based on Myrcene Polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 1549–1565. <https://doi.org/10.1002/app.1986.070310602>.
- (47) Sarkar, P.; Bhowmick, A. K. Terpene Based Sustainable Elastomer for Low Rolling Resistance and Improved Wet Grip Application: Synthesis, Characterization and Properties of Poly(Styrene- Co -Myrcene). **2016**. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01038>.
- (48) Grau, E.; Mecking, S. Cutting-Edge Research for a Greener Sustainable Future. **2013**, *9262*, 15–19. <https://doi.org/10.1039/c3gc40300a>.
- (49) Yoo, T.; Henning, S. K. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FARNESENE-BASED POLYMERS. *Rubber Chem. Technol.* **2017**, *90* (2), 308–324. <https://doi.org/10.5254/rct.17.82683>.
- (50) Lowe, J. R.; Martello, M. T.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. Functional Biorenewable Polyesters from Carvone-Derived Lactones †. **2011**, 702–708. <https://doi.org/10.1039/c0py00283f>.
- (51) Shin, J.; Lee, Y.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. Thermoplastic Elastomers Derived from Menthide and Tulipalin A. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (11), 3833–3840. <https://doi.org/10.1021/bm3012852>.
- (52) Wanamaker, C. L.; O’Leary, L. E.; Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. Renewable-Resource Thermoplastic Elastomers Based on Polylactide and Polymenthide. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (11), 3634–3640. <https://doi.org/10.1021/bm700699g>.
- (53) El Fray, M.; Skrobot, J.; Bolikal, D.; Kohn, J. Synthesis and Characterization of Telechelic Macromers Containing Fatty Acid Derivatives. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72* (11), 781–790. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.010>.
- (54) Maisonneuve, L.; Lebarbé, T.; Grau, E.; Cramail, H. Structure–Properties Relationship of Fatty Acid-Based Thermoplastics as Synthetic Polymer Mimics. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (22), 5472. <https://doi.org/10.1039/c3py00791j>.
- (55) Petrovic, Z. S. POLYMERS FROM BIOLOGICAL OILS. *Contemp. Mater.* **2010**, *1*, 39–50. <https://doi.org/10.5767/anurs.cmat.100101.en.039P>.
- (56) Gubbels, E.; Jasinska-Walc, L.; Merino, D. H.; Goossens, H.; Koning, C. Solid-State Modification of Poly(Butylene Terephthalate) with a Bio-Based Fatty Acid Dimer Diol Furnishing Copolyesters with Unique Morphologies. *Macromolecules* **2013**, *46* (10), 3975–3984. <https://doi.org/10.1021/ma400559g>.

- (57) Bueno-Ferrer, C.; Hablot, E.; Perrin-Sarazin, F.; Garrigós, M. C.; Jiménez, A.; Averous, L. Structure and Morphology of New Bio-Based Thermoplastic Polyurethanes Obtained from Dimeric Fatty Acids. *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, *297* (8), 777–784. <https://doi.org/10.1002/mame.201100278>.
- (58) Poussard, L.; Lazko, J.; Mariage, J.; Raquez, J. M.; Dubois, P. Biobased Waterborne Polyurethanes for Coating Applications: How Fully Biobased Polyols May Improve the Coating Properties. *Prog. Org. Coatings* **2016**, *97*, 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.003>.
- (59) Manuel, H. J.; Gaymans, R. J. Segmented Block Copolymers Based on Dimerized Fatty Acids and Poly(Butylene Terephthalate). *Polymer (Guildf)*. **1993**, *34* (3), 636–641. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90563-P](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90563-P).
- (60) Kozłowska, A.; Ukielski, R. New Type of Thermoplastic Multiblock Elastomers - Poly(Ester-Block-Amide)s - Based on Oligoamide 12 and Oligoester Prepared from Dimerized Fatty Acid. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40* (12), 2767–2772. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.07.011>.
- (61) Majszczyk, J.; Słonecki, J.; Kozłowska, A. Dielectric Relaxation of Poly(Ester-Block-Amide) Multiblock Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202* (7), 1207–1212. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010401\)202:7<1207::AID-MACP1207>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010401)202:7<1207::AID-MACP1207>3.0.CO;2-7).
- (62) Gooßen, L. J.; Ohlmann, M.; Dierker, M. Silver Triflate-Catalysed Synthesis of ϵ -Lactones from Fatty Acids †. *green chem.* **2010**, *12*, 197–200. <https://doi.org/10.1039/b916853b>.
- (63) Dufossé, L. Importance of Lactones in Food Flavors - Structure , Distribution , Sensory Properties and Biosynthesis. *Sci. Aliments* **1994**, *14*, 17–50.
- (64) Löfgren, A.; Albertsson, A.; Dubois, P.; Jérôme, R. Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1995**, *35* (3), 379–418. <https://doi.org/10.1080/15321799508014594>.
- (65) Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. Aliphatic Polyester Block Polymer Design. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2419–2428. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00211>.
- (66) Bogart, J. W. C. V. A. N.; Gibson, P. E.; Stuart, L. Structure-Property Relationships in Polycaprolactone-Polyurethanes. **1983**, *21*, 65–95.
- (67) Gube, A.; Jakisch, L.; Häußler, L.; Schneider, K.; Voit, B.; Böhme, F. Alternating Block Copolymers Based on Polyamide-12 and Polycaprolactone. *Polym. Int.* **2012**, *61* (2), 157–162. <https://doi.org/10.1002/pi.3162>.
- (68) Mutlu, H.; Meier, M. A. R. Castor Oil as a Renewable Resource for the Chemical Industry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 10–30. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900138>.
- (69) Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S.; Wilkes, G. L. Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethanes with Dangling Chains in Ricinoleate-Based Soft Segments. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49* (19), 4248–4258. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.027>.
- (70) Rybak, A.; Fokou, P. A.; Meier, M. A. R. Metathesis as a Versatile Tool in Oleochemistry. *Eur.*

Chapitre 1 : Bibliographie

- J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110* (9), 797–804. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200800027>.
- (71) Warwel, S.; Demes, C.; Kunz, M. Polyesters of α -Unsaturated Fatty Acid Derivatives. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1114–1121. <https://doi.org/10.1002/1521-3935>.
- (72) Kreye, O.; Tóth, T.; Meier, M. A. R. Copolymers Derived from Rapeseed Derivatives via ADMET and Thiol-Ene Addition. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (9), 1804–1816. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.06.012>.
- (73) Desroches, M.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Boutevin, B.; Charles, I.; Montpellier, G.; Cnrs-um-enscm-um, U. M. R.; Om, E. I. A. M. S.; De, R.; Normale, E.; et al. Synthesis of Biobased Polyols by Thiol À Ene Coupling from Vegetable Oils. *Macromolecules* **2011**, 2489–2500. <https://doi.org/10.1021/ma102884w>.
- (74) Meier, M. A. R. Review Article The Thiol-Ene (Click) Reaction for the Synthesis of Plant Oil Derived Polymers. **2012**, 1–14. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201200148>.
- (75) Palaskar, D. V.; Boyer, A.; Cloutet, E.; Le Meins, J.-F.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Farcet, C.; Cramail, H. Original Diols from Sunflower and Ricin Oils: Synthesis, Characterization, and Use as Polyurethane Building Blocks. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50* (9), 1766–1782. <https://doi.org/10.1002/pola.25944>.
- (76) Bolton, J. M.; Hillmyer, M. A.; Hoyer, T. R. Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (8), 717–720. <https://doi.org/10.1021/mz500339h>.
- (77) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. Fatty Acid-Derived Diisocyanate and Biobased Polyurethane Produced from Vegetable Oil: Synthesis, Polymerization, and Characterization. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (4), 884–891. <https://doi.org/10.1021/bm801411w>.
- (78) Hojabri, L.; Kong, X.; Narine, S. S. Novel Long Chain Unsaturated Diisocyanate from Fatty Acid: Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Polyurethane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, *48* (15), 3302–3310. <https://doi.org/10.1002/pola.24114>.
- (79) More, A. S.; Lebarbé, T.; Maisonneuve, L.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H. Novel Fatty Acid Based Di-Isocyanates towards the Synthesis of Thermoplastic Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (4), 823–833. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.12.013>.
- (80) Charlon, M.; Heinrich, B.; Matter, Y.; Couzigné, E.; Donnio, B.; Avérous, L. Synthesis, Structure and Properties of Fully Biobased Thermoplastic Polyurethanes, Obtained from a Diisocyanate Based on Modified Dimer Fatty Acids, and Different Renewable Diols. *Eur. Polym. J.* **2014**, *61*, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.012>.
- (81) Beniah, G.; Liu, K.; Heath, W. H.; Miller, M. D.; Scheidt, K. A.; Torkelson, J. M. Novel Thermoplastic Polyhydroxyurethane Elastomers as Effective Damping Materials over Broad Temperature Ranges. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 770–783. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.031>.
- (82) Beniah, G.; Fortman, D. J.; Heath, W. H.; Dichtel, W. R.; Torkelson, J. M. Non-Isocyanate Polyurethane Thermoplastic Elastomer : Amide- Based Chain Extender Yields Enhanced

- Nanophase Separation and Properties in Polyhydroxyurethane. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00765>.
- (83) Banella, M. B.; Gioia, C.; Vannini, M.; Colonna, M.; Celli, A.; Gandini, A. A Sustainable Route to a Terephthalic Acid Precursor. *ChemSusChem* **2016**, *9* (9), 942–945. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600166>.
- (84) Pang, J.; Zheng, M.; Sun, R.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. Synthesis of Ethylene Glycol and Terephthalic Acid from Biomass for Producing PET. *Green Chem.* **2016**, *18* (2), 342–359. <https://doi.org/10.1039/C5GC01771H>.
- (85) Burgess, S. K.; Karvan, O.; Johnson, J. R.; Kriegel, R. M.; Koros, W. J. Oxygen Sorption and Transport in Amorphous Poly(Ethylene Furanoate). *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (18), 4748–4756. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.041>.
- (86) Araujo, C. F.; Nolasco, M. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Rudić, S.; Silvestre, A. J. D.; Vaz, P. D.; Sousa, A. F. Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains. *Macromolecules* **2018**, *51* (9), 3515–3526. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00192>.
- (87) Zhou, W.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Wang, P.; Gao, L.; Zhang, W.; Ji, J. Synthesis and Characterization of Bio-Based Poly(Butylene Furandicarboxylate)-b-Poly(Tetramethylene Glycol) Copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *109*, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.018>.
- (88) Chi, D.; Liu, F.; Na, H.; Chen, J.; Hao, C.; Zhu, J. Poly(Neopentyl Glycol 2,5-Furandicarboxylate): A Promising Hard Segment for the Development of Bio-Based Thermoplastic Poly(Ether-Ester) Elastomer with High Performance. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 9893–9902. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01105>.
- (89) Kwiatkowska, M.; Kowalczyk, I.; Kwiatkowski, K.; Szymczyk, A.; Jędrzejewski, R. Synthesis and Structure – Property Relationship of Biobased Poly(Butylene 2,5-Furanoate) – Block – (Dimerized Fatty Acid) Copolymers. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *130*, 26–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.009>.
- (90) Sangeetha, V. H.; Deka, H.; Varghese, T. O.; Nayak, S. K. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39* (1), 81–101. <https://doi.org/10.1002/pc.23906>.
- (91) Vink, E. T. H.; Rábago, K. R.; Glassner, D. A.; Gruber, P. R. Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks™ Polylactide (PLA) Production. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (3), 403–419. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5).
- (92) Madhavan Nampoothiri, K.; Nair, N. R.; John, R. P. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (22), 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.
- (93) Kim, H. Y.; Kim, S. C. Synthesis and Properties of Poly(L-Lactide)-Polyether-Poly(L-Lactide) Triblock Copolymers. *Macromol. Res.* **2011**, *19* (5), 448–452. <https://doi.org/10.1007/s13233->

Chapitre 1 : Bibliographie

- 011-0514-8.
- (94) Lebarbe, T.; Ibarboure, E.; Gadenne, B.; Cramail, H. Fully Bio-Based Poly(L-Lactide)-b-Poly(Ricinoleic Acid)-b-Poly(L-Lactide) Triblock Copolyesters: Investigation of Solid-State Morphology and Thermo-Mechanical Properties. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3357–3369. <https://doi.org/10.1039/c3py00300k>.
- (95) Lee, S.; Yuk, J. S.; Park, H.; Kim, Y. W.; Shin, J. Multiblock Thermoplastic Elastomers Derived from Biodiesel, Poly(Propylene Glycol), and L-Lactide. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (9), 8148–8160. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01801>.
- (96) Frick, E. M.; Zalusky, A. S.; Hillmyer, M. A. Characterization of Polylactide- b -Polyisoprene- b -Polylactide Thermoplastic Elastomers. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (2), 216–223. <https://doi.org/10.1021/bm025628b>.
- (97) Zhou, C.; Wei, Z.; Lei, X.; Li, Y. Fully Biobased Thermoplastic Elastomers: Synthesis and Characterization of Poly(ϵ -Lactide)-b-Poly(myrcene)-b-Poly(ϵ -Lactide) Triblock Copolymers. *RSC Adv.* **2016**, *6* (68), 63508–63514. <https://doi.org/10.1039/C6RA08689F>.
- (98) Radzik, P.; Leszczyńska, A.; Pielichowski, K. And Modification. *Polym. Bull.* **2019**, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02718-x>.
- (99) Meier, M. A. R. Plant-Oil-Based Polyamides and Polyurethanes: Toward Sustainable Nitrogen-Containing Thermoplastic Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1002/marc.201800524>.
- (100) Hoffendahl, C.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Flame Retardancy of Bio-Based Polyether-Block-Amide Polymer (PEBAX). *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (6), 1247–1255. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.03.002>.
- (101) Todros, S.; Natali, A. N.; Pace, G.; Di Noto, V. Effect of Steam on the Structural and Morphological Stability of Renewable Poly(Ether-Block-Amide)S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (5), 409–418. <https://doi.org/10.1002/polb.23434>.
- (102) Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions Thermodynamics of High Polymer Solutions ! *J. Chem. Phys.* **1942**, *10* (51), 51–61. <https://doi.org/10.1063/1.1723621>.
- (103) Huggins, M. L. Solutions of Long Chain Compounds. *J. Chem. Phys.* **1941**, *440*, 9–10. <https://doi.org/10.1063/1.1750930>.
- (104) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617. <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
- (105) Helfand, E. Theory of Inhomogeneous Polymers : Fundamentals of the Gaussian Randomwalk Model Theory of Inhomogeneous Polymers : Fundamentals of the Gaussian Random-Walk Model. *J. Chem. Phys.* **1974**, *62* (3), 999–1005. <https://doi.org/10.1063/1.430517>.
- (106) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block Copolymer Theory. III. Statistical. *Macromolecules* **1975**, *8* (4), 552–556. <https://doi.org/10.1021/ma60046a032>.

- (107) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation. *Macromolecules* **1976**, *9* (December). <https://doi.org/10.1021/ma60054a001>.
- (108) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains. *Macromolecules* **1978**, *11* (5), 960–966. <https://doi.org/10.1021/ma60065a023>.
- (109) Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block Copolymer Theory. 6. Cylindrical Domains. *Macromolecules* **1980**, *13* (4), 995–998. <https://doi.org/10.1021/ma60076a045>.
- (110) Semenov, A. N. Contribution to the Theory of Microphase Layering in Block-Copolymer Melts. *sov. Phys. JETP* **1985**, *1256* (November 1984), 733–742.
- (111) A. N. Semenov. Theory of Block-Copolymer Interfaces in the Strong Segregation Limit. *Macromolecules* **1993**, *26*, 6617–6621. <https://doi.org/10.1021/ma00076a047>.
- (112) Watsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma951138i>.
- (113) Gehlsen, M. D.; Almdal, K.; Bates, F. S. Order-Disorder Transition: Diblock Triblock Copolymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 939–943. <https://doi.org/10.1021/ma00028a066>.
- (114) Spontak, R. J.; Smith, S. D. Perfectly-Alternating Linear (AB)_n Multiblock Copolymers: Effect of Molecular Design on Morphology and Properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2001**, *39* (9), 947–955. <https://doi.org/10.1002/polb.1070>.
- (115) Rasmussen, K. O.; Kober, E. M.; Lookman, T.; Saxena, A. Morphology and Bridging Properties of (AB)_n Multiblock Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *41* (1), 104–111. <https://doi.org/10.1002/polb.10351>.
- (116) Smith, S. D.; Spontak, R. J.; Satkowski, M. M.; Ashraf, A.; Heape, A. K.; Lin, J. S. Microphase-Separated Poly(Styrene-*b*-Isoprene) _n Multiblock Copolymers with Constant Block Lengths. *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35* (21), 4521–4537. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90798-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90798-6).
- (117) Zielinski, J. M.; Spontak, R. J. Confined Single-Chain Model of Microphase-Separated Multiblock Copolymers. 1. (AB)_n Copolymers. *Macromolecules* **1992**, *25*, 653–662. <https://doi.org/10.1021/ma00028a026>.
- (118) Ahn, S.; Kim, J. K.; Zhao, B.; Duan, C.; Li, W. Morphology Transitions of Linear A₁B₁A₂B₂ Tetrablock Copolymers at Symmetric Overall Volume Fraction. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4415–4421. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00567>.
- (119) Wu, L.; Cochran, E. W.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. Consequences of Block Number on the Order-Disorder Transition and Viscoelastic Properties of Linear (AB)_n Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (9), 3360–3368. <https://doi.org/10.1021/ma035583m>.
- (120) Zhang, J.; Deubler, R.; Hartlieb, M.; Martin, L.; Tanaka, J.; Patyukova, E.; Topham, P. D.; Schacher, F. H.; Perrier, S. Evolution of Microphase Separation with Variations of Segments of Sequence-Controlled Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 7380–7387. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01831>.

Chapitre 1 : Bibliographie

- (121) Muller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L.; Jakob, T.; Schmalz, H.; Abetz, V. Homogeneous Nucleation and Fractionated Crystallization in Block. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3048–3058. <https://doi.org/10.1021/ma012026w>.
- (122) Chen, H.; Hsiao, S.; Lin, T.; Yamauchi, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. Microdomain-Tailored Crystallization Kinetics of Block Copolymers. *Macromolecules* **2001**, *34* (4), 671–674. <https://doi.org/10.1021/ma001485e>.
- (123) L.Zhu; S.Z.D.Cheng; B.H.Calhoun; Q.Gea; R.P.Quirk; E.L.Thomas; B.S.Hsiao; F.Yeh; B.Lotz. Phase Structures and Morphologies Determined by Self-Organization, Vitrification, and Crystallization: Confined Crystallization in an Ordered Lamellar Phase of PEO-b-PS Diblock Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (13), 5829–5839. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00902-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00902-2).
- (124) Vasilev, C.; Reiter, G.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Crystallization of Block Copolymers in Restricted Cylindrical Geometries. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 330–340. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.040>.
- (125) Loo, Y.; Register, R. A.; Ryan, A. J. Modes of Crystallization in Block Copolymer Microdomains : Breakout , Templated , and Confined. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2365–2374. <https://doi.org/10.1021/ma011824j>.
- (126) Li, X.; Loo, W. S.; Jiang, X.; Wang, X.; Galluzzo, M. D.; Mongcopa, K. I.; Wang, A. A.; Balsara, N. P.; Garetz, B. A. Confined versus Unconfined Crystallization in Block Copolymer/Salt Mixtures Studied by Depolarized Light Scattering. *Macromolecules* **2019**, *52*, 982–991. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02142>.
- (127) Zhang, P.; Huang, H.; Yan, D.; He, T. In Situ Study of the Breakout Crystallization in the Poly(Butadiene)-Block-Poly(ϵ -Caprolactone) Thin Film. **2012**. <https://doi.org/10.1021/la300439h>.
- (128) Hsu, J. Y.; Hsieh, I. F.; Nandan, B.; Chiu, F. C.; Chen, J. H.; Jeng, U. S.; Chen, H. L. Crystallization Kinetics and Crystallization-Induced Morphological Formation in the Blends of Poly(ϵ -Caprolactone)-Block-Polybutadiene and Polybutadiene Homopolymer. *Macromolecules* **2007**, *40* (14), 5014–5022. <https://doi.org/10.1021/ma070369+>.
- (129) Hobbs, J. K.; Register, R. A. Imaging Block Copolymer Crystallization in Real Time with the Atomic Force Microscope. *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 703–710. <https://doi.org/10.1021/ma0514020>.
- (130) Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L. Nucleation and Crystallization in Diblock and Triblock Copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190* (1), 1–63. https://doi.org/10.1007/12_001.
- (131) Król, P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (6), 915–1015. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.11.001>.
- (132) Gibson, P. E.; Van Bogart, J. W. C.; Cooper, S. L. Small-angle X-ray Scattering Studies of

- Thermally-induced Morphological Changes in Segmented Polyurethane Elastomers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1986**, 24 (4), 885–907. <https://doi.org/10.1002/polb.1986.090240414>.
- (133) Chang, C.-C.; Chen, K.-S.; Yu, T. L.; Chen, Y.-S.; Tsai, C.-L.; Tseng, Y.-H. Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes. *Polymer Journal*. 2005, pp 1205–1210. <https://doi.org/10.1295/polymj.31.1205>.
- (134) Corcuera, M. A.; Rueda, L.; D’Arlas, B. F.; Arbelaz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; Eceiza, A. Microstructure and Properties of Polyurethanes Derived from Castor Oil. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 2175–2184. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.001>.
- (135) Camberlin, Y.; Pascault, J. P. Phase Segregation Kinetics in Segmented Linear Polyurethanes: Relations Between Equilibrium Time and Chain Mobility and Between Equilibrium Degree of Segregation and Interaction Parameter. *J. Polym. Sci. Part A-2, Polym. Phys.* **1984**, 22 (10), 1835–1844. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.180221011>.
- (136) Kim, J. K.; Lee, H. H.; Gu, Q.-J.; Chang, T.; Jeong, Y. H. Determination of Order–Order and Order–Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology. *Macromolecules* **1998**, 31 (12), 4045–4048. <https://doi.org/10.1021/ma971879e>.

CHAPITRE 2 : Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples à base de dimères d'acides gras et des pré-polymères rigides de type polyamide 11

INTRODUCTION.....	75
I. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyester.....	76
I.1. Synthèses des pré-polymères polyesters souples	76
I.2. Caractérisation des pré-polymères polyester	77
Conclusions.....	82
III. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyamide	83
III.1. Synthèse des pré-polymères souples polyamide	83
III.2. Caractérisation des pré-polymères souples polyamide	84
Conclusions.....	89
V. Synthèse et caractérisations des pré-polymères rigides polyamide-11	90
V.1. Synthèse des pré-polymères rigides polyamide	90
V.2. Caractérisation des pré-polymères PA-11.....	91
Conclusions.....	96
Conclusion sur la synthèse des pré-polymères	96
VI. Partie expérimentale.....	97
VII. Références	99
Annexes	101
Annexe 1 : RMN.....	101
Annexe 2 : fiche renseignement CRODA™ des <i>Pripol</i> ®.....	113

INTRODUCTION

Parmi toutes les bio-ressources évoquées précédemment, l'utilisation de dimères d'acides gras tels que les *Pripol*® 2033 diol, 1009 diacide et la *Priamine*® 1075 diamine, comme précurseurs de la phase souple des TPEs est une solution de choix en regard des objectifs d'Arkema. Il y a plusieurs raisons à cela. En effet, c'est la même méthode de polymérisation (polycondensation) qui permet d'accéder aux deux familles visées, à savoir les polyesters ou les polyamides souples d'une part et le PA-11 d'autre part. Ceci permet d'utiliser les mêmes procédés industriels déjà mis en place dans les centres de recherches et usines d'ARKEMA. De plus, ces dimères sont synthétisés à partir de l'acide oléique et linoléique qui sont très accessibles et issus de plantes largement cultivées, ce qui permet de les obtenir à un coût relativement bas. Enfin, ces derniers possèdent une stabilité thermique élevée ($\approx 350^\circ\text{C}$), autorisant des températures de réaction élevées. Des polyesters de basse T_g réalisés par polycondensation entre les *Pripol*® 1009 ou 2033 avec un diol, ou diacide aliphatique, respectivement, ont été décrits dans la littérature.^{1,2,3} De surcroît, l'association des deux types de *Pripol*® 1009 (di-COOH) et 2033 (di-OH) pourrait mener à des blocs souples de T_g encore plus basse et une structure totalement amorphe, contrairement au PTMG qui est semi-cristallin. S'agissant de la phase rigide, le PA-11 représente l'élément de base proposé par Arkema. Il constitue d'ores et déjà la partie rigide d'une des gammes de *Pebax*®. Ses propriétés sont très proches de celle du PA-12, utilisé pour les gammes de dureté les plus faibles. C'est donc la solution bio-sourcée idéale pour la phase rigide.

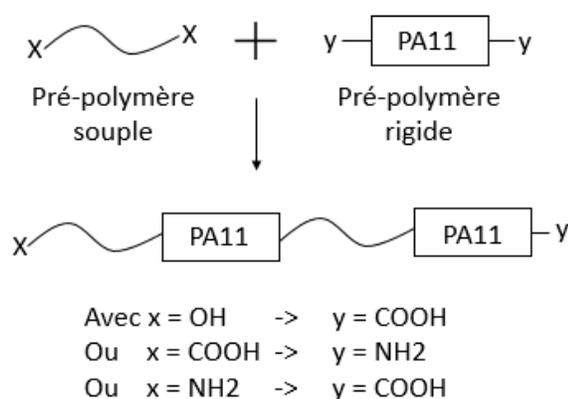


Figure 2-43: Stratégie de synthèse des TPE multi-blocs biosourcés de type PEBA

Chapitre 2

Dans ce chapitre, tous les pré-polymères nécessaires pour la réalisation des TPEs visés sont décrits. D'une part, les pré-polymères souples issus de dimères de type *Pripol*® et, d'autre part, les pré-polymères rigides PA-11. La stratégie employée tout le long de la thèse est représentée Figure 2-43. Il s'agit donc de créer en premier lieu des pré-polymères α,ω -di-téléchéliques de taille et de fonctionnalité contrôlées puis de réaliser l'extension de chaîne par polycondensation en masse et ainsi produire les copolymères multi-blocs visés.

I. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyester

I.1. Synthèses des pré-polymères polyesters souples

Dans cette partie, la synthèse de l'ensemble des pré-polymères souples polyester est décrite. Ils seront notés HO-PEs-OH s'ils sont dihydroxy-téléchéliques et HOOC-PEs-COOH s'ils sont dicarboxy-téléchéliques. Les pré-polymères sont synthétisés par polycondensation des dimères *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol comme représenté Figure 2-44. Ces grades de la gamme *Pripol* produits par CRODA™ sont les mieux définis mais contiennent une fraction de composés monofonctionnels (<1%) voire trifonctionnels (<1%). La réaction de polycondensation est réalisée à 240°C. C'est la stabilité thermique des deux monomères mis en jeu qui permet l'emploi d'une telle température de réaction. L'eau formée dans le milieu est éliminée sous vide dynamique afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation du polyester. L'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) a été choisi comme catalyseur pour cette réaction. Les catalyseurs au titane sont massivement employés pour la synthèse de polyesters et notamment des polyesters d'acides gras⁴⁻⁶. Une étude préliminaire réalisée au laboratoire a permis de justifier non seulement son utilisation mais aussi la quantité employée (0,1% en masse). Une étude cinétique a permis de connaître le temps nécessaire pour convertir l'ensemble des fonctions déficitaires i.e. hydroxyle pour un HOOC-PEs-COOH et inversement. Il est possible d'accéder à plusieurs tailles de pré-polymères en variant le rapport $r = \frac{n_{\text{COOH}}}{n_{\text{OH}}} < 1$ pour les HO-PEs-OH et $r = \frac{n_{\text{OH}}}{n_{\text{COOH}}} < 1$ pour les HOOC-PEs-COOH. Dans cette étude, trois gammes de masse molaire ont été visées, i.e. 2000, 5000 et 10000 g/mol. Ces masses molaires n'ont pas été choisies arbitrairement. La plus faible masse molaire visée de 2000 g/mol correspond à la taille du pré-polymère PTMG utilisé pour le grade le plus souple de la gamme de *Pebax*® appelé 2533, associée au PA-12. Ce grade *Pebax* 2533® (77%PTMG et 23%PA-12) nous servira de référence dans cette étude. Le choix des deux autres tailles (masses

molaires) des blocs souples, vise à comprendre l'effet de la taille des blocs sur la morphologie et les propriétés mécaniques des TPEs formés. La plus grande affinité supposée entre les blocs polyester et le PA-11 en comparaison du couple polyéther (PTMG) et PA-12 du Pebax devrait permettre une meilleure homogénéisation du système lors de l'étape d'extension de chaîne (synthèse du copolymère multi-blocs). En effet il est important d'indiquer ici que la synthèse entre un pré-polymère PA-11 de 600 g/mol et un pré-polymère PTMG de masse molaire supérieure à 2000 g/mol engendre des masses molaires trop faibles en raison de la très forte incompatibilité entre les deux réactifs. De ce fait, les propriétés attendues sont absentes limitant l'élaboration de *Pebax*® avec une proportion de phase souple plus importante.

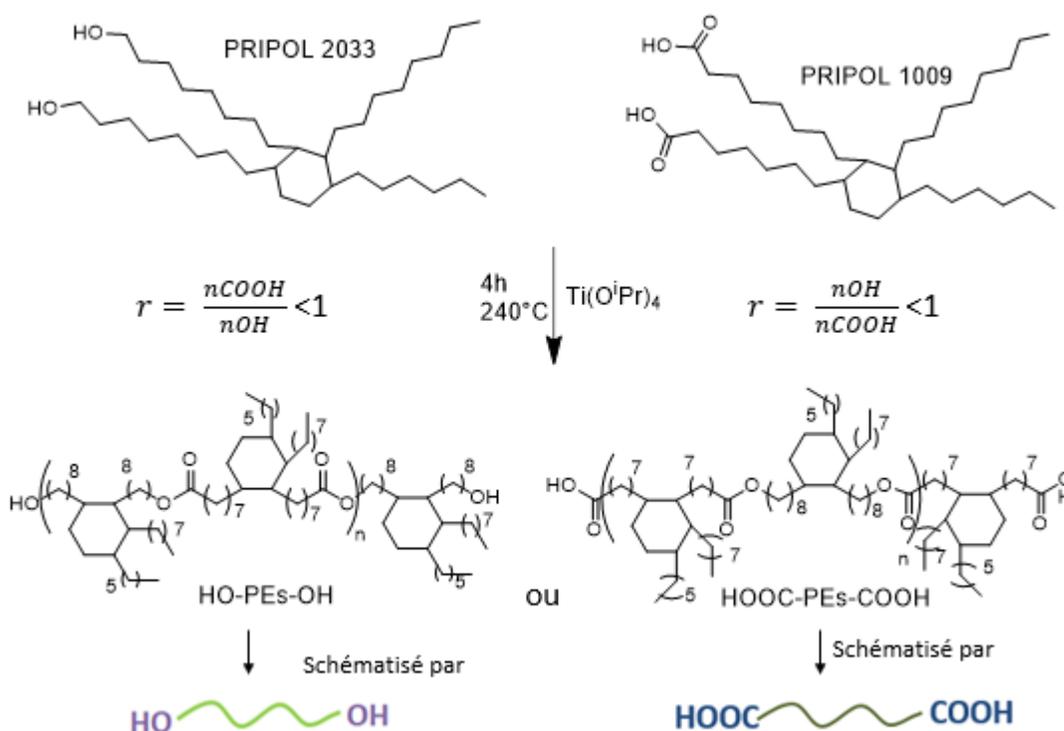


Figure 2-44: Schéma de synthèse des pré-polymères polyester

I.2. Caractérisation des pré-polymères polyester

Les pré-polymères HO-PEs-OH et HOOC-PEs-COOH ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire (RMN), chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Avant de discuter des résultats de ces caractérisations, il est important de spécifier que des liquides visqueux à très visqueux sont obtenus selon la taille du pré-

Chapitre 2

polymère. Tous les pré-polymères présentent une coloration jaune attribuée aux traces de catalyseur, comme rapporté dans la littérature^{7,8}. Les caractéristiques des pré-polymères formés sont indiquées dans le Tableau 2-1.

Entrée	r	M_n [OH/COOH] ^b		M_n SEC	M_w SEC	M_z / M_w ^c	\bar{D}	T_g (°C) ^d
		RMN (g/mol) ^a	RMN (meq/g) ^b					
HO-PEs-OH 2000	0,6	2000	1,00	5830	9500	1,58	1,6	-52
HO-PEs-OH 5000	0,8	4950	0,40	6500	18000	1,94	2,8	-51
HO-PEs-OH 10000	0,9	10650	0,19	20000	43000	1,78	2,1	-52
HOOC-PEs-COOH 2000	0,6	1970	1,01	4000	6800	1,9	2,3	-50
HOOC-PEs-COOH 5000	0,8	4650	0,43	7600	16700	1,78	2,7	-50
HOOC-PEs-COOH 10000	0,9	10000	0,20	12450	37000	2	2,9	-50

^a RMN ¹H dans CDCl₃ (1024 scans), ^b Extrémités de chaînes déterminées (OH ou COOH) par RMN, ^c SEC dans THF – calibrage polystyrène, ^d DSC (20°C/min)

Tableau 2-1: Résultats des caractérisations des pré-polymères polyester souples

Comme il peut être noté, les valeurs de M_n mesurées par RMN –en faisant l’hypothèse que toutes les chaînes possèdent des fonctions alcool pour les HO-PEs-OH et acide pour les HOOC-PEs-COOH à leurs extrémités–, sont en excellent accord avec les masses molaires visées. En revanche, les valeurs de M_n obtenues par SEC sont toujours supérieures aux valeurs théoriques. Le calibrage polystyrène peut expliquer cet écart dans la mesure où le volume hydrodynamique de ces polyesters est différent de celui du polystyrène. Néanmoins en accord avec des observations réalisées au sein du centre de recherche Arkema (Cerdato), une bonne corrélation est observée entre la croissance des valeurs de M_w mesurée par SEC -même si très supérieures aux valeurs attendues- et les valeurs de M_n déterminées par RMN. Enfin, la valeur de T_g de ces polyesters reste constante dans cette gamme de masse. A noter que seul le dosage chimique des fins de chaînes acides carboxyliques du pré-polymère HOOC-PEs-COOH 2000 a pu être réalisé. En effet c’est le seul pré-polymère qui est soluble dans l’alcool benzylique à

70°C (température maximale acceptée par l'électrode de mesure du titreur). Un résultat proche de celui obtenu par RMN (1,01 meq/g) est obtenu par titrage (0,96 meq/g). C'est aussi pour des problèmes de solubilité que le titrage chimique des fins de chaînes alcool n'a pas pu être réalisé. La formation de ramifications dans les chaînes peut expliquer une difficulté de solubilisation et serait aussi en accord, non seulement avec les valeurs élevées de dispersité, mais aussi avec les valeurs élevées de M_w . De plus, les valeurs de M_z/M_w indiquent également des inhomogénéités de structure. En effet, par expérience au Cerdato (centre de recherche Arkema à Serquigny), lorsque cette valeur est supérieure à 1,7, ceci indique que la structure peut être ramifiée. La valeur théorique est de 1,5, mais en pratique, elle se situe entre 1,5 et 1,7. Ici, à l'exception du HO-PEs-OH 2000 g/mol, les valeurs sont toutes supérieures à 1,7. Ceci pourrait avoir des effets sur la synthèse et la structure des copolymères qui seront synthétisés à partir de ces pré-polymères.

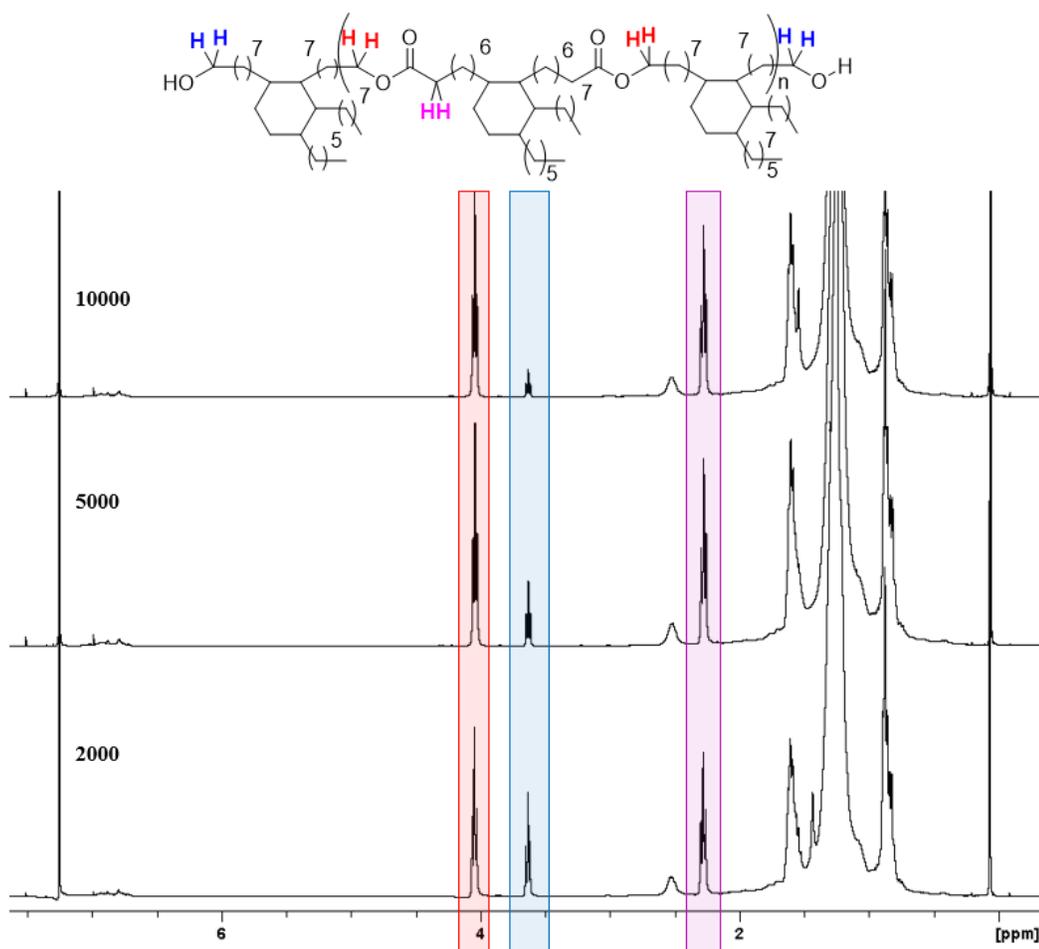


Figure 2-45 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 des HO-PEs-OH

Chapitre 2

Les spectres RMN des différents polyesters synthés sont rassemblés Figure 2-45 et Figure 2-46. S'agissant des pré-polymères HO-PEs-OH : la décroissance du signal des protons en α des hydroxyles terminaux à 3,6 ppm est logiquement observée lorsque M_n augmente. De même, le signal des protons en α du carbonyle acide des *Pripol*® 1009 à 2,4 ppm n'est plus observé. Les signaux des protons en α des alcools du *Pripol*® 2033 sont confondus avec les signaux en α des alcools terminaux de la chaîne du pré-polymère. Enfin, un signal résiduel à 2,5 ppm caractéristique des *Pripol*® et non attribué est observé en accord avec la littérature⁹. Ce signal n'est pas modifié par la réaction d'estérification et n'a aucune incidence sur la fonctionnalité des pré-polymères.

Concernant les HOOC-PEs-COOH : la décroissance du signal des protons en α des carboxyles terminaux à 3,6 ppm est logiquement observée lorsque M_n augmente. De même, le signal des protons en α de l'hydroxyle des *Pripol*® 2033 à 2,4 ppm n'est plus observé. Les signaux des protons en α des acides du *Pripol*® 1009 sont confondus avec les signaux en α des acides terminaux de la chaîne du pré-polymère. Le signal résiduel à 2,5 ppm caractéristique des *Pripol*® et non attribué est toujours observé.

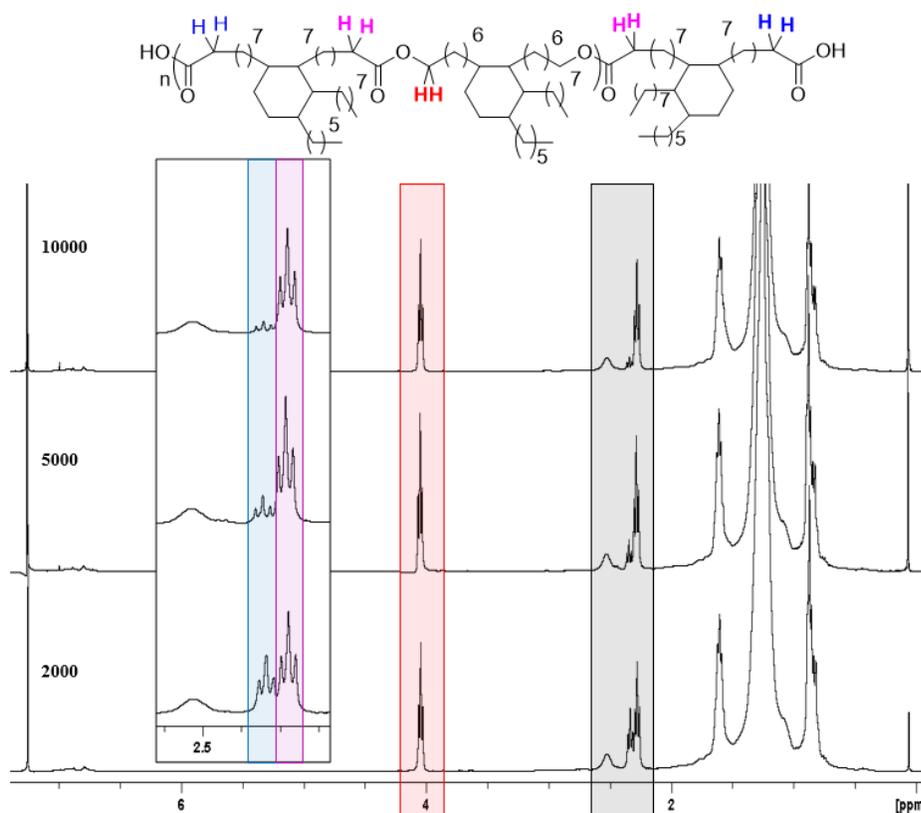


Figure 2-46 : Spectres RMN ^1H dans CDCl_3 des HOOC-PEs-COOH

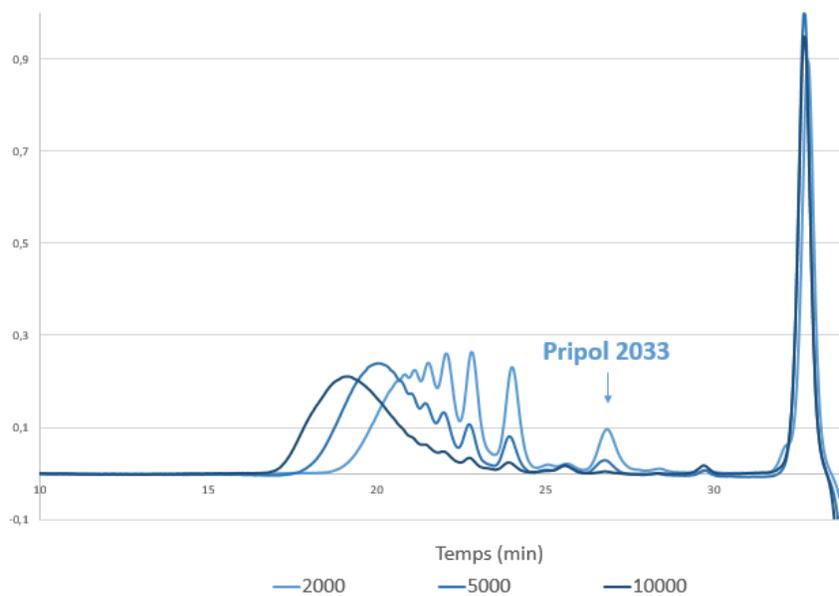


Figure 2-47 : SEC dans le THF des HO-PEs-OH

Les chromatogrammes SEC dans le THF des HO-PEs-OH et HOOC-PEs-COOH sont représentés respectivement Figure 2-47 et Figure 2-48. Comme attendu, ces chromatogrammes font apparaître une distribution de chaînes caractéristique d'une polycondensation dont la taille moyenne dépend de r . Le signal ayant pour temps de rétention 27min dans la Figure 2-47 correspond au monomère *Pripol*® 2033 diol (SEC des *Pripol*® 1009 et 2033 en annexe). De façon logique, une quantité moins importante de monomère résiduel est observée lorsqu'une masse molaire plus importante est visée.

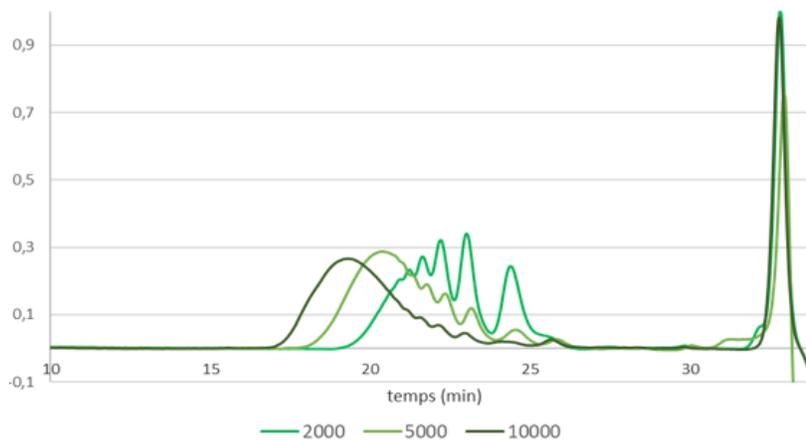


Figure 2-48 : SEC dans le THF des HOOC-PEs-COOH

Conclusions

Pour conclure sur la synthèse des pré-polymères polyester souples, il faut retenir les points essentiels. Les pré-polymères possèdent une T_g assez faible proche de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais néanmoins supérieure au PTMG ($-86\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'association des deux *Pripol*® n'a pas permis d'atteindre des T_g plus basses. Cependant ils sont amorphes par rapport au PTMG. Il sera intéressant de constater les différences de propriétés que cela induit. Malgré des écarts avec les valeurs obtenues en SEC et une dispersité parfois haute, les masses molaires des pré-polymères obtenus mesurées en RMN sont très proches des masses molaires visées. Même si c'est la seule technique, celle-ci donne accès, avec une certaine précision, à la concentration des fonctions aux extrémités de chaîne. Cette information est majeure. En effet une connaissance la plus précise possible de cette valeur permettra d'ajouter de façon stœchiométrique le pré-polymère PA-11, afin d'obtenir des copolymères multi-blocs de masse molaire la plus importante possible. Deux familles de copolymères multi-blocs seront alors créées qui seront notées de la manière suivante : La première famille HO-PEs-O-OC-PA11-COOH à partir du pré-polymère polyester HO-PEs-OH, la deuxième famille HOOC-PEs-CO-HN-PA11-NH₂. Ces deux familles sont des poly(ester-b-amide), et seront notés PEsBA. A noter que les 6 pré-polymères présentés ici ont été synthétisés plusieurs fois au fur et à mesure des besoins. Tous les résultats sont regroupés en annexe (Annexe 1). Les résultats des autres pré-polymères sont similaires ce qui induit une bonne répétabilité des polymérisations réalisées.

II. Synthèse et caractérisation des pré-polymères souples polyamide

II.1. Synthèse des pré-polymères souples polyamide

La synthèse de cette gamme de pré-polymères est effectuée dans le but de réaliser des copolyamides à blocs. Le but est d'exacerber les effets d'une affinité croissante avec le PA-11 vis à vis des blocs souples, polyéthers, polyesters à polyamides. Ainsi il sera possible de déterminer si une ségrégation de phase est tout de même obtenue malgré cette importante affinité. Il sera également intéressant de noter les différences de comportement observées par rapport à l'utilisation des autres blocs souples (polyéthers des gammes Pebax®, et polyesters des PEsBA). Par ailleurs très peu de recherches ont été menées sur ce genre de blocs souples.

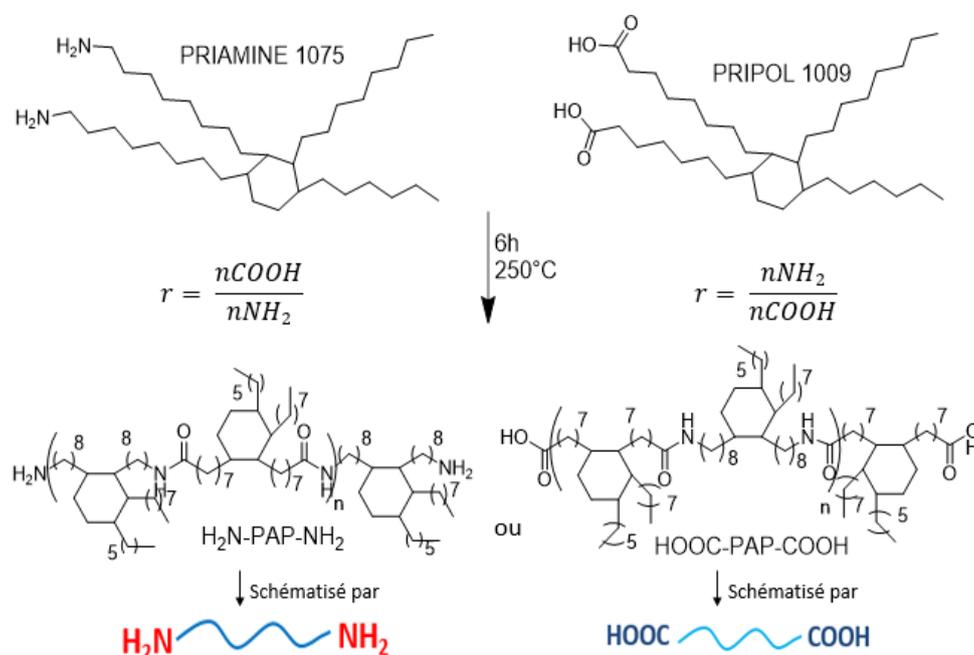


Figure 2-49: Schéma de synthèse des polyamides H₂N-PAP-NH₂ et HOOC-PAP-COOH

Les blocs souples H₂N-PAP-NH₂ et HOOC-PAP-COOH sont synthétisés par polycondensation du Pripol® 1009 diacide et la Priamine® 1075 diamine comme représenté Figure 2-49. La Priamine 1075® est la plus 'pure' des priamines disponible chez CRODA™. En revanche, comme pour les autres dimères gras, cette Priamine contient des composés monofonctionnels (<1%) et trifonctionnels (<1%) (fiche technique en annexe). La synthèse de ces pré-polymères est réalisée à 250°C, sous vide dynamique afin d'éliminer les molécules d'eau créées lors de la réaction. Il n'est pas nécessaire d'utiliser un catalyseur contrairement à la réaction de polyestérification. En effet l'énergie d'activation est moins importante dans ce cas, la

Chapitre 2

nucléophilie de l'amine étant supérieure à celle de l'alcool. Le temps nécessaire à la conversion de toutes les fins de chaînes introduites en minorité est d'une durée moyenne de 6h. Il est possible d'accéder à plusieurs tailles de blocs en variant le rapport $r = \frac{n_{COOH}}{n_{NH_2}} < 1$ pour un pré-polymère polyamide souple diaminotélchélique. En variant le rapport $r = \frac{n_{NH_2}}{n_{COOH}} < 1$, différentes tailles de pré-polymères polyamide dicarboxytélchéliques peuvent être obtenus. Dans cette étude, trois gammes de masse molaire ont été visées, i.e. 2000, 5000 et 10000 g/mol, afin de réaliser des études comparables à celle des PEsBA.

II.2. Caractérisation des pré-polymères souples polyamide

Ces pré-polymères HOOC-PAP-COOH et H₂N-PAP-NH₂ ont été caractérisés par RMN, SEC, DSC et dosage chimique des bouts de chaînes. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2-2. A l'œil nu, les pré-polymères obtenus sont un peu jaunâtres. Cette couleur est donnée par la *Priamine*® 1075. De plus, ce sont des liquides très visqueux voire des solides pour les masses molaires élevées de 10000 g/mol. Néanmoins, ils ne sont pas semi-cristallins.

Entrées	r	M _n	[FDC] ^e	[FDC] ^e	M _n	M _w	M _z /M _w ^d	Đ	T _g (°C) ^e
		RMN	RMN	tit.	SEC	SEC			
		(g/mol) ^a	(meq/g) ^b	(meq/g) ^c	(g/mol) ^d	(g/mol) ^d			
H₂N-PAP-NH₂ 2000	0,6	1870	1,07	0,81	4971	8400	1,54	1,7	-40
H₂N-PAP-NH₂ 5000	0,8	5080	0,39	0,29	11690	26000	1,75	2,3	-25
H₂N-PAP-NH₂ 10000	0,9	10660	0,19	0,17	16760	46000	1,59	2,5	-23
HOOC-PAP-COOH 2000	0,6	1730	1,15	1,12	3800	6000	1,57	1,8	-30
HOOC-PAP-COOH 5000	0,8	3750	0,53	0,41	7000	14000	1,68	2,3	-25
HOOC-PAP-COOH 10000	0,9	8418	0,24	0,24	12600	29000	1,57	1,6	-21

^a RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1 v,v) (1024 scans), ^b par RMN, ^c par titrage, ^d SEC dans THF – calibrage polystyrène, ^e DSC (20°C/min), ^e quantité fin de chaîne

Tableau 2-2: Caractéristiques des pré-polymères polyamide

Comme on peut l'observer dans le Tableau 2-2, les valeurs de M_n mesurées par RMN – en faisant l'hypothèse que toutes les chaînes sont difonctionnelles – s'avèrent proches des masses molaires visées.

A l'instar des pré-polymères polyester, l'hypothèse est faite de la seule formation de pré-polymères difonctionnels. Les valeurs de M_n obtenues par SEC sont toujours supérieures aux valeurs théoriques et le taux de fonctions amine ou acide terminales par dosage chimique est inférieur à celui obtenu par RMN. Contrairement aux pré-polymères polyester, ces pré-polymères possèdent des valeurs de M_z/M_w comprises entre 1,5 et 1,7 en accord avec une structure linéaire. Il est alors possible de s'interroger sur l'impact du *Pripol*® 2033, qui n'est pas présent dans ces pré-polymères polyamide. Celui-ci pourrait être à l'origine des valeurs élevées de M_w , dispersités et M_z/M_w . A noter que les H_2N -PAP- NH_2 , ne sont pas solubles dans le THF seul. Un sel de lithium ($LiTf_2N$) est ajouté dans le THF pour supprimer l'effet des liaisons hydrogène et permettre leur solubilisation. Enfin, la valeur de T_g de ces polyamides augmente logiquement avec la masse molaire. Les valeurs obtenues sont relativement basses pour des polyamides, notamment pour les faibles masses molaires (2000 g/mol).¹⁰ La nature des fins de chaîne semble avoir une influence sur la T_g , surtout lorsque le bloc est petit. Cette influence décroît lorsque la masse molaire du pré-polymère augmente.

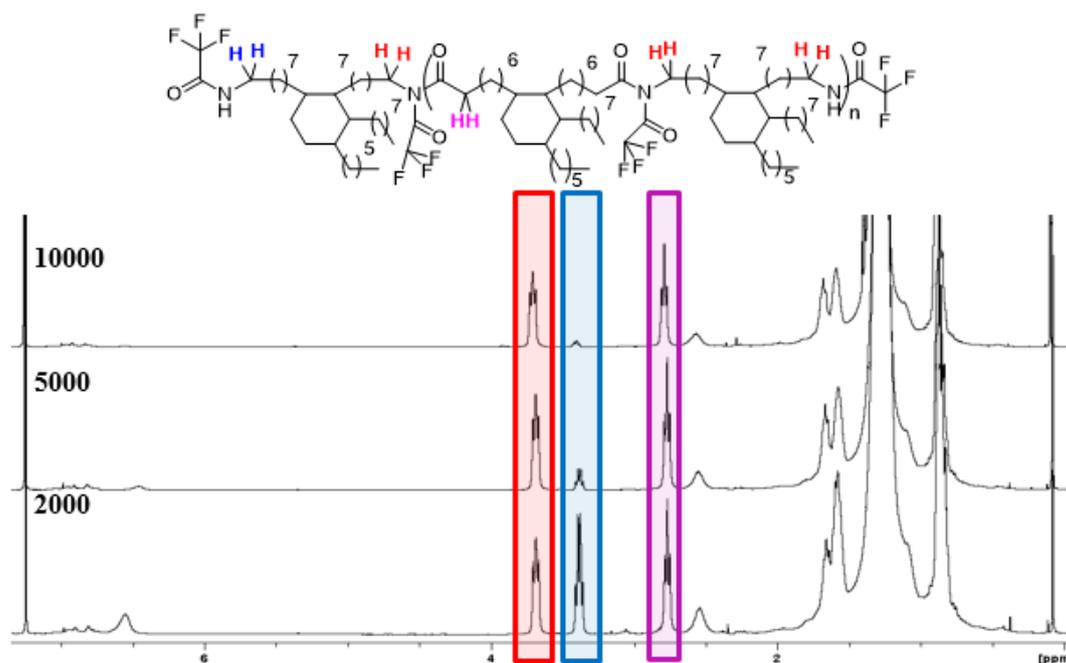


Figure 2-50: RMN 1H dans $CDCl_3/TFA$ (4/1) des H_2N -PAP- NH_2

Chapitre 2

Les polyamides sont dérivatisés par l'anhydride trifluoroacétique pour permettre une meilleure détection du signal à 3,4 ppm correspondant aux protons en α de la fonction amine. Cette technique est largement utilisée notamment pour l'analyse des TPE *Pebax*®.¹¹ La décroissance de ce signal est logiquement observée lorsque M_n augmente (Figure 2-50). De même, le signal des protons en α du carbonyle du *Pripol*® 1009 à 2,75 ppm n'est plus observé. Les signaux des protons en α des amines de la *Priamine*® 1075 sont confondus avec les signaux en α des amines terminales de la chaîne du pré-polymère.

La décroissance du signal des protons en α des acides terminaux à 2,6 ppm est logiquement observée lorsque M_n augmente (Figure 2-51). Le signal des protons en α de l'amine de la *Priamine*® 1075 à 3,4 ppm n'est plus observé. Les signaux des protons en α des acides du *Pripol*® 1009 sont confondus avec les signaux en α des acides terminaux de la chaîne du pré-polymère. A noter que le signal des acides se retrouve confondu avec le signal résiduel des *Pripol*®. Une déconvolution réalisée sur le logiciel de traitement des RMN Top spin® de ces deux signaux permet d'avoir accès assez précisément à l'intégration des extrémités de chaînes acide.

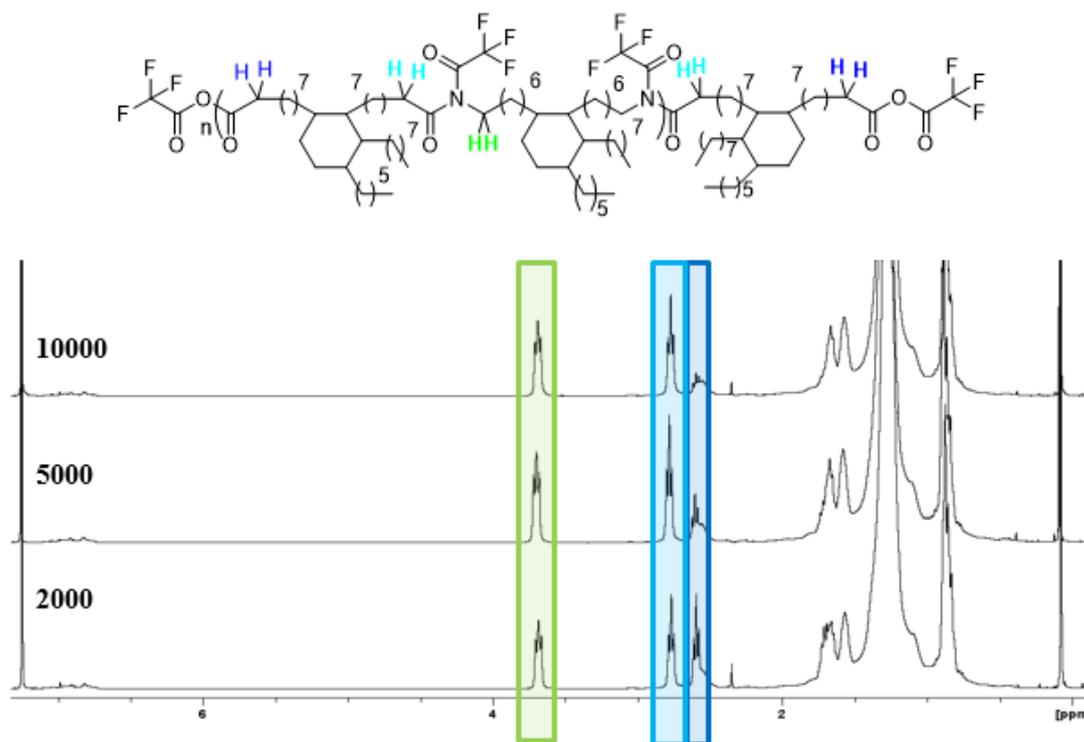


Figure 2-51 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1) des HOOC-PAP-COOH

Les chromatogrammes SEC dans le THF/ LiTf_2N des $\text{H}_2\text{N-PAP-NH}_2$ sont représentés Figure 2-52. Comme attendu, ces chromatogrammes font apparaître une distribution de chaînes

caractéristique d'une polycondensation dont la taille moyenne dépend de r . Le signal ayant pour temps de rétention 10min 30 correspond à la *Priamine*® 1075 (SEC de la priamine en annexe : Annexe 2). Comme il est prévisible, une quantité moins importante de monomère résiduel est détectée lorsque la masse molaire visée du polyamide est importante. Les chromatogrammes SEC dans le THF des HOOC-PAP-COOH sont représentés Figure 2-53 et sont représentatifs d'une réaction de polycondensation pour des valeurs de r variables. En effet les résultats sont similaires aux SEC réalisées sur les pré-polymères polyesters.

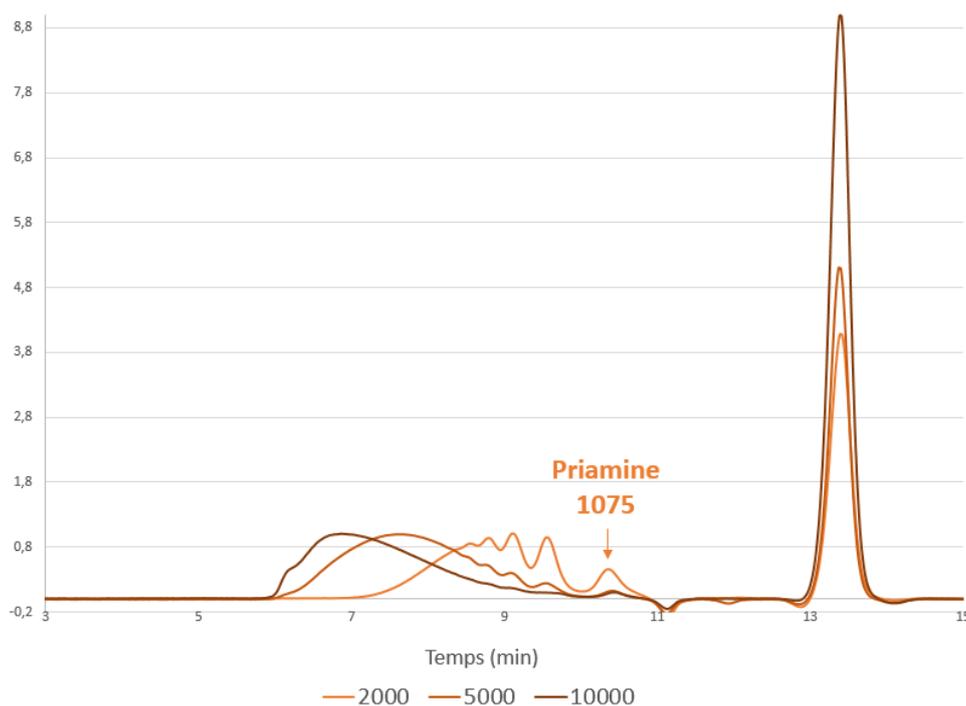


Figure 2-52: SEC dans le THF/LITf₂N des H₂N-PAP-NH₂

Chapitre 2

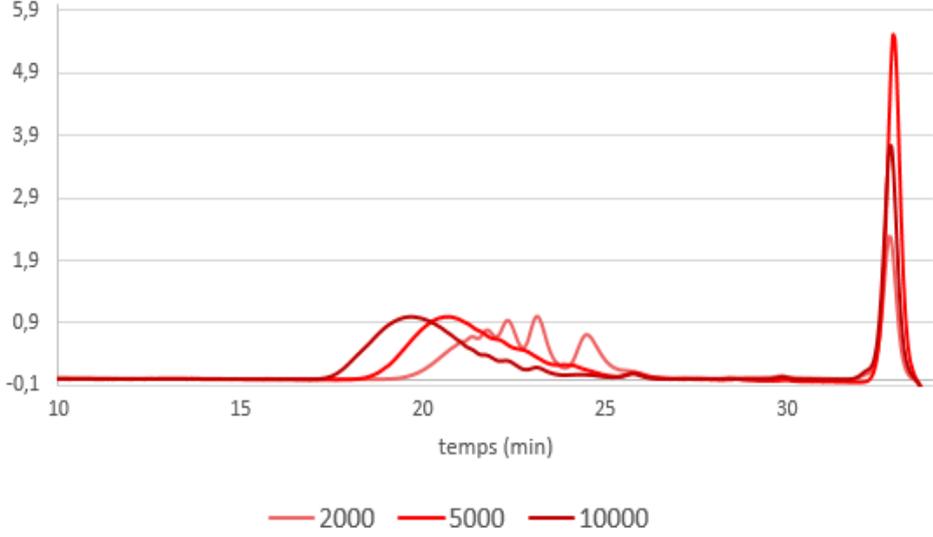


Figure 2-53 : SEC dans le THF des HOOC-PAP-COOH

Conclusions

Pour conclure sur la synthèse des pré-polymères polyamide souples, il faut retenir les points suivants. Les pré-polymères possèdent une assez faible T_g (- 40 °C à -20 °C) pour des polyamides de faibles masses molaires. Lorsque cette dernière augmente, c'est aussi le cas de la T_g . Malgré des écarts avec les valeurs obtenues en SEC, les masses molaires des pré-polymères obtenues mesurées par RMN sont proches des masses molaires visées. Le titrage des fins de chaînes donne des valeurs assez proches des valeurs obtenues en RMN. Etant donné que c'est cette dernière qui est prise comme valeur de référence pour les polyesters, c'est aussi celle-ci qui sera choisie pour les pré-polymères polyamide. A nouveau, une connaissance précise de cette valeur permettra d'ajouter de façon stœchiométrique le pré-polymère PA11 pour atteindre des copolymères multi-blocs de masse molaire la plus élevée possible. A noter que les synthèses de ces pré-polymères ont été réalisées plusieurs fois de manière répétable pour subvenir aux besoins. Deux familles de copolymères multi-blocs seront alors synthétisées qui seront notées de la manière suivante : la première famille $H_2N-PAP-NH-OC-PA11-COOH$ à partir du pré-polymère polyamide $H_2N-PAP-NH_2$, la deuxième famille $HOOC-PAP-CO-HN-PA11-NH_2$. Ces deux familles sont des copolyamides, et seront notés COPA.

III.Synthèse et caractérisations des pré-polymères rigides polyamide-11

III.1. Synthèse des pré-polymères rigides polyamide

Il s'agit dans cette partie de réaliser la synthèse des pré-polymères PA-11 qui seront couplés avec les 4 types de pré-polymères vus au-dessus. Il faut pour cela des PA-11 dicarboxytéléchéliques et diaminotéléchéliques. Afin de les obtenir, l'auto-condensation de l'acide amino-11-undécanoïque sera réalisée en présence de limiteurs de chaînes, l'acide sébacique pour élaborer un PA-11 dicarboxytéléchélique et la 1,10-décanediamine pour préparer un PA-11 diaminotéléchélique (Figure 2-54). A noter que ces limiteurs de chaînes sont également biosourcés.

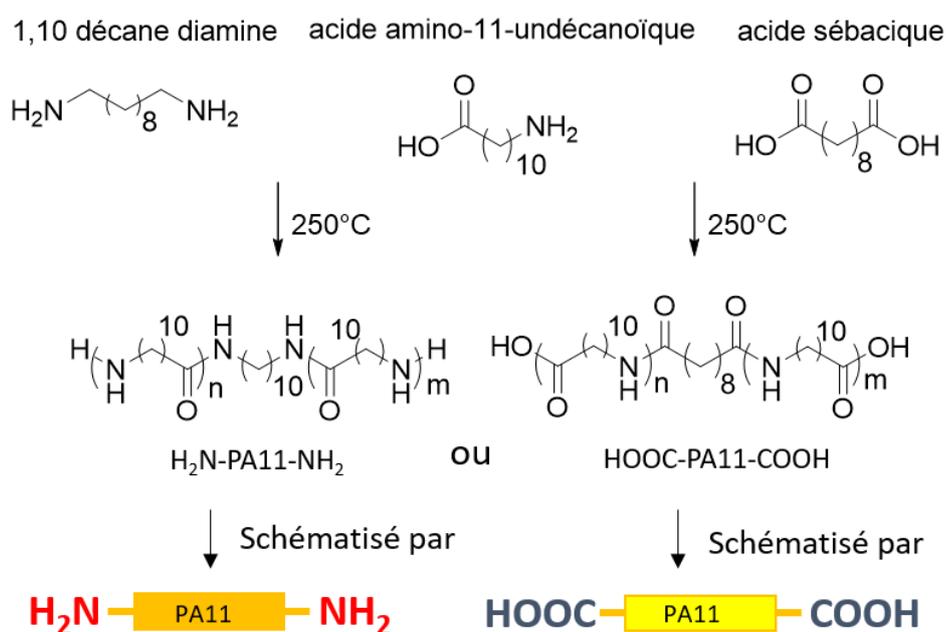


Figure 2-54 : Schéma de synthèse des pré-polymères rigides PA-11

Une quantité préalablement calculée de limiteur de chaîne grâce aux équations de Carothers permet de contrôler la taille des chaînes de PA-11. Cela est possible en ayant connaissance de la masse molaire de l'acide amino-11-undécanoïque (AA11), du limiteur de chaîne (LC), de la masse finale voulue pour connaître la quantité d'eau créée lors de la réaction et de la masse molaire visée pour le pré-polymère rigide. Un rapport $r = n_{\text{LC}}/n_{\text{AA11}}$ est établi afin de comprendre la quantité nécessaire de limiteur de chaîne pour atteindre les masses molaires visées. Dans cette étude, trois gammes de masse molaire ont été visées, i.e. 600, 1500 et 3000 g/mol. Ces

masses molaires correspondent respectivement à un taux en masse constant de phase rigide (23%) lorsqu'ils sont placés à la stœchiométrie avec les différents pré-polymères souples de masse molaire déjà établies soit 2000, 5000 et 10000 g/mol respectivement.

III.2. Caractérisation des pré-polymères PA-11

Tous les pré-polymères ont été caractérisés par titrage chimique, DSC, RMN, et SEC. Les résultats des titrages, RMN et SEC sont rassemblés dans le Tableau 2-3. Dans ce tableau il apparaît que les masses molaires des pré-polymères sont pour la plupart assez proches de celles visées. Des masses molaires plus faibles sont constatées en RMN par rapport à celles obtenues par dosage des fins de chaînes.

Entrées	M _n visée (g/mol)	r	M _n RMN ^a (g/mol)	[FDC] tit. ^b (meq/g)	M _n tit. ^b (meq/g) ^c	M _n SEC ^c (g/mol)	M _w SEC ^c (g/mol)	Đ
H₂N-PA11-NH₂ 600	600	0,37	627	3,12	641	5100	6000	1,2
H₂N-PA11-NH₂ 1500	1500	0,12	1531	1,12	1785	7400	10000	1,4
H₂N-PA11-NH₂ 3000	3000	0,06	2922	0,56	3571	9500	12000	1,3
HOOC-PA11-COOH 600	600	0,46	533	3,44	580	200	300	1,6
HOOC-PA11-COOH 1500	1500	0,14	1250	1,41	1418	600	1500	2,5
HOOC-PA11-COOH 3000	3000	0,07	2040	0,6	3333	2200	5000	2,2

^a RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1 v,v) (1024 scans), ^b par titrage, ^c SEC dans HFIP – calibrage polystyrène

Tableau 2-3 : Caractéristiques des pré-polymères PA-11

Lors de la synthèse d'un PA-11 diaminotélchélique, une faible quantité de 1,10-décane diamine est susceptible de s'évaporer à la température de réaction, phénomène qui peut être à l'origine des masses molaires plus élevées observées. Par expérience, lors d'une synthèse d'un Pebax®, la quantité de fins de chaîne du bloc rigide obtenue par titrage prévaut par rapport à celle mesurée par RMN. C'est donc cette valeur qui sera utilisée pour le calcul de l'ajout stœchiométrique lors de l'étape suivante. Concernant les résultats de chromatographie d'exclusion stérique, les valeurs reflètent une certaine logique dans leur évolution par rapport

Chapitre 2

aux masses molaires visées, cependant ces valeurs sont assez éloignées et les dispersités sont soit trop faibles pour tous les $H_2N-PA11-NH_2$, soit un peu élevé, notamment pour le $HOOC-PA11-COOH$ 1500. Néanmoins le calibrage n'est pas réalisé sur des polyamides, et nous n'avons pas réalisé le calcul du dn/dc pour accéder à la masse molaire vraie car le plus important est la connaissance des quantités de fins de chaînes qu'il est possible d'obtenir plus précisément par le titrage ou l'analyse par RMN.

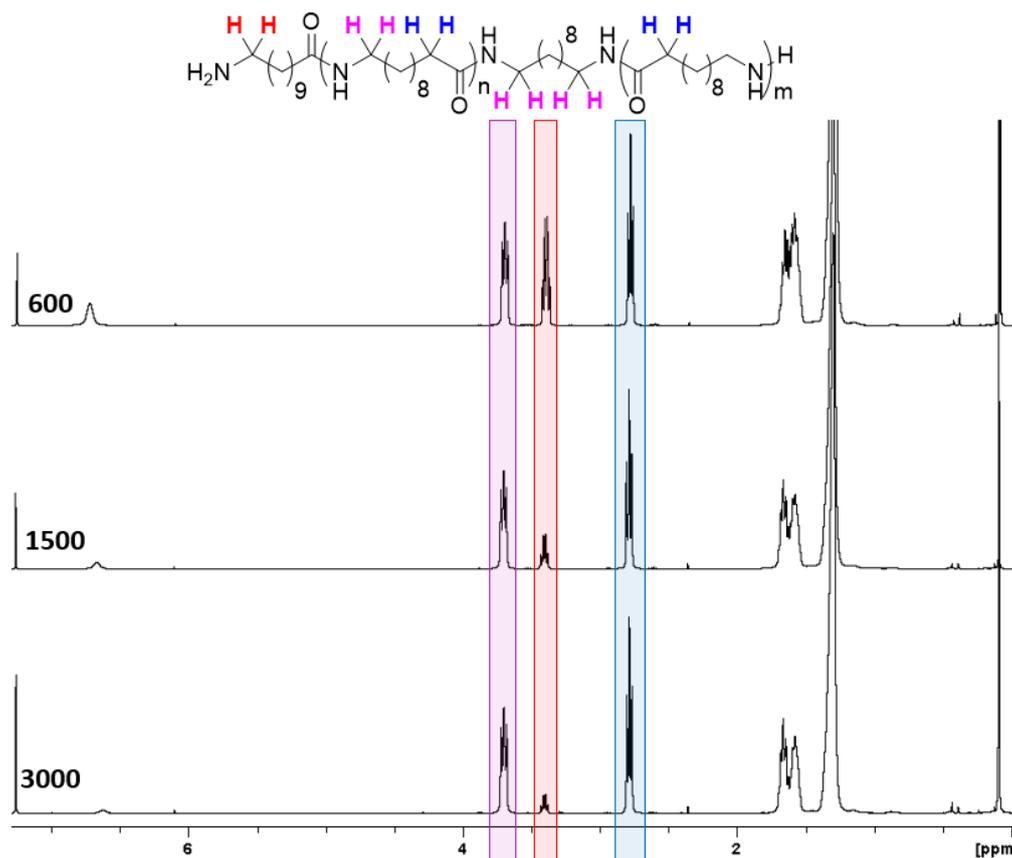


Figure 2-55 : RMN 1H dans $CDCl_3/TFA$ (4/1) des $H_2N-PA11-NH_2$

Les polyamides sont dérivatisés par l'anhydride trifluoroacétique pour permettre leur solubilisation dans le chloroforme et une meilleure détection du signal à 3,4 ppm correspondant aux protons en α de la fonction amine. L'intensité de ce signal est logiquement inversement proportionnelle à la masse molaire visée (Figure 2-55). De même, le signal des protons en α du carbonyle de l'acide sébacique à 2,75 ppm n'est plus observé. De même, l'intensité du signal des protons en α des acides terminaux à 2,6 ppm est logiquement inversement proportionnelle à la valeur de M_n visée (Figure 2-14). Le signal des protons en α de la 1,10-décane diamine à 3,4 ppm n'est également plus observé.

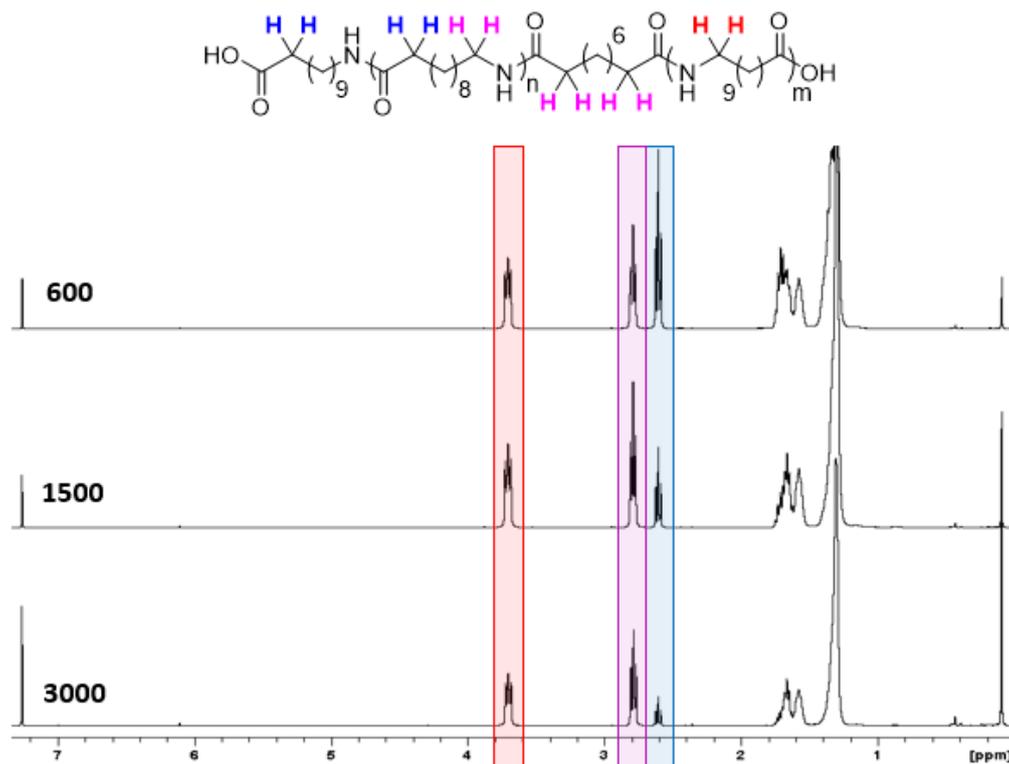


Figure 2-56 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1) des HOOC-PA11-COOH

	Tg (°C)	Tc ₁ (°C)	Tc ₂ (°C)	ΔH_c (J/g)	Tm ₁ (°C)	Tm ₂ (°C)	ΔH_f (J/g)
HOOC-PA11-COOH 600	/	55	71	118	78	117	108
HOOC-PA11-COOH 1500	55	91	129	59	122	161	61
HOOC-PA11-COOH 3000	44	99	149	57	/	182	65
H₂N-PA11-NH₂ 600	4	91	129	113	107	151	117
H₂N-PA11-NH₂ 1500	/	87	147	97	121	178	98
H₂N-PA11-NH₂ 3000	53	104	154	69	176	188	60

Tableau 2-4 : Analyses par DSC des pré-polymères PA11 (2ème chauffe et refroidissement) à 20°C/min

Les DSC des pré-polymères PA-11 sont observables Figure 2-57 et Figure 2-58. Des résultats assez différents sont observés selon la nature des bouts de chaîne (Tableau 2-4). En effet, lorsque le PA-11 est diaminotélchélique, H₂N-PA11-NH₂, celui-ci possède des enthalpies de cristallisation et de fusion ainsi que des températures de fusion et de cristallisation plus élevées que son homologue HOOC-PA11-COOH. Pour les deux types de pré-polymères de faible degré de polymérisation, la cristallisation du PA-11 semble perturbée. En effet, deux phénomènes de cristallisation et de fusion associés sont détectés. Lorsque le degré de polymérisation augmente,

Chapitre 2

une phase cristalline prédomine. Les différents modes de cristallisation des chaînes polyamide ont ainsi été étudiés par diffusion des rayons X (WAXS). A noter que la WAXS a été réalisée à température ambiante directement sur la poudre de polyamide qui a refroidi à température ambiante après la synthèse. La DSC a aussi été réalisée sur cette même poudre.

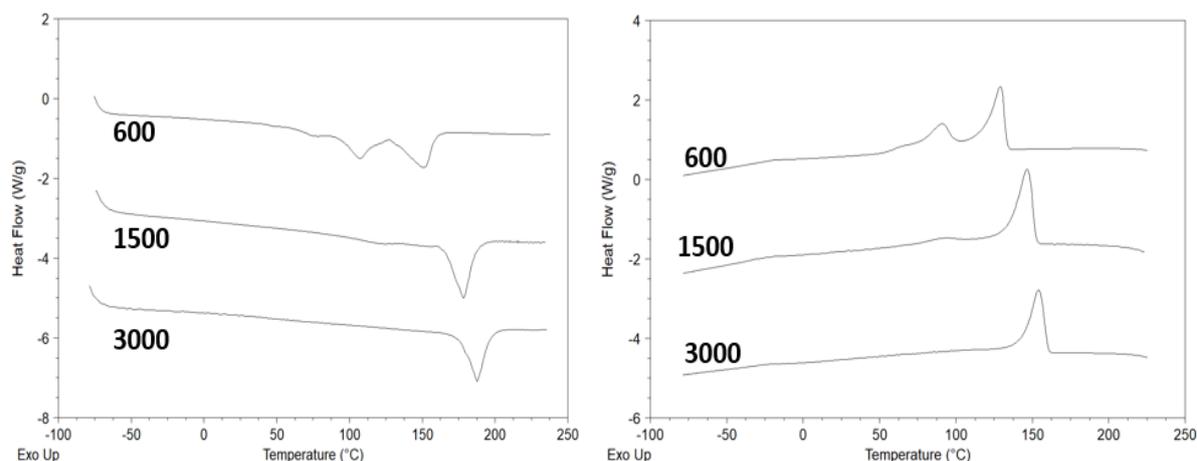


Figure 2-57 : DSC (20°C/min) des H₂N-PA11-NH₂

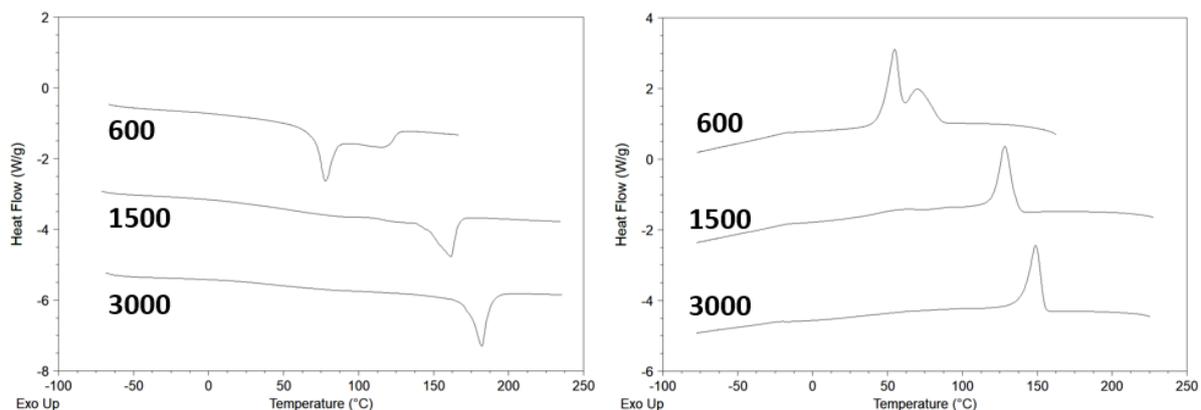


Figure 2-58 : DSC (20°C/min) des HOOC-PA11-COOH

L'évolution des spectres de diffusion des rayons X des pré-polymères PA11 en fonction de leur taille est représentée Figure 2-59. La différence liée à la nature des fins de chaîne, amine ou acide, est aussi remarquable. En effet, deux types de cristallisation sont observés. Sur la base des données de la littérature, il est possible d'assigner les phases cristallines aux phases α triclinique et γ pseudo-hexagonale (Figure 2-60). La phase α est habituellement rencontrée,^{12,13} contrairement à la phase γ . Cependant cette seconde phase est caractéristique des polyamides. Les liaisons hydrogène entraînent une structure plus compacte et un motif répétitif de la chaîne plus court que dans le cas d'une chaîne dans le mode α , comme le mentionne Goncalves dans

son étude sur la synthèse de polyamides hautes performances, pour des applications très spécifiques¹⁴.

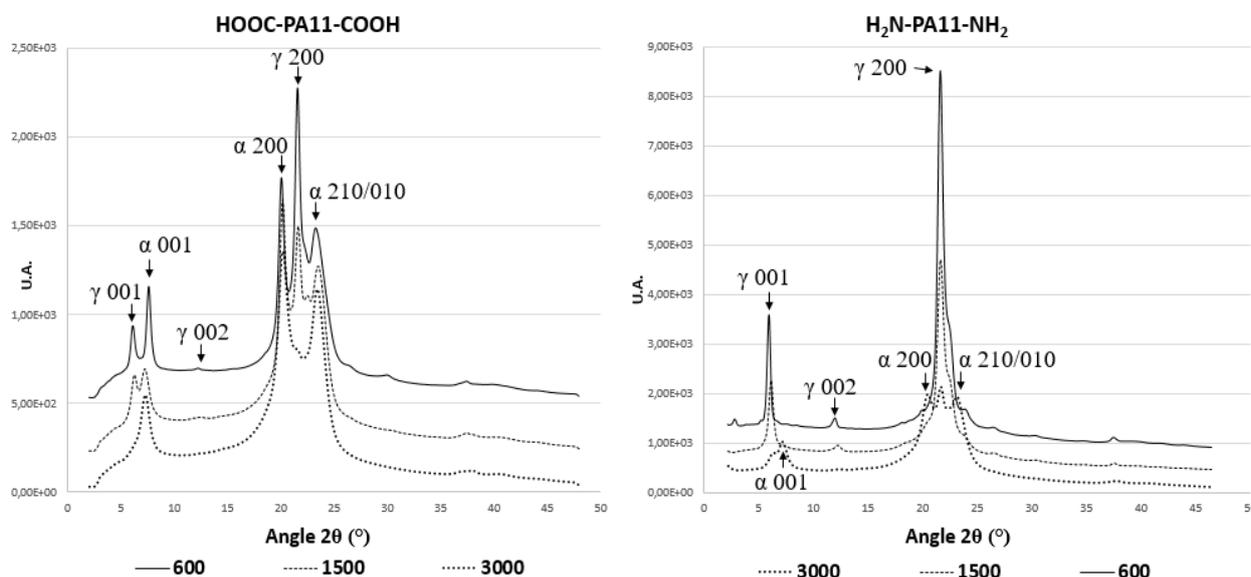


Figure 2-59 : WAXS des pré-polymères PA11

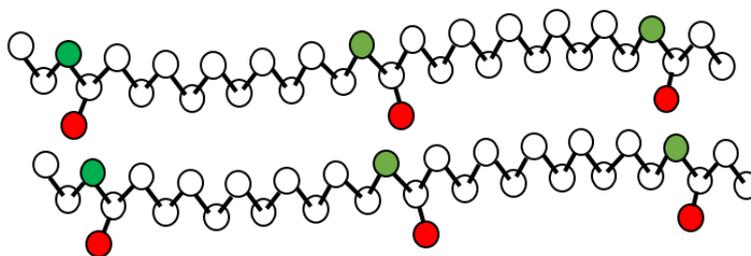


Figure 2-60 : Conformation déformée d'une chaîne polyamide en phase γ

Les données DSC et WAXS sont en accord pour les HOOC-PA11-COOH et révèlent une cristallisation sous les deux phases α et γ . De plus la proportion de phase γ diminue lorsque la masse molaire augmente. En revanche pour la famille H₂N-PA11-NH₂, les résultats sont un peu différents de la DSC. En effet, pour le bloc de 600 g/mol, la cristallisation dans le mode γ semble être la seule visible, contrairement à la DSC où deux signaux de cristallisation sont clairement visibles. A noter que la WAXS est réalisée sur la poudre directement synthétisée qui a une histoire thermique. En DSC, l'histoire thermique est effacée lors de la première chauffe. De façon générale, l'augmentation de la taille du pré-polymère tend préférentiellement vers la formation d'une forme cristalline α d'après les résultats de WAXS.

Conclusions

En conclusion de cette section, tous les pré-polymères PA-11 synthétisés ont été caractérisés par RMN et SEC. Le dosage chimique de ces pré-polymères permet une quantification précise des extrémités fonctionnelles. La cristallisation diffère selon la nature des fins de chaîne et la masse molaire du pré-polymère ; ces types de cristallisation pourront éventuellement impacter les propriétés des copolymères multi-blocs. Une ségrégation de phase entre les domaines souples et rigides sera nécessaire pour permettre la cristallisation des domaines PA-11 rigides.

Conclusion sur la synthèse des pré-polymères

Tous les pré-polymères, souples et rigides, ont été synthétisés par polycondensation avec succès. Ils sont tous d'origine oléagineuse. Leur structure moléculaire a été validée par RMN et leur dimension par SEC, RMN et dosage chimique. Les masses molaires obtenues sont proches des masses molaires théoriques démontrant une bonne réactivité des monomères sélectionnés dans les conditions de polymérisation. Cependant, la plupart des pré-polymères polyester souples possèdent des valeurs élevées de M_z/M_w nous indiquant une structure qui n'est pas parfaitement linéaire pouvant avoir un impact sur la synthèse et les propriétés des copolymères qui en seront issus. Les pré-polymères souples polyester possèdent tous une T_g avoisinant -50°C quelle que soit la nature des fins de chaîne. Cette température est un peu élevée par rapport à celle du PTMG mais convient pour une utilisation comme bloc souple d'un TPE. Les pré-polymères souples polyamide sont amorphes et possèdent des T_g basses, malgré la présence des liaisons hydrogènes. Leur T_g est croissante avec la masse molaire du pré-polymère. Concernant la cristallinité des pré-polymères PA11, deux phases cristallines sont observées, les phases γ et α . Une augmentation de la taille du pré-polymère entraîne une disparition de la phase γ au profit de la phase α , qui est la phase naturelle de l'homopolymère PA-11 (sans utilisation de limiteur de chaîne). La nature acide ou amine des extrémités de chaîne influence grandement sur le mode de cristallisation des différents PA-11 obtenus. La présence de fonctions amine terminales génère une densité de liaisons hydrogène plus importante qui peut expliquer une augmentation de la cristallinité. A noter que plus le bloc rigide est petit plus la cristallisation du PA-11 est perturbée par le limiteur de chaînes. Les températures de fusion, de cristallisation et les enthalpies associées sont donc plus élevées que

pour leurs homologues HOOC-PA11-COOH. Comme attendu, l'augmentation de la masse molaire entraîne l'augmentation des températures de cristallisation et de fusion.

La synthèse et la caractérisation des différents copolymères multi-blocs combinant les différents pré-polymères décrits dans ce chapitre fait l'objet des chapitres suivants.

IV. Partie expérimentale

Synthèse des polyesters souples.

A titre d'exemple, la synthèse du HO-PEs-OH 2000 g/mol est décrite. La procédure est identique pour tous les polyesters synthétisés. Les *Pripol*®, 1009 diacide (22,8302 g, 39,7 mmol) et 2033 diol (37,1700 g, 69,0 mmol) sont introduits dans un réacteur en forme de tube de verre d'une contenance de 60g. L'agitation mécanique est programmée à 100tr/min permet l'homogénéisation du mélange grâce à une ancre en verre. Le tube est placé dans un bain d'huile thermostaté 240°C. Un vide dynamique (0,2 mbar) est instauré progressivement pour éviter les éclaboussures du mélange sur la tête de réacteur qui n'est pas plongée dans l'huile. Le mélange est laissé une heure avant l'introduction du catalyseur $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (0,1% en masse, 55 μL) pour éviter sa désactivation à cause de l'eau formée pendant la réaction. Suite à cela, le mélange est laissé environ 3h, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles apparentes, ou encore lorsque la pression revient à 0,2 mbar, signe qu'il n'y a plus de pression liée à un gaz formé. Le bain d'huile est ensuite abaissé, et le mélange refroidi à température ambiante. Un liquide visqueux est obtenu. Aucune étape de purification n'est prévue pour enlever le catalyseur.

Synthèse des polyamides souples.

A titre d'exemple, la synthèse du $\text{H}_2\text{N-PAP-NH}_2$ 2000 g/mol est présentée. La procédure ne diffère pas pour tous les polyamides souples PAP synthétisés. Le *Pripol*® 1009 diacide (22,6536 g, 39,4 mmol) et la *Priamine*® 1075 (37,3464 g, 68,7 mmol) sont introduits dans un réacteur en forme de tube de verre d'une contenance de 60 g. Une ancre en verre actionné par un moteur permet un mélange mécanique. L'agitation mécanique est lancée à 100 tr/min. Le tube est placé dans un bain d'huile à 250°C. Un vide dynamique (0,2 mbar) est instauré progressivement pour éviter les éclaboussures du mélange sur la tête de réacteur. Le mélange est laissé environ 6h, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles apparentes, ou encore lorsque la pression revient à 0,2 mbar. Enfin, Le bain d'huile est abaissé, et le mélange refroidi à température ambiante. Un liquide très visqueux est obtenu.

Chapitre 2

Synthèse des polyamides PA11 rigides.

A titre d'exemple, la synthèse du HOOC-PA11-COOH 600 g/mol est décrite. La procédure est identique pour tous les polyamides rigides PA-11 synthétisés. L'acide amino-11-undécénoïque (159,65 g, 0,79 mol) et l'acide sébacique (90,35 g, 0,39 mol) sont introduits dans un réacteur en verre sous forme d'un tube d'une contenance de 250 g. L'agitation mécanique à 100 tr/min permet l'homogénéisation du mélange grâce à une ancre en verre. Le tube est placé dans un bain d'huile à 250 °C. Un vide dynamique (0,2 mbar) est instauré progressivement pour éviter les éclaboussures du mélange sur la tête de réacteur. Par expérience, le mélange est laissé environ 1h, à partir de la première goutte d'eau obtenue. Le bain d'huile est ensuite abaissé, et le mélange refroidi à température ambiante.

V. Références

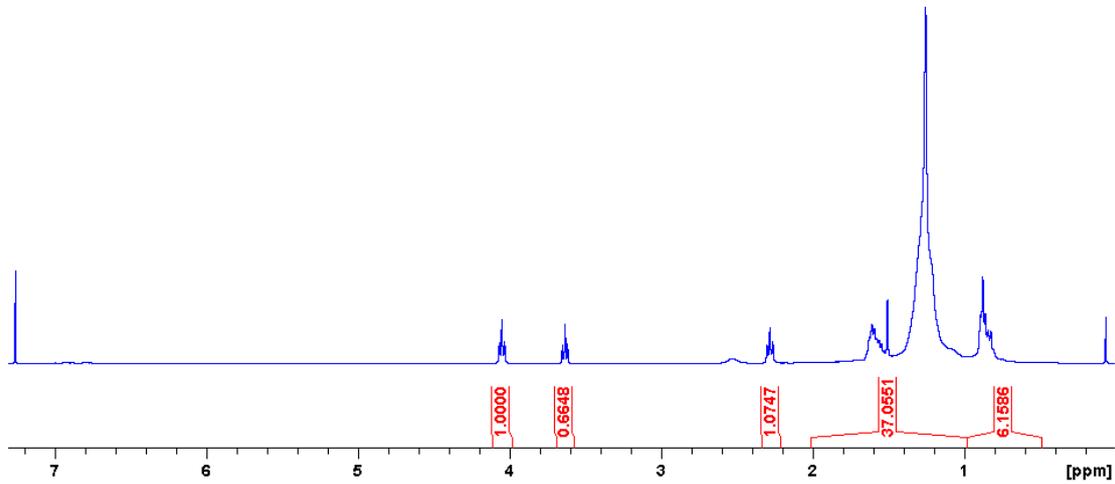
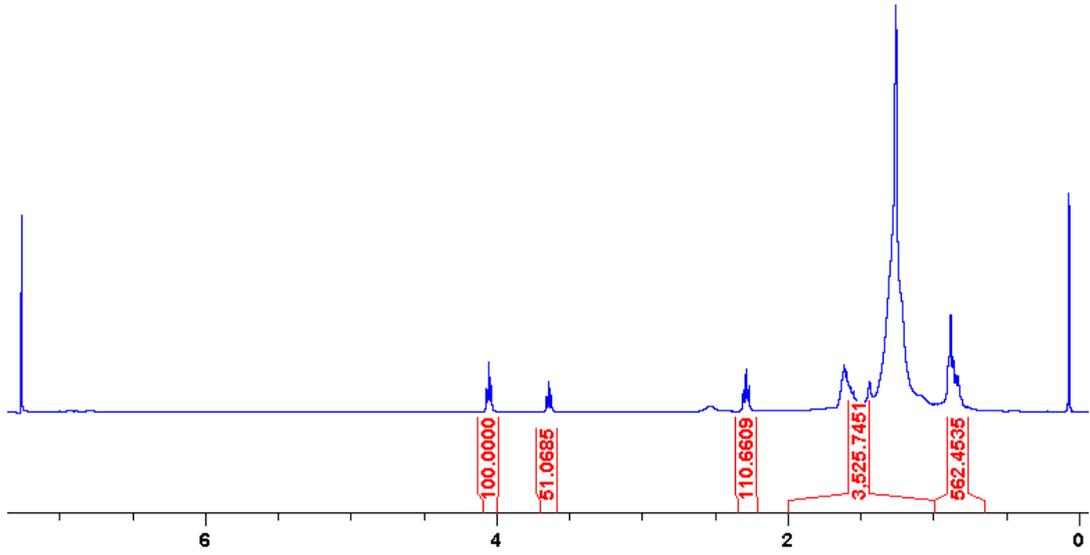
1. Kozłowska A, Ukielski R. New type of thermoplastic multiblock elastomers - Poly(ester-block-amide)s - Based on oligoamide 12 and oligoester prepared from dimerized fatty acid. *Eur Polym J.* 2004;40(12):2767-2772. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.07.011
2. Manuel HJ, Gaymans RJ. Segmented block copolymers based on poly(butylene terephthalate) and telechelic polyesters and polyamides of dimerized fatty acids. *Polymer (Guildf).* 1993;34(20):4325-4329. doi:10.1016/0032-3861(93)90196-H
3. Bueno-Ferrer C, Hablot E, Perrin-Sarazin F, Garrigós MC, Jiménez A, Averous L. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids. *Macromol Mater Eng.* 2012;297(8):777-784. doi:10.1002/mame.201100278
4. Gebhard J, Neuer B, Luinstra GA, Liese A. Enzyme- and Metal-Catalyzed Synthesis of a New Biobased Polyester. *Org Process Res Dev.* 2017;21(9):1245-1252. doi:10.1021/acs.oprd.6b00418
5. Liu C, Liu F, Cai J, et al. Polymers from fatty acids: Poly(co-hydroxyl tetradecanoic acid) synthesis and physico-mechanical studies. *ACS Symp Ser.* 2012;1105:131-150. doi:10.1021/bk-2012-1105.ch009
6. Lebarbé T, Grau E, Gadenne B, Alfos C, Cramail H. Synthesis of fatty acid-based polyesters and their blends with poly(l-lactide) as a way to tailor PLLA toughness. *ACS Sustain Chem Eng.* 2015;3(2):283-292. doi:10.1021/sc500648g
7. Shihara I, Schwartz WT, Post HW. The organic chemistry of titanium. *Chem Rev.* 1961;61(1):1-30. doi:10.1021/cr60209a001
8. Karapinka GL, Smith JJ, Carrick WL. Transition metal catalysts. V. Methyltitanium trichloride. *J Polym Sci.* 1961;50(153):143-150. doi:10.1002/pol.1961.1205015317
9. Kwiatkowska M, Kowalczyk I, Kwiatkowski K, Szymczyk A, Jędrzejewski R. Synthesis and structure – property relationship of biobased poly(butylene 2,5-furanoate) – block – (dimerized fatty acid) copolymers. *Polymer (Guildf).* 2017;130:26-38. doi:10.1016/j.polymer.2017.10.009

Chapitre 2

10. Hablot E, Matadi R, Ahzi S, Avérous L. Renewable biocomposites of dimer fatty acid-based polyamides with cellulose fibres: Thermal, physical and mechanical properties. *Compos Sci Technol*. 2010;70(3):504-509. doi:10.1016/j.compscitech.2009.12.001
11. Boulares A, Tessier M, Maréchal E. Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides). II. Characterization and properties of the multiblock copolymers. *Polymer (Guildf)*. 2000;41(10):3561-3580. doi:10.1016/S0032-3861(99)00526-1
12. Park MS, Lee S, Kim AR, Choi I, Shin J, Kim YW. Toughened and hydrophobically modified polyamide 11 copolymers with dimer acids derived from waste vegetable oil. *J Appl Polym Sci*. 2019;136(10). doi:10.1002/app.47174
13. Mollova A, Androsch R, Mileva D, Schick C, Benhamida A. Effect of supercooling on crystallization of polyamide 11. *Macromolecules*. 2013;46(3):828-835. doi:10.1021/ma302238r
14. Goncalves E. Synthèse de nouveaux matériaux polyamides hautes performances. 2011.

Annexes

Annexe 1 : RMN



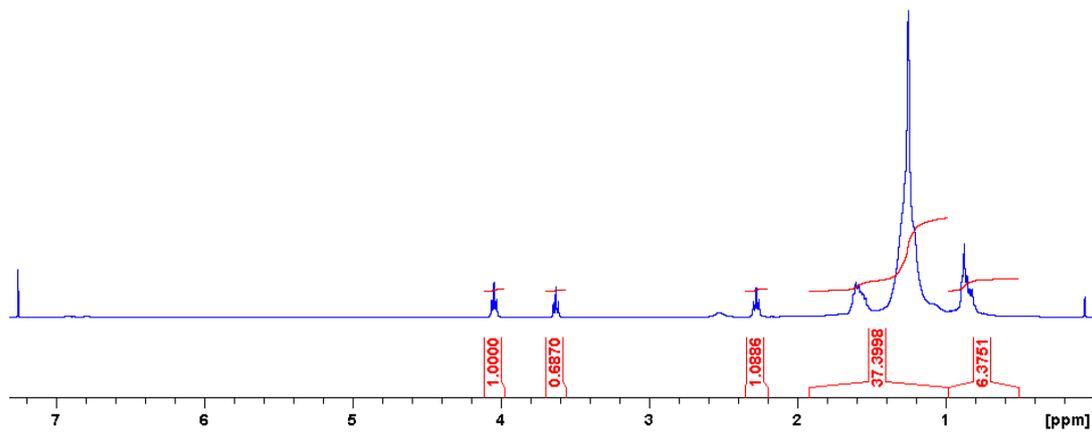


Figure 2-61 : RMN 1H dans CDCl₃ du HO-PEs-OH 2000 g/mol

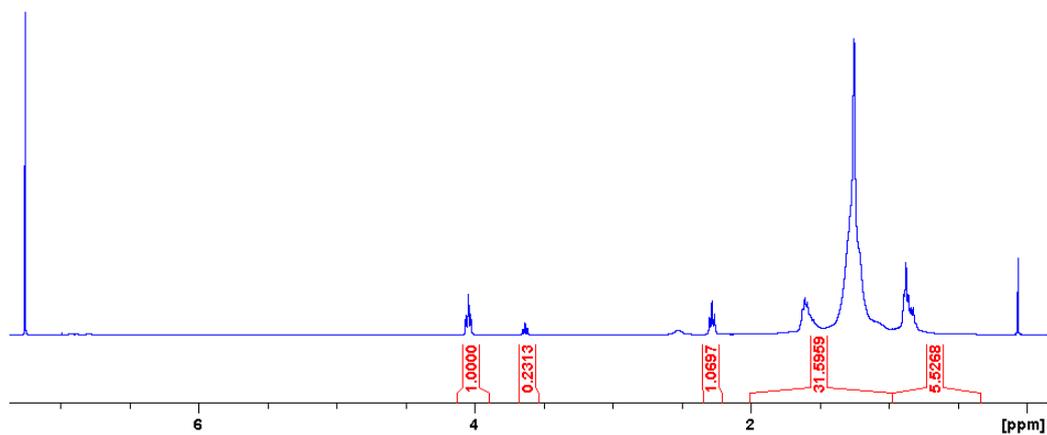


Figure 2-62 : RMN 1H dans CDCl₃ du HO-PEs-OH 5000 g/mol

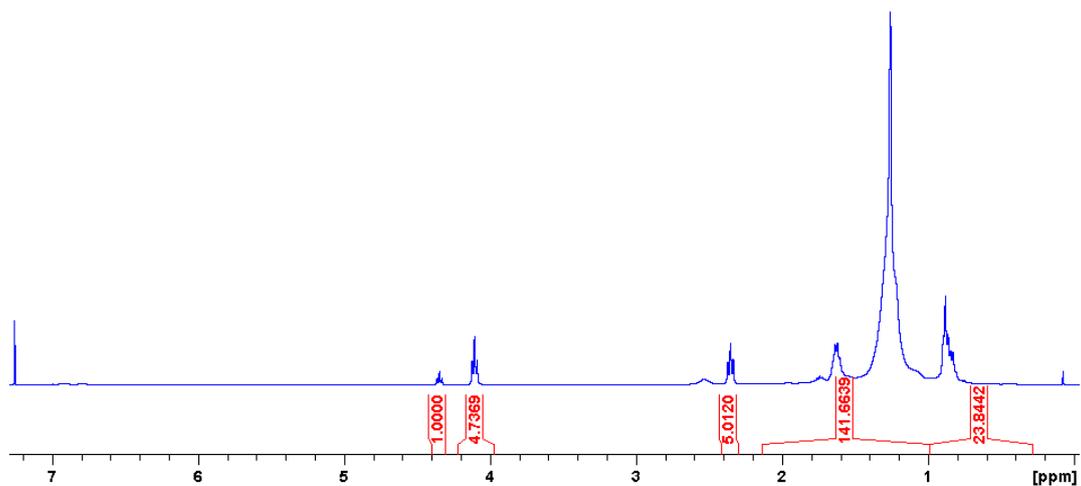


Figure 2-63 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HO-PEs-OH 5000 g/mol

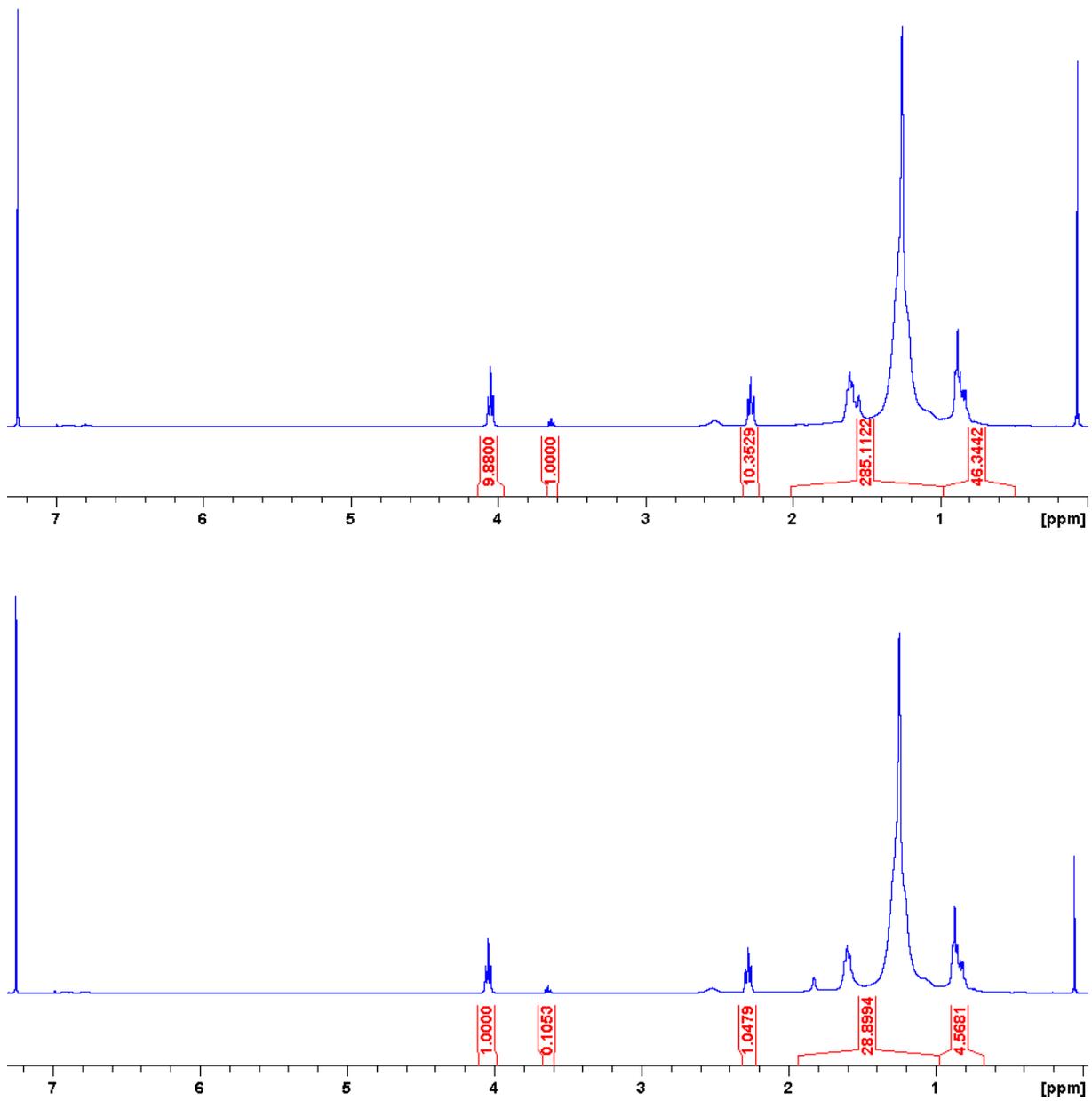


Figure 2-64 : RMN 1H dans CDCl₃ du HO-PEs-OH 10000 g/mol

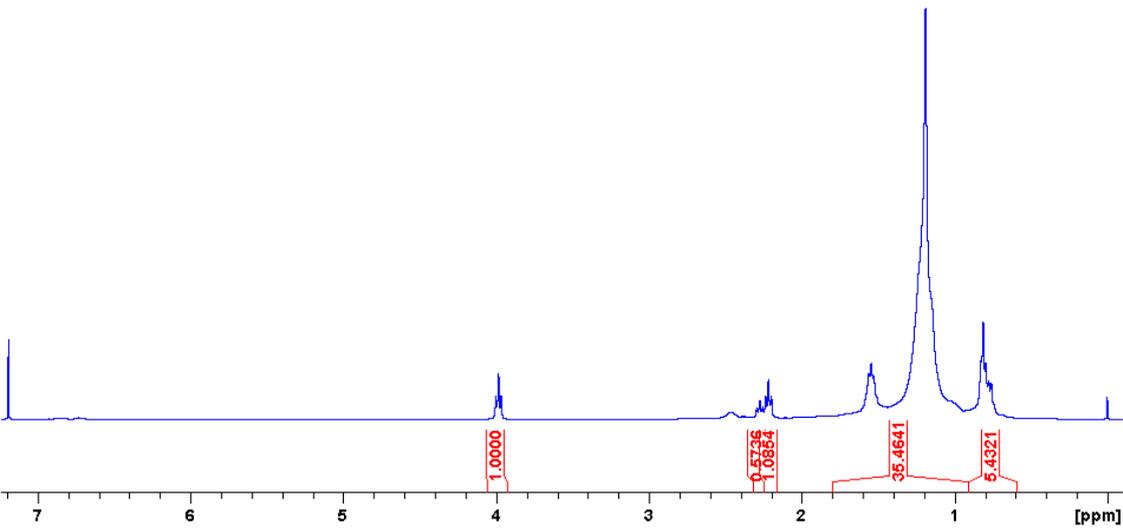
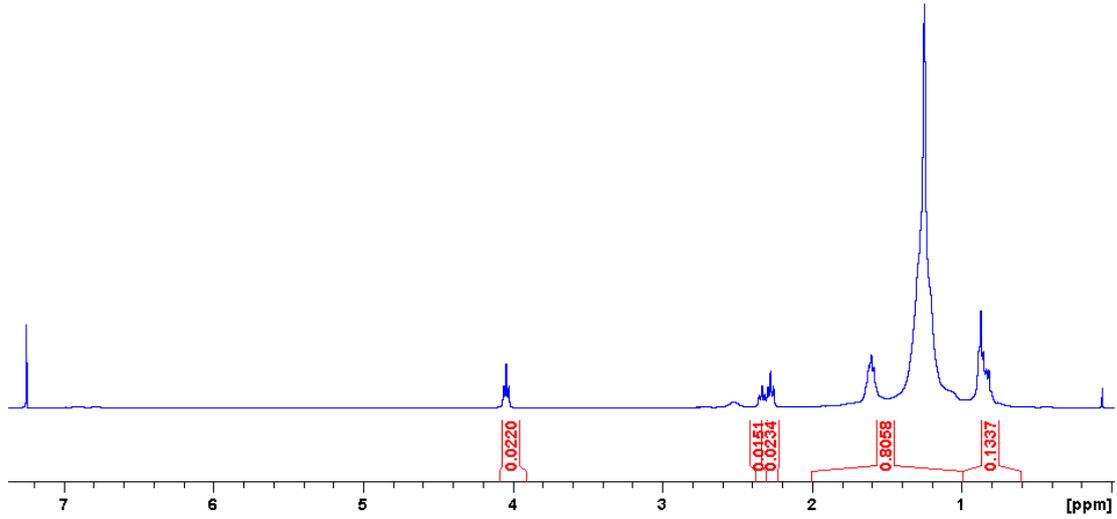
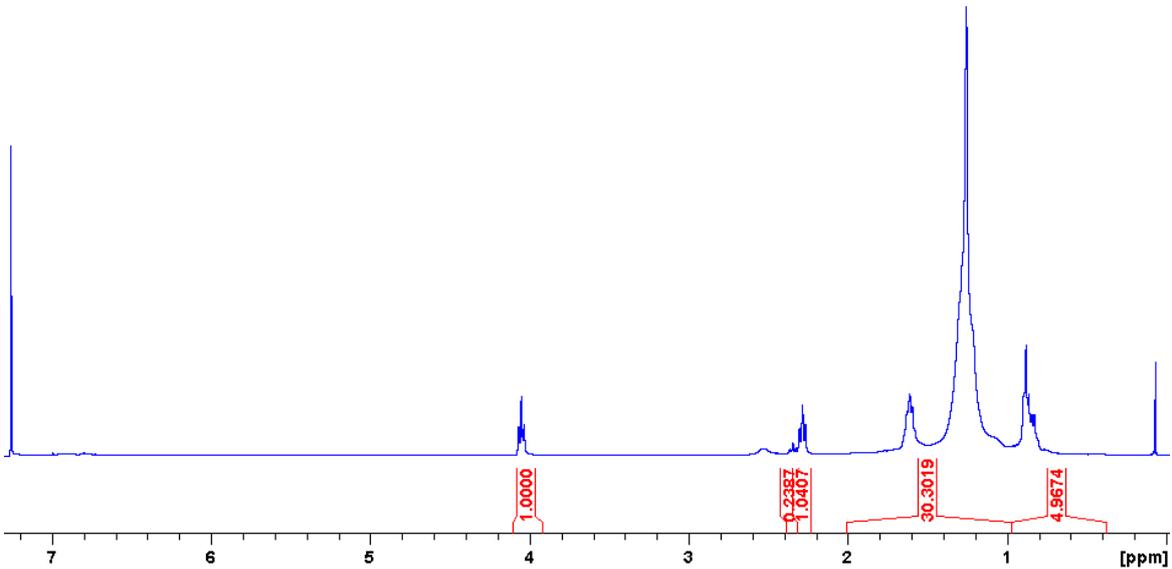


Figure 2-65 : RMN 1H dans CDCl3 du HOOC-PEs-COOH 2000 g/mol



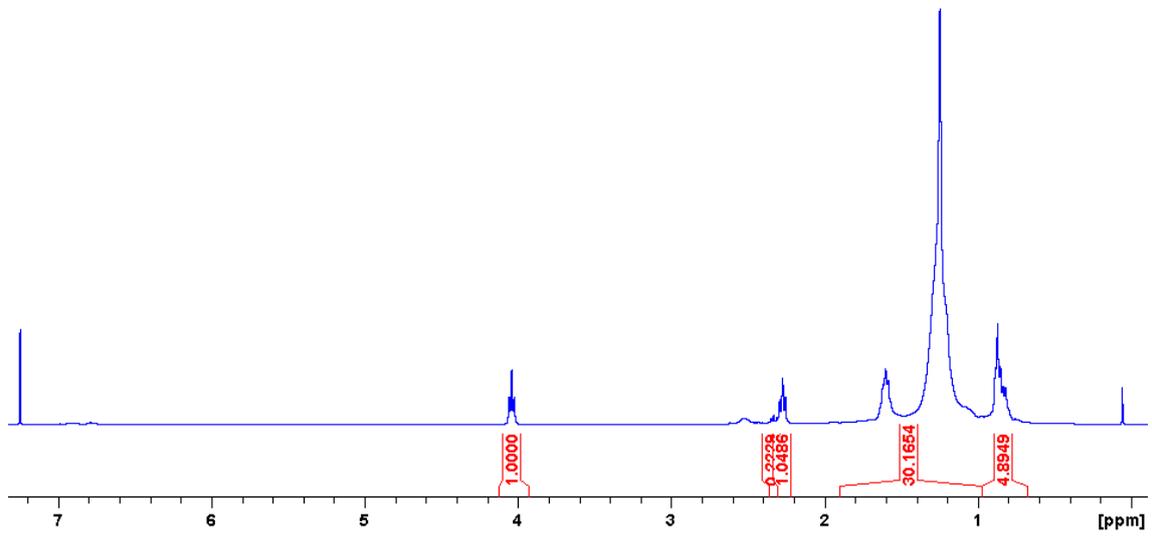
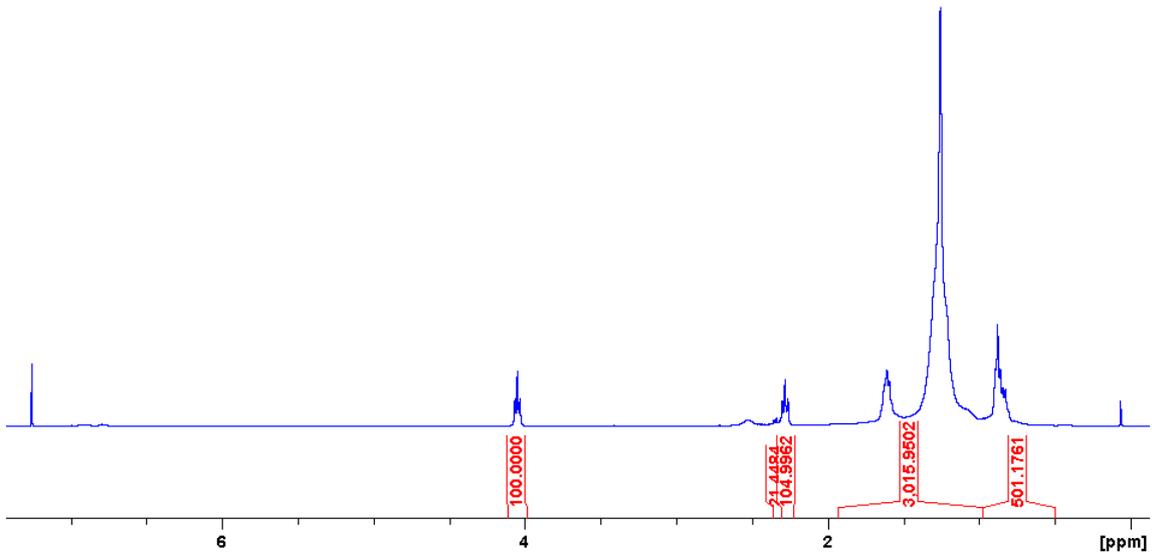
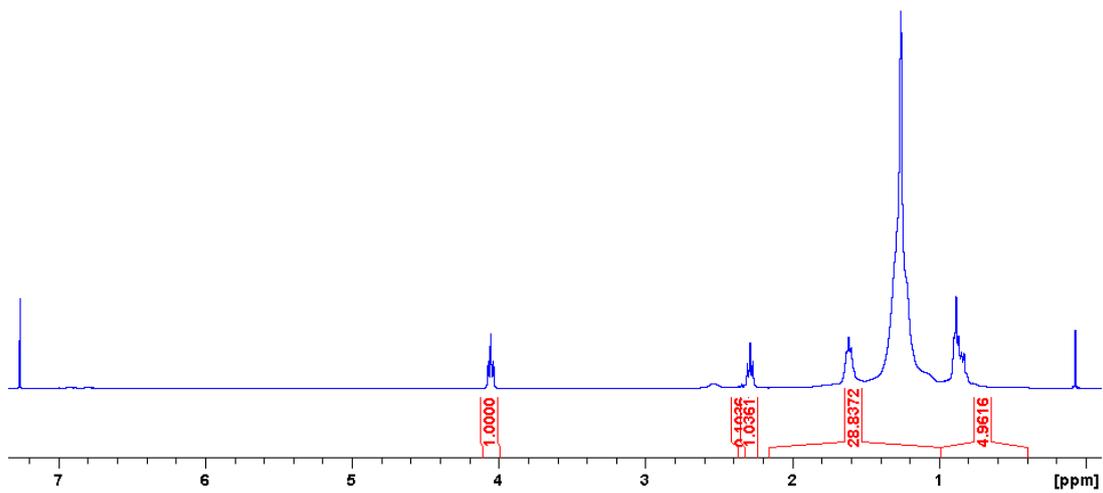


Figure 2-66 : RMN 1H dans CDCl3 du HOOC-PEs-COOH 5000 g/mol



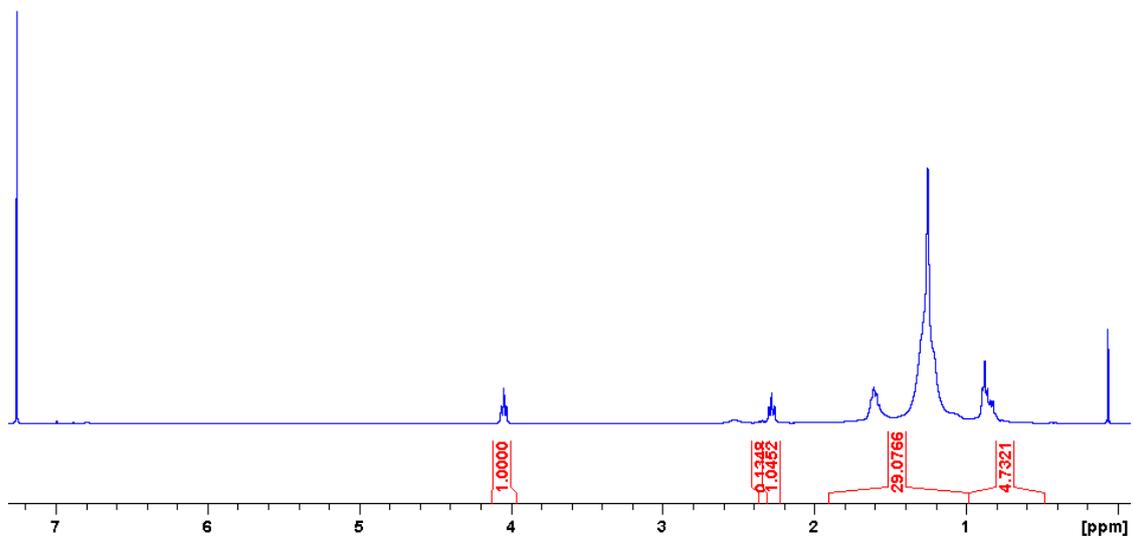


Figure 2-67 : RMN 1H dans CDCl3 du HOOC-PEs-COOH 10000 g/mol

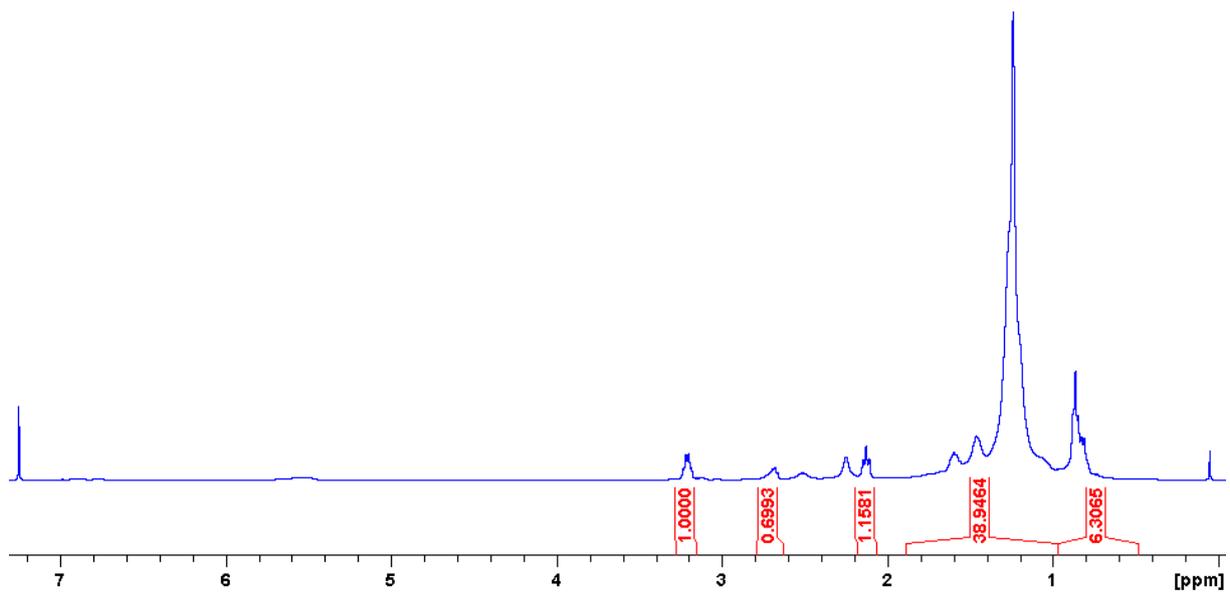


Figure 2-68 : RMN 1H dans CDCl3 du H2N-PAP-NH2 2000 g/mol

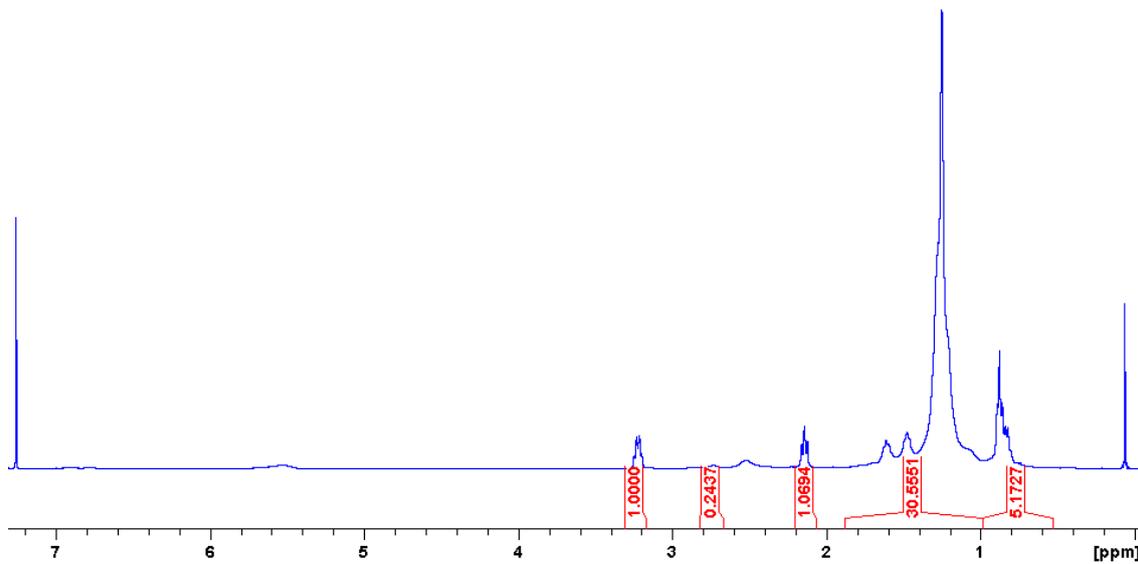


Figure 2-69 : RMN 1H dans CDCl₃ du H₂N-PAP-NH₂ 5000 g/mol

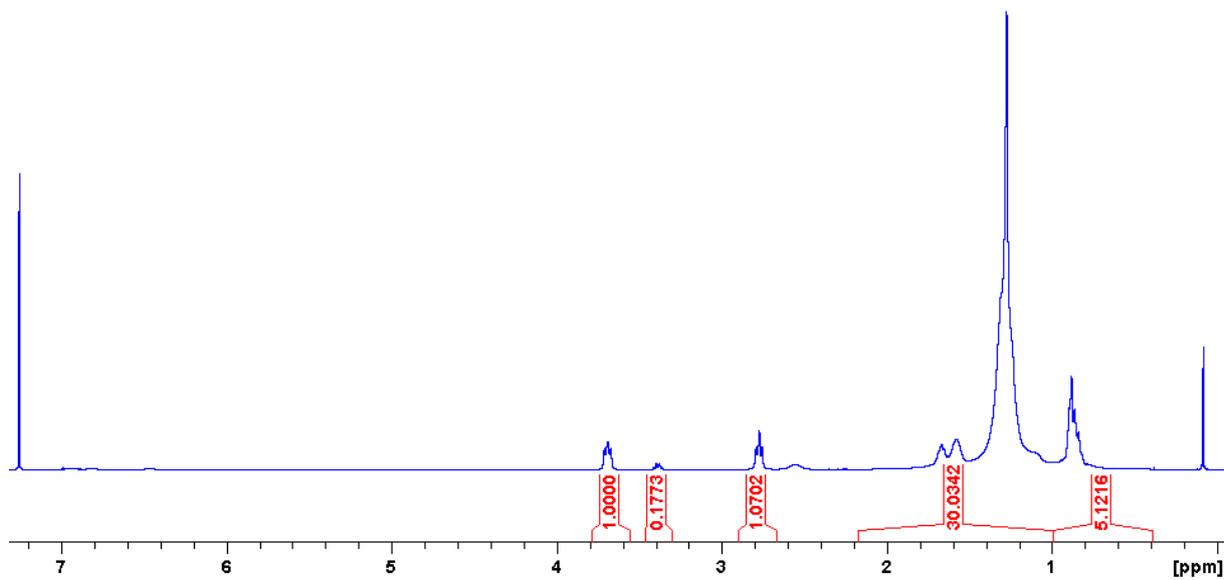


Figure 2-70 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du H₂N-PAP-NH₂ 5000 g/mol

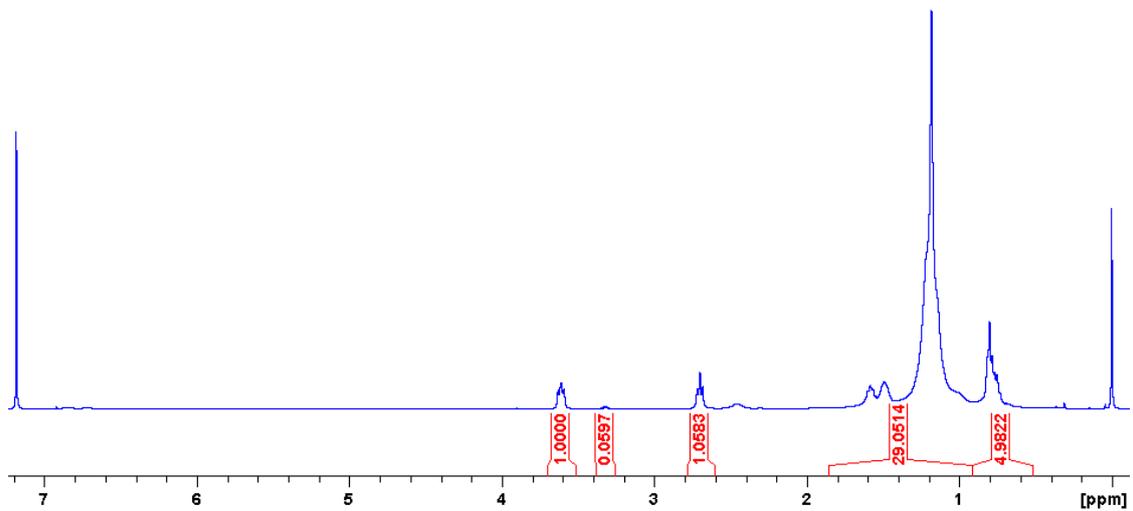


Figure 2-71 : RMN 1H dans CDCl3 du H2N-PAP-NH2 10000 g/mol

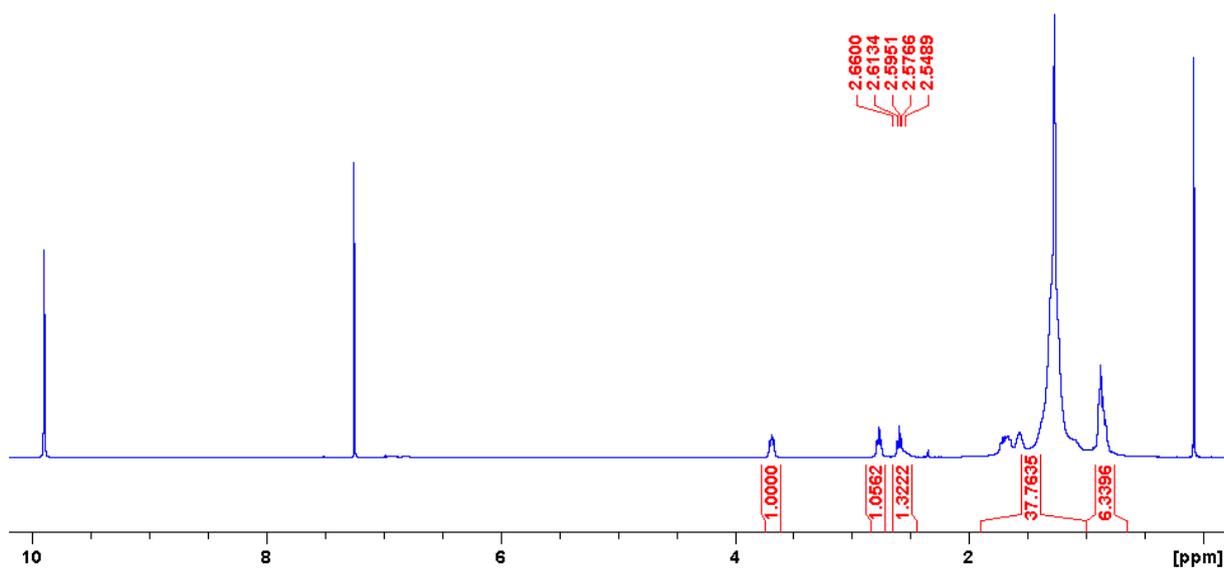


Figure 2-72 : RMN 1H dans CDCl3/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PAP-COOH 2000 g/mol

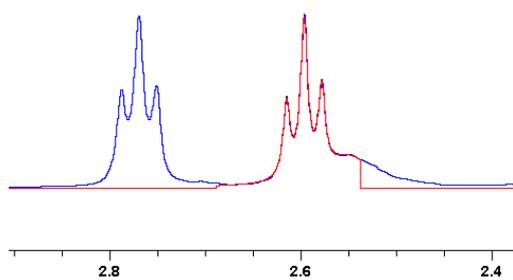


Figure 2-73 : Déconvolution du signal à 2,6 :

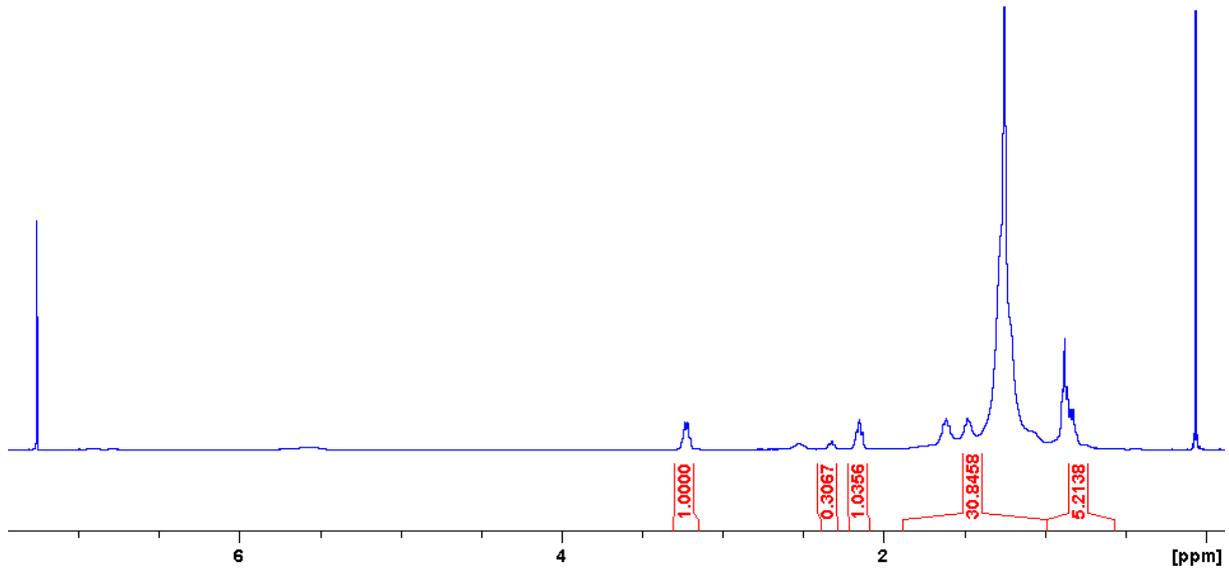


Figure 2-74 : RMN 1H dans CDCl₃ du HOOC-PAP-COOH 5000 g/mol

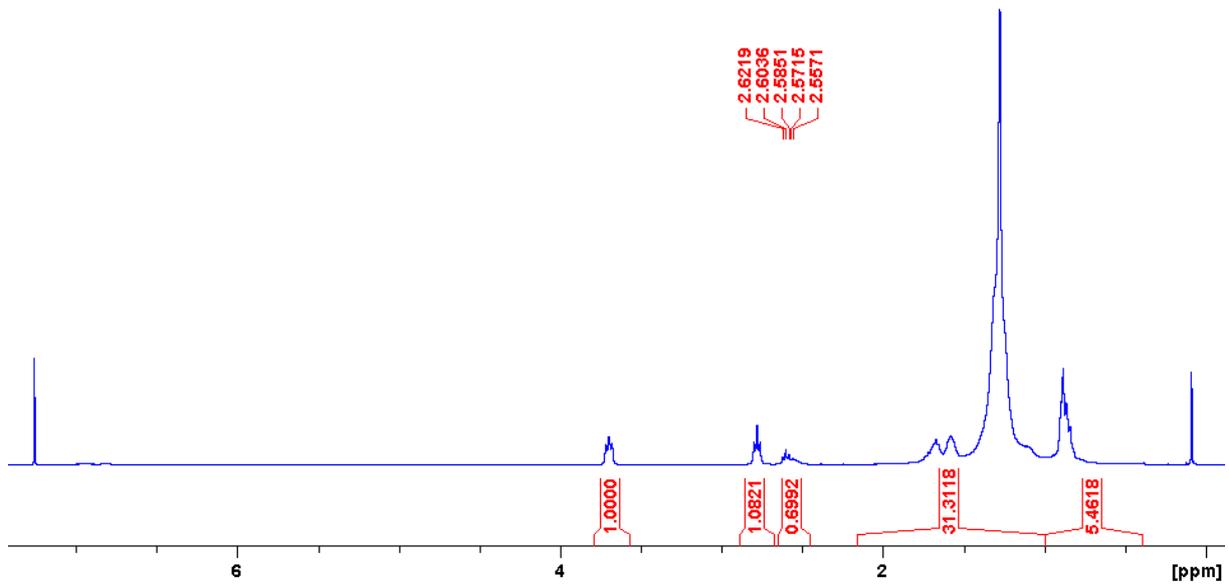


Figure 2-75 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PAP-COOH 5000 g/mol

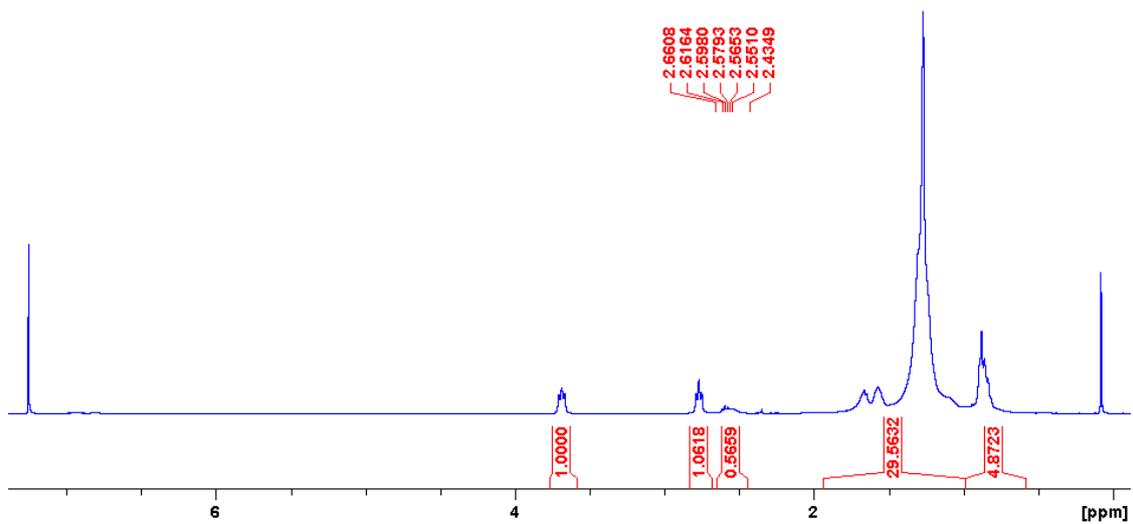


Figure 2-76 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PAP-COOH 10000 g/mol

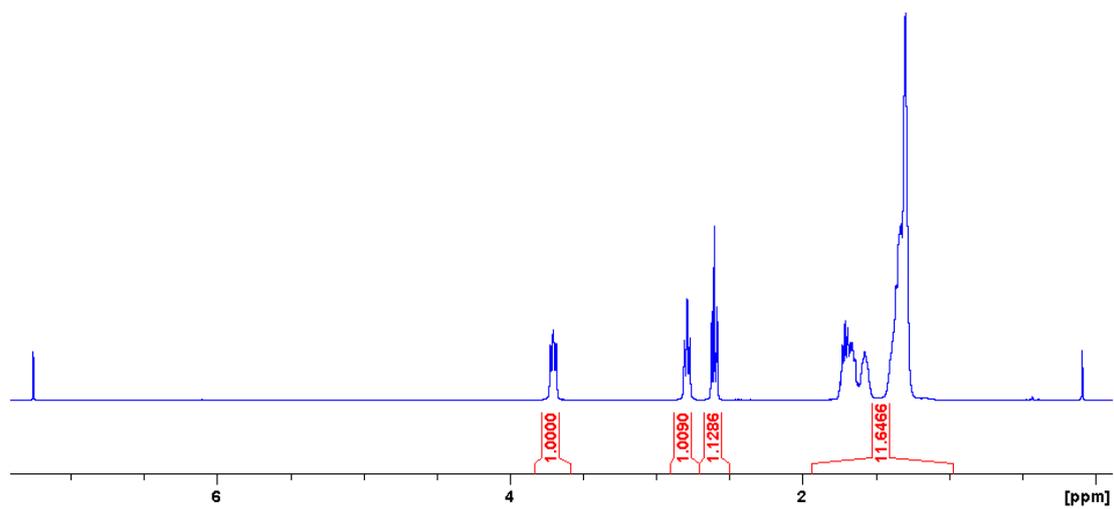


Figure 2-77 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PA-11-COOH 600 g/mol

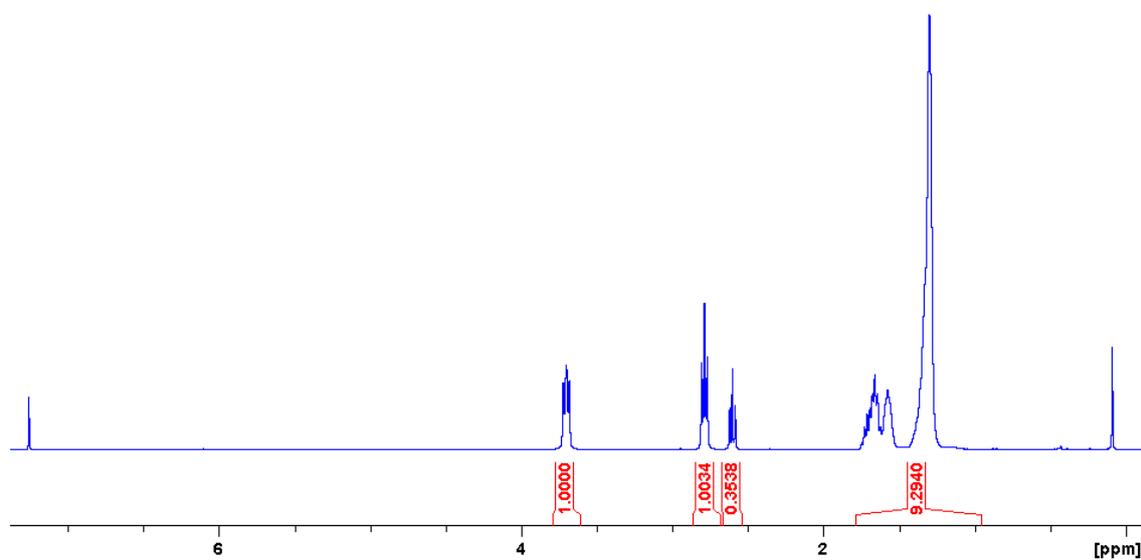


Figure 2-78 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PA-11-COOH 1500 g/mol

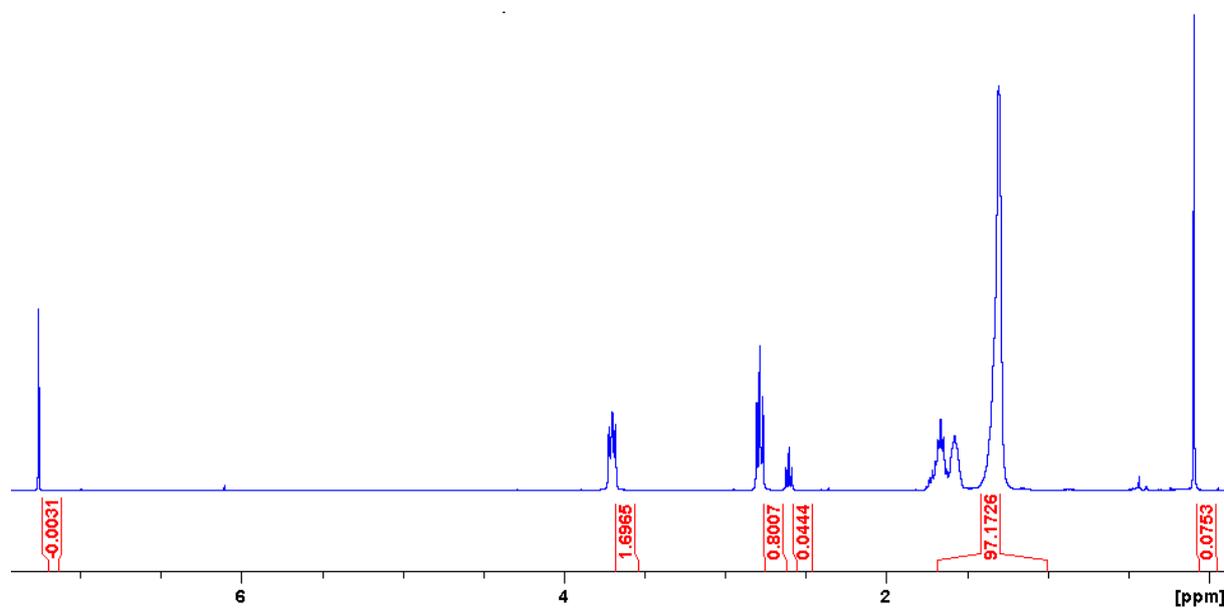


Figure 2-79 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du HOOC-PA-11-COOH 3000 g/mol

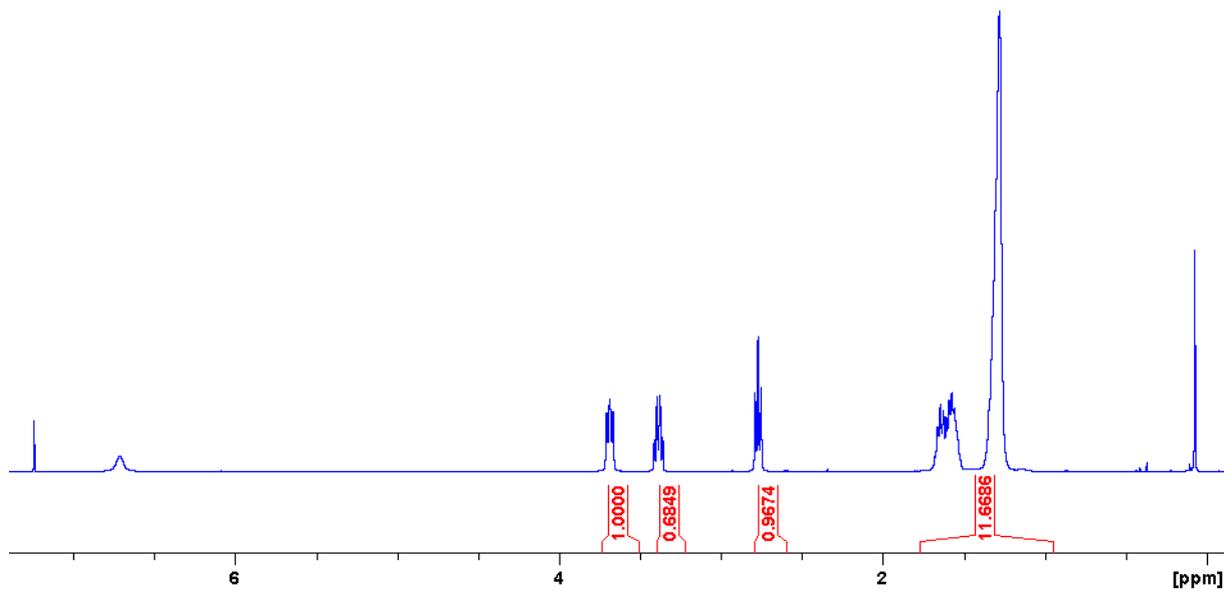


Figure 2-80 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du H₂N-PA-11-NH₂ 600 g/mol

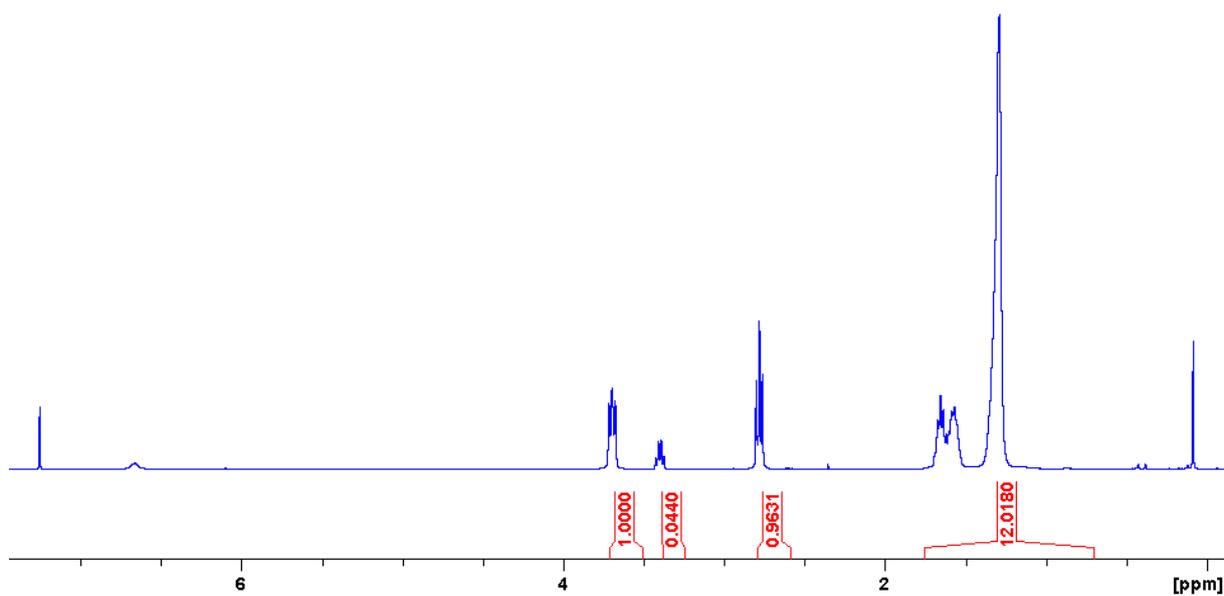


Figure 2-81 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du H₂N-PA-11-NH₂ 1500 g/mol

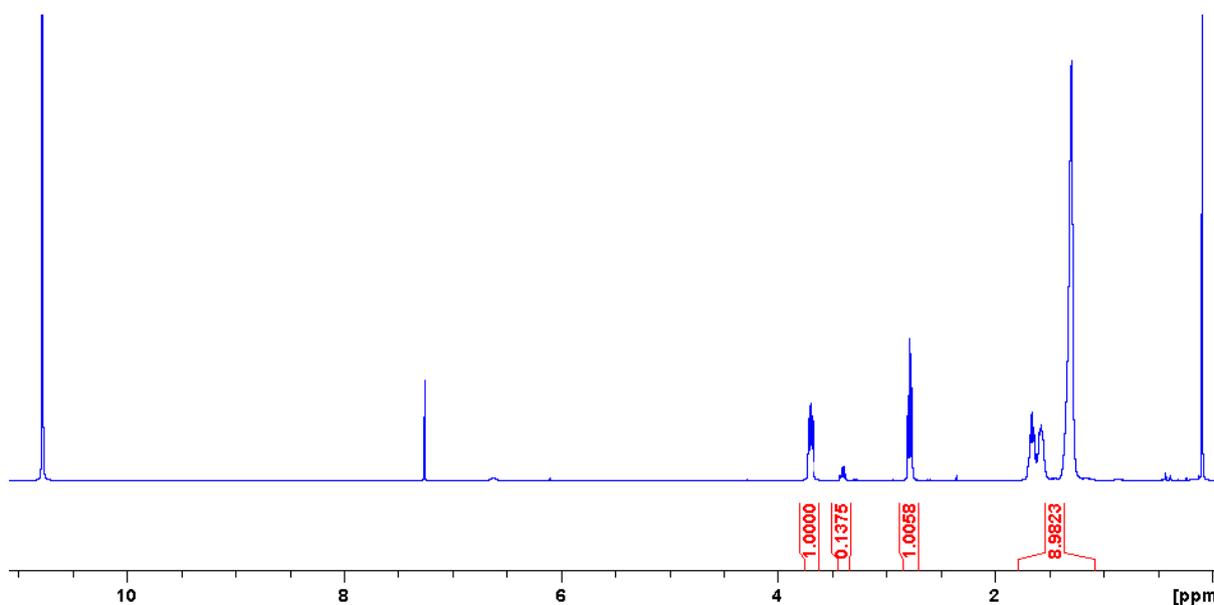


Figure 2-82 : RMN 1H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du H₂N-PA-11-NH₂ 3000 g/mol

Annexe 2 : fiche renseignement CRODA™ des Pripol®

Détails du lot		Date d'analyse:	29.10.2015
Nom du produit:	PRIPOL 2033-LQ-(GD)	Date de fabrication:	28.10.2015
Code produit:	FAG2033/SAMP	Date de recontrôle:	27.10.2018
N° de Lot:	0001005632		

Résultats d'analyse

N° Méthode	Analyse	Normes		Résultats		Conformité
		Mini	Maxi	Valeur	Unité	
	ADDEND00	CONFORME O/N		Pass	-	P
AAF00000	REVISION NUMBER	20.0		Pass	-	P
EF100100	INDICE D'ACIDE	0,00	0,20	0,02	mg KOH/g	P
EF100700	INDICE DE SAPONIFICATION	0,0	2,0	0,4	mg KOH/g	P
EF100200	INDICE D'HYDROXYLE	202	212	205	mg KOH/g	P
LF100600	COULEUR APHA	0	50	0	HAZEN	P
EF100300	EAU	0,00	0,10	0,07	%	P
LF934100	ALCOOL MONOMERIQUE	0,0	2,0	0,5	%	P
LF934100	ALCOOL DIMERIQUE	96,5	100,0	97,6	%	P
	INCL.1.5-MERIQUE					
LF934100	ALCOOL TRIMERIQUE	0,0	1,5	0,6	%	P

Carbon content purely renewable

Si vous avez uniquement reçu ce produit en échantillon, nous vous remercions de demander à notre service commercial la dernière fiche de spécification en vigueur, avant de procéder à la première commande.

Conformité du lot: Pass

Les analyses réalisées sur ce lot sont reportées ci-dessus. Seuls les paramètres testés garantissent la conformité du produit par rapport à nos spécifications. Pour tout autre paramètre, ne figurant pas sur nos certificats d'analyses, nous vous recommandons de réaliser vos propres analyses à réception.

Figure 2-83 : Fiche technique Pripol® 2033

Chapitre 2

Détails du lot		Date d'analyse:	08.11.2016
Nom du produit:	PRIPOL 1009-LQ-(GD)	Date de fabrication:	19.08.2015
Code produit:	FAG1009/SAMP	Date de recontrôle:	08.11.2019
N° de Lot:	0001027926		

Résultats d'analyse

N° Méthode	Analyse	Normes		Résultats		Conformité
		Mini	Maxi	Valeur	Unité	
	ADDEND00	CONFORME O/N		Pass	-	P
AAF00000	REVISION NUMBER	42.0		Pass	-	P
EF100100	INDICE D'ACIDE	194	198	194	mg KOH/g	P
EF100700	INDICE DE SAPONIFICATION	196	200	197	mg KOH/g	P
EF100400	INDICE D'IODE	0	10	6	g/100g	P
LF100600	COULEUR APHA	0	100	14	HAZEN	P
LF102100	MONOMERE	0,0	0,1	0,1	%	P
LF102100	1½-MERE	0	1	0	%	P
LF102100	DIMERE INCLUSIVEMENT (1½-MERE)	98,5	100,0	99,1	%	P
LF102100	TRIMERE	0	1	0	%	P

Carbon content purely renewable

Si vous avez uniquement reçu ce produit en échantillon, nous vous remercions de demander à notre service commercial la dernière fiche de spécification en vigueur, avant de procéder à la première commande.

Conformité du lot: Pass

Les analyses réalisées sur ce lot sont reportées ci-dessus. Seuls les paramètres testés garantissent la conformité du produit par rapport à nos spécifications. Pour tout autre paramètre, ne figurant pas sur nos certificats d'analyses, nous vous recommandons de réaliser vos propres analyses à réception.

Figure 2-84 : Fiche technique Pripol® 1009

Détails du lot		Date d'analyse:	24.11.2015
Nom du produit:	PRIAMINE 1075-LQ-(GD)	Date de fabrication:	23.11.2015
Code produit:	FAG1075/SAMP	Date de recontrôle:	22.11.2017
N° de Lot:	0001062404		

Spécification: CREATED 12-MAY-2010

Résultats d'analyse

N° Méthode	Analyse	Normes		Résultats		Conformité
		Mini	Maxi	Valeur	Unité	
AAF00000	REVISION NUMBER	1.0		Pass	-	P
	ADDEND00	CONFORME O/N		Pass	-	P
EF100300	EAU	0,0	0,5	0,1	%	P
EF926900	INDICE D'AMINE	200	210	206	mg KOH/g	P
LF100600	COULEUR GARDNER	0	2	1		P

Si vous avez uniquement reçu ce produit en échantillon, nous vous remercions de demander à notre service commercial la dernière fiche de spécification en vigueur, avant de procéder à la première commande.

Conformité du lot: Pass

Les analyses réalisées sur ce lot sont reportées ci-dessus. Seuls les paramètres testés garantissent la conformité du produit par rapport à nos spécifications. Pour tout autre paramètre, ne figurant pas sur nos certificats d'analyses, nous vous recommandons de réaliser vos propres analyses à réception.

Figure 2-85 : Fiche technique Priamine® 1075

***CHAPITRE 3 : Synthèse et caractérisation de
poly(ester-b-amide)s (PEsBA) comportant un bloc
souple issu de dimères d'acides gras.***

**CHAPITRE 3: Synthèse et caractérisation de poly(ester-b-amide)s (PEsBA)
dont le bloc souple est issu de dimères d'acides gras..... 115**

Introduction	117
I. Synthèse et caractérisations des PEsBAs de type HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH	119
I.1. Synthèse des PEsBAs HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH.....	119
I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des PEsBAs HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH ..	120
I.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH	133
Conclusion sur les PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH.....	140
II. Synthèses et caractérisations des PEsBA HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂.....	140
II.1. Synthèse	141
II.2. Caractérisations structurelles et morphologiques des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH ₂	142
II.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH ₂	154
II.4. Conclusion sur les HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH ₂	159
III. Effet des ramifications contenues dans les pré-polymères sur les copolymères de type PEsBA 2.....	162
III.1. Synthèse de copolymères PEsBA 2 ramifiés	162
III.2. Caractérisations structurelles et morphologiques des copolymères PEsBA 2 ramifiés	164
III.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA 2 ramifiés	173
III.4. Conclusions sur les effets de ramifications	175
Conclusions.....	178
IV. Partie expérimentale	180
V. Références	188

Introduction

Ce chapitre a pour objectif la synthèse de nouveaux élastomères thermoplastiques multi-blocs de type poly(ester-b-amide)s, PEsBA, possédant une phase souple polyester (PEs) issue de dérivés d'acides gras, *Pripol*® 2033 diol et *Pripol*® 1009 diacide. Les différents pré-polymères α,ω -téléchéliques utilisés dans ce chapitre ont été décrits dans le chapitre II. Les réactions d'extension de chaînes conduisant aux PEsBAs et discutées dans ce chapitre sont de deux types :

- polyestérification des pré-polymères polyesters HO-PEs-OH avec les pré-polyamides HOOC-PA-11-COOH (famille 1) ; méthodologie qui se rapproche le plus de la stratégie de synthèse habituelle des PEBA, car c'est aussi une polyestérification entre des pré-polyamides HOOC-PA-11-COOH et un polyéther dihydroxytéléchélique (PTMG).
- polyamidification entre les pré-polymères polyesters HOOC-PEs-COOH et les pré-polyamides H₂N-PA-11-NH₂ (famille 2).

Une comparaison des deux types de copolymères multi-blocs sera intéressante à réaliser non seulement sur le plan de leur synthèse mais également de l'analyse de leurs propriétés thermo-mécaniques et de leur morphologie. Pour chaque famille, 3 pré-polymères, rigides et souples, de masse molaire différente ont été couplés, donnant accès à 9 grades de copolymères présentant, pour chaque famille, des proportions massiques en blocs souples et rigides variables (Tableau 3-5). La famille 1 (F1) représente les PEsBA de type HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH (type PEBA), et la famille 2 (F2) les PEsBA de type HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂.

	PEs 2000	PEs 5000	PEs 10000
PA11 600	77% 23%	89% 11%	95% 5%
PA11 1500	57% 43%	77% 23%	87% 13%
PA11 3000	40% 60%	62% 38%	77% 23%

Tableau 3-5: PEsBAs développés dans cette étude contenant des proportions variables de blocs rigide et souple

Chapitre 3

La comparaison des caractéristiques physico-chimiques (taille et nombre de blocs), des propriétés thermomécaniques et rhéologiques ainsi que de la morphologie de ces différents copolymères multi-blocs, permettra d'évaluer l'influence du rapport entre les fractions massiques entre les blocs souples et rigides. L'objectif principal de cette étude est ainsi d'établir une relation structure-propriétés de ces nouveaux copolymères multi-blocs et de les comparer aux autres TPEs issus des mêmes dimères d'acides gras, i.e. *Pripol*® 2033 (diol) et *Pripol*® 1009 (diacide) mais principalement de les comparer aux TPE *Pebax*® existants produits par Arkema.¹⁻⁴ Comme déjà évoqué dans les chapitres précédents, le *Pebax*® 2533 (copolymère multi-blocs composé des blocs PTMG, 2000 g/mol et PA-12, 600 g/mol) (25 shore D) sera pris comme référence tout comme un PEBA de même composition et synthétisé au laboratoire contenant le PA-11 comme bloc rigide.

Afin de simplifier la lecture du Tableau 3-5, un code couleur a été choisi pour chaque proportion de blocs souple et rigide. Par exemple, la diagonale en dégradé de vert représente les copolymères multi-blocs dont la composition théorique en bloc souple, PEs, est de 77% et celle en bloc rigide de 23%. Les copolymères en dessous de la diagonale ont une proportion en phase rigide plus importante (en orange, 60/40 et en rouge, 40/60) et ceux au-dessus de la diagonale, une proportion en phase rigide plus faible (en bleu, 88/12, en violet 95/05).

I. Synthèse et caractérisations des PEsBAs de type F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

I.1. Synthèse des PEsBAs F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

La polyestérification, Figure 3-86, est réalisée à 240°C, à la stœchiométrie 1:1 des fonctions réactives. A cette température, le pré-polymère PA-11 employé, quelle que soit sa taille, est à l'état fondu. Le milieu est maintenu agité à cette température pendant environ 1h puis le catalyseur $Zr(OBu)_4$ est introduit à la concentration de 0,15% massique. A noter la présence de traces résiduelles de catalyseur au titane employé pour la synthèse du pré-polymère polyester. Le catalyseur $Zr(OBu)_4$ n'est pas introduit dès le début de la réaction afin de limiter son hydrolyse due à la formation d'eau au cours de la polycondensation.

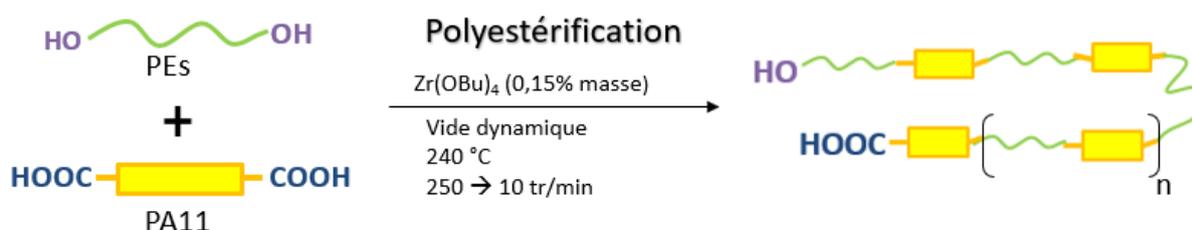


Figure 3-86 : Schéma de synthèse des HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Une fois le catalyseur introduit, considéré comme le temps noté t_0 , la polymérisation est suivie par mesure du couple qui augmente avec l'accroissement de la viscosité et donc des masses molaires des chaînes polymères formées. En pratique, lors de la synthèse d'un Pebax, la réaction est stoppée lorsque le mélange atteint un certain couple (quelques N/cm), à une certaine vitesse d'agitation (60 tr/min). Le but est finalement d'obtenir la masse molaire la plus importante possible pour avoir le plus grand nombre de blocs au sein des chaînes. La vitesse d'agitation est abaissée au fur et à mesure de la réaction, notamment pour éviter l'effet Weissenberg qui implique une remontée du polymère le long de l'ancre d'agitation. Cependant, ce phénomène est souvent inévitable et la réaction est alors stoppée lorsque le polymère est totalement bloqué autour de l'ancre ou lorsqu'il n'y a plus de variation de couple. Le temps de réaction est donc variable d'un copolymère à l'autre; la durée moyenne de polymérisation (réaction d'extension de chaîne) est de 1h20 après addition du catalyseur (à t_0), sauf dans le cas des copolymères utilisant le PA-11 de 3000 g/mol où le temps de réaction est augmenté à 2h. Différents copolymères PEsBAs multi-blocs présentant des propriétés thermomécaniques très variables

ont ainsi été obtenus qui ont été caractérisés par RMN, SEC, DSC, rhéologie, SAXS, WAXS, AFM, TEM, DMA et dynamométrie.

I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des PEsBAs F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

I.2.1. Caractérisation par RMN

Les PEsBAs synthétisés ne sont pas solubles dans les solvants usuels tels que le tétrahydrofurane (THF), le diméthylformamide (DMF), et même l'hexafluoroisopropanol (HFIP). Afin de les solubiliser dans CDCl_3 , ces derniers sont préalablement modifiés chimiquement par réaction avec l'anhydride trifluoroacétique comme cela a pu être décrit dans les publications traitant des PEBAs, notamment par l'équipe de Wilkes¹ et c'est aussi cette technique qui est utilisée industriellement. Cette technique permet, en effet, de dériver les fonctions amide du bloc polyamide, en supprimant toutes les liaisons hydrogène. Le spectre RMN type du $\text{PEs}_{10000}\text{-O}(\text{CO})\text{-PA-11}_{3000}$ – caractéristique des analyses RMN obtenues – est indiqué Figure 3-87. Tous les autres spectres sont rapportés en annexe (Annexe 1).

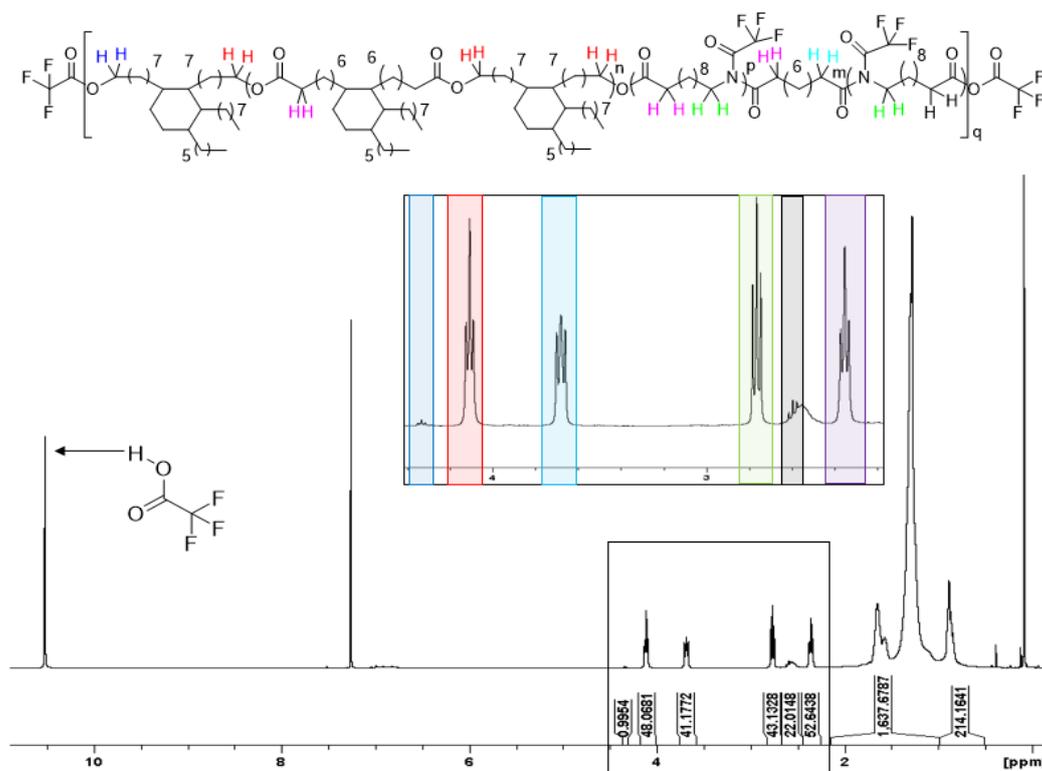


Figure 3-87 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, v/v) du HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 10000-3000

L'analyse RMN permet d'identifier les protons en α des groupements amide (à 2,8 ppm en vert et 3,7 ppm en bleu clair), des groupements ester (à 4,1 ppm en rouge et 2,4 ppm en violet), des bouts de chaînes alcool (à 4,4 ppm en bleu foncé) et des bouts de chaînes acide (à 2,6 ppm en noir). Il est important de mentionner que l'anhydride trifluoroacétique réagit également avec les fins de chaînes. *Via* les rapports d'intégration des différents signaux, il est possible d'estimer la valeur de masses molaires (en nombre, Mn) des copolymères ainsi que la nature et le taux des extrémités de chaîne. La mesure de la masse molaire est réalisée en émettant l'hypothèse que le polymère est parfaitement linéaire : tous les signaux sont intégrés, à ceux-ci, la masse molaire du groupement qui correspond est associée (exemple : $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2 \rightarrow \text{M} = \text{M}(\text{C}) + 2 \times \text{M}(\text{H}) = 12 + 2 = 14 \text{ g/mol}$, pour des protons en milieu de chaînes, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-(CO)-CH}_2 \rightarrow \text{M} = 2 \times \text{M}(\text{C}) + 2 \times \text{M}(\text{O}) + 2 \times \text{M}(\text{H}) = 62 \text{ g/mol}$ pour les protons en α de l'oxygène d'un ester. Pour les protons en α du carbone du carbonyle, seul le carbone et les deux protons sont comptabilisés. La même chose est faite pour une fonction amide. L'intégration du signal multiplié par la masse molaire du groupement correspondant est appelé contribution. Ainsi :

$$\text{Mn} = \frac{\text{Sommes des Contributions}}{\text{Fins de chaînes}}$$

$$\text{Où fins de chaînes} = \frac{\text{Intégration fin de chaîne CH}_2\text{OH} + \text{Intégration fin de chaîne CH}_2\text{COOH}}{2 (\text{Nb de fins de chaînes} \times 2 (\text{Nb de protons}))}$$

$$\text{Et Somme des contributions} = \sum_i \frac{\text{Intégration des protons du groupement } i \times \text{Mn groupement } i}{\text{Nb de protons du groupement } i}$$

Le rapport d'intégration des bouts de chaînes permet de déterminer une valeur en milli-équivalent par grammes. Les données sont rassemblées dans le

Tableau 3-6. A noter que l'incertitude principale de toutes ces valeurs repose sur le placement des bornes d'intégrations sur le logiciel Top Spin. L'incertitude est plus grande pour les polymères de hautes masses molaires car il y a moins de fins de chaînes et les protons correspondants sont plus difficilement détectables. Ainsi l'écart de masse molaire pour un copolymère peut-être de quelques centaines de g/mol à quelques milliers (<3000 g/mol d'écart) lorsque sa masse dépasse 40000 g/mol.

- L'analyse des données montre que la réaction d'extension de chaînes s'avère difficile dès lors que les pré-polymères de départ (et notamment le bloc PA-11) possèdent une masse molaire élevée ; c'est notamment le cas des copolymères $\text{PE}_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{3000}$ (F1 PE2000-b-PA3000 sur les figures), $\text{PE}_{5000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$ (F1 PE5000-b-PA1500), $\text{PE}_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ (F1 PE10000-b-PA600), $\text{PE}_{10000}\text{-O-(CO)-PA-}$

Chapitre 3

11₁₅₀₀ (F1 PE10000-b-PA1500), PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (F1 PE5000-b-PA3000), PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ (F1 PE5000-b-PA1500), pour lesquels le nombre de blocs liés reste faible et varie entre 2,2 et 4,8. Les autres systèmes, PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (F1 PE2000-b-PA600), PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (F1 PE5000-b-PA600), PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ (F1 PE2000-b-PA1500), PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (F1 PE2000-b-PA3000), possèdent un nombre de blocs enchaînés supérieurs entre 7,5 et 15,7.

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	NbUR ^c	Proport ^o massique Pripol 2033 (%)
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	40700	0,034	0,015	15,7	43
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	42000	0,014	0,034	7,5	50
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	34600	0,031	0,027	3,2	50
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	34200	0,037	0,021	5,3	43
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	36400	0,020	0,034	3,5	46
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	29400	0,036	0,032	2,1	40
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	39500	0,043	0,008	11,3	36
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	32700	0,040	0,021	4,0	35
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	23700	0,069	0,016	4,8	25
PEBA PA-11	22000	0,032	0,059	8,5	/
Pebax 2533	35000	/	/	/	/

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amide et ester, ^cNombre d'unité de répétition ($-(\text{Pes-O}(\text{CO})\text{-PA-11}(\text{CO})\text{-O})-$).

Tableau 3-6: Résultats RMN PEsbAs HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

L'obtention de nombres d'unités de répétitions limités lors de l'utilisation des pré-polymères les plus longs peut avoir plusieurs causes :

Un écart à la stœchiométrie est toujours possible vu les difficultés de mélange des pré-polymères. En effet, le dosage des bouts de chaîne par RMN (

Tableau 3-6) révèle que la quantité de fins de chaîne acide est supérieure à celle des extrémités alcool. Une erreur, même faible, de pesée ou de calcul des masses molaires des pré-polymères peut expliquer cet écart.

- Des réactions de transestérification entre un prépolymère diol et une fonction ester d'un copolymère multi-blocs peut également se produire qui entraîne une réduction de la taille des chaînes ; cependant, cette réaction n'est pas différenciable par analyse RMN.
- Enfin, l'effet Weissenberg, observé en raison d'une viscosité très élevée, génère une remontée du polymère autour de l'ancre ; le polymère n'est alors plus en contact avec le bord du tube et sa température chute pouvant entraîner un arrêt de la polymérisation.

1.2.2. Etude thermique et cristallisation

Tous les copolymères ont été analysés en DSC, directement à l'issue de leur synthèse. La 3-88, présente les thermogrammes correspondant au 2^{ème} cycle de chauffe et la Figure 3-89, les thermogrammes de refroidissement. La première chauffe permet de gommer l'histoire thermique du polymère. Les valeurs de T_g , T_c , T_f , et leurs enthalpies associées sont rassemblées dans le Tableau 3-7.

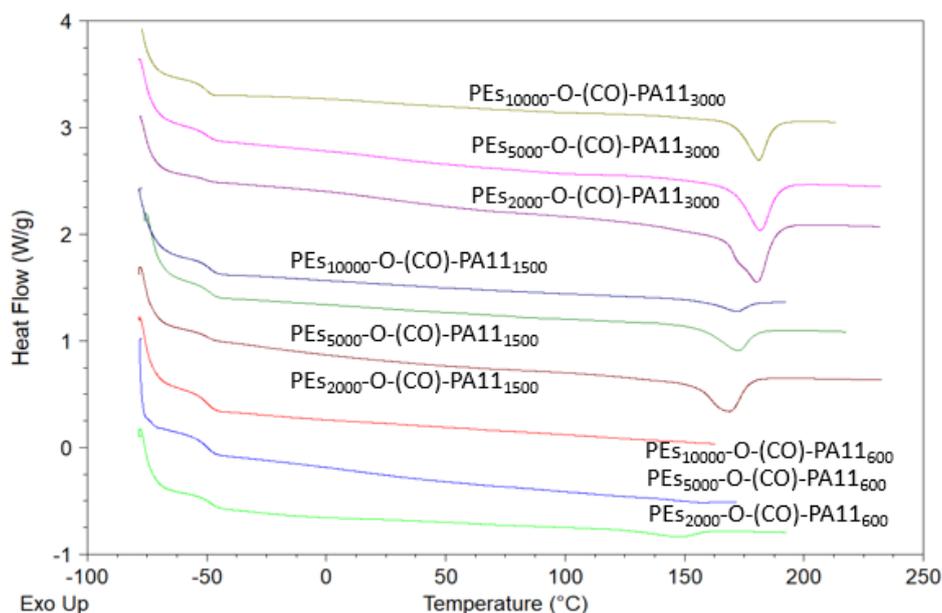


Figure 3-88 : Thermogrammes (2^{ème} chauffe à 20°C/min) des PESBAs HO-PES-O-(CO)-PA-11-COOH

L'analyse de ces thermogrammes révèle qu'à l'exception du système PES₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀, tous les copolymères sont semi-cristallins avec une température de transition vitreuse, T_g , quasi-constante qui varie entre -49°C et -47°C, quelle que soit la taille du bloc PES. De plus,

Chapitre 3

la valeur de ces T_g est très proche de celle du pré-polymère de départ ce qui laisse supposer qu'il y a bien une ségrégation entre les deux phases et que la phase rigide PA-11 ne se mélange pas ou peu, avec la phase souple.

En ce qui concerne la phase PA-11, des différences sont notables selon la taille des blocs. Les zones amorphes de la phase PA-11 ne sont pas détectées en DSC, -alors qu'elles le seront par analyse mécanique différentielle-, à l'exception du cas des blocs PA-11 de masse molaire 3000 g/mol pour lesquels une valeur de T_g de 20°C est observée. A noter que la T_g d'un PA-11 est de 43°C ; l'écart de T_g observée pour la phase amorphe du PA-11 peut s'expliquer par la faible masse molaire du bloc et/ou une miscibilité partielle avec le bloc PEs.

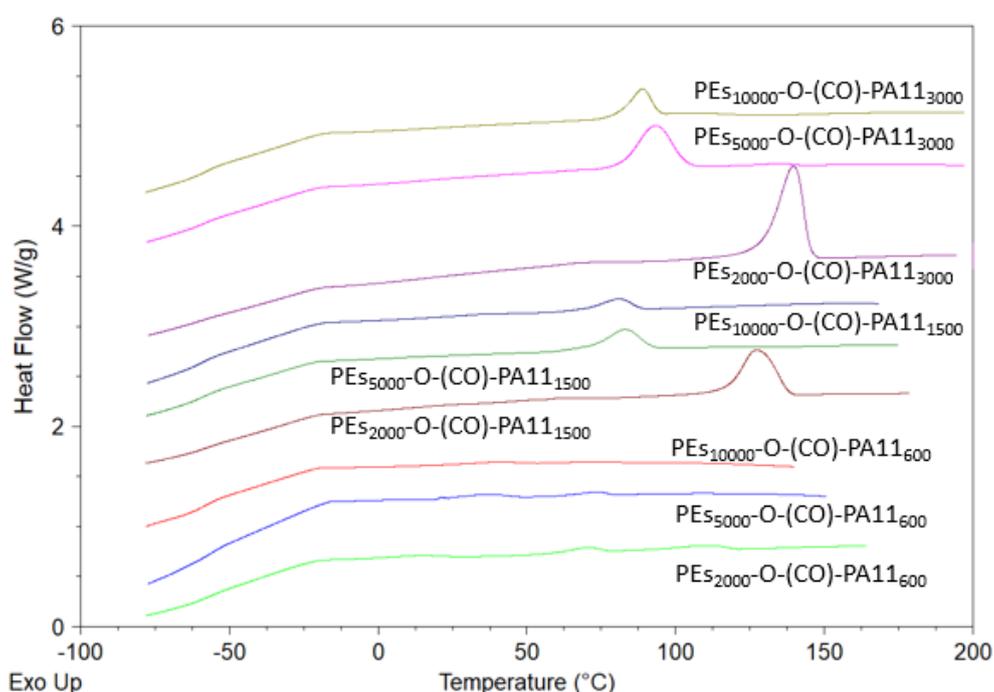


Figure 3-89: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des PESBAs HO-Pes-O-(CO)-PA-11-COOH

Comme il peut également être observé, la température de fusion de la phase cristalline du PA-11 dépend de la taille du pré-polymère initial. Les copolymères constitués des petits blocs PA-11 de masse 600 g/mol, sont très peu cristallins mais possèdent des températures de fusion supérieures (143 °C et 154 °C) à celle du pré-polymère PA-11 initial (deux T_f à 80 °C et 120 °C). En revanche, les copolymères constitués de blocs PA-11 de masse, 1500 ou 3000 g/mol, ont une température de fusion proche de l'homopolymère, PA-11, autour de 170°C et 180°C, respectivement. La température de cristallisation de ces copolymères, T_c , augmente avec la proportion en phase rigide jusqu'à 140°C, valeur très proche de celle du PA-11 (143°C). Pour les copolymères issus des pré-polymères rigides les plus petits, différentes températures de

cristallisation sont observées (Figure 3-89). Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de différents domaines cristallins de taille variable et/ou de plusieurs types de mailles cristallines.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ΦR/P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PE _S 2000-O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	-47	2/65/94	0,4/4/1	11/3	143	5,8
PE _S 5000-O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	-49	35/72	1,0/1,0	8/1	154	2,0
PE _S 10000-O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	-47	39/74	1,3/0,5	0/0	/	/
PE _S 5000-O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	-49	90	7,0	17/4	171	9,0
PE _S 10000-O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	-48	83	7,0	19/2	168	4,6
PE _S 10000-O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	-49	89	7,2	23/5	181	12,0
PE _S 2000-O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	-49	127	20,4	22/9	169	21,3
PE _S 5000-O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	-49/20	93	17,6	20/9	182	19,7
PE _S 2000-O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	-49/20	140	32,7	26/11	180	35,9
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité de la phase rigide(ΦR)/du polymère (P)

Tableau 3-7: Résultats DSC des PE_SBA_S HO-PE_S-O-(CO)-PA-11-COOH

L'enthalpie de fusion augmente avec la proportion de phase PA-11 cristalline. Les taux de cristallinité calculés en faisant le rapport des enthalpies de fusion mesurées sur l'enthalpie de fusion théorique d'un PA-11 100% cristallin (226 J/g)⁵ sont rapportés Tableau 3-3. Ce taux de cristallinité (nommé par la suite X) augmente avec la taille et la proportion du bloc PA-11. Des valeurs de X comprises entre 0 pour le copolymère PE_S10000-O-(CO)-PA-11₆₀₀ dont la proportion massique en phase rigide est la plus faible (5 %) jusqu'à 26 % pour le PE_S2000-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ dont la proportion massique en phase rigide est la plus importante (60 %) sont obtenues. Rapporté à la masse totale de l'échantillon, le pourcentage de phase cristalline a également été calculé, laquelle représente au plus 11% de la matière (Tableau 3-7). La

Chapitre 3

proportion de phase cristalline est donc faible et inférieure à celle des Pebax couramment employés. A titre d'exemple, le Pebax 2533 possède un taux de cristallinité de 36 % (30% pour le PTMG et 6 % pour le PA-12) contrairement au PEs₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ qui n'a un taux de cristallinité que de 3%. A noter la température de cristallisation particulièrement basse des copolymères PEs₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (93 °C), et PEs₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (89 °C), en comparaison à celle du PEs₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (140 °C) indiquant une difficulté de cristallisation pouvant provenir du faible nombre d'unités de répétition de ces copolymères.

Pour compléter l'analyse de la phase cristalline de ces copolymères multi-blocs, des analyses en WAXS ont été réalisées (Figure 3-90) sur des échantillons mis en forme et donc avec une histoire thermique différente de ceux analysés en DSC. Le procédé utilisé pour la mise en forme est décrit dans la partie matériel et méthodes. Néanmoins pour rappel, les copolymères sont fondus à Tf+30°C pendant 20 min puis laissés refroidir à température ambiante. Hormis pour le PEs₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ qui est totalement amorphe, comme observé en DSC, l'analyse par WAXS de tous les copolymères multi-blocs révèlent des signaux de diffraction caractéristiques d'une cristallisation dans la phase α triclinique, communément rencontrée pour le PA-11 (pics à 7, 20 et 23° - Figure 3-90). Cependant le mode de cristallisation des copolymères s'avère différent de celui des pré-polymères pour lesquels un changement de phase, selon la taille des pré-polymères, avait été observé (chapitre II). Tout comme en DSC, l'augmentation de la cristallinité est remarquable en fonction de l'augmentation du taux de phase rigide. En revanche, contrairement aux résultats DSC, il est plus difficile de constater une augmentation de cristallinité avec l'augmentation de la taille du bloc rigide à proportion égale. Comme déjà évoqué, cette différence peut être due aux différentes histoires thermiques des échantillons analysés par DSC et WAXS.

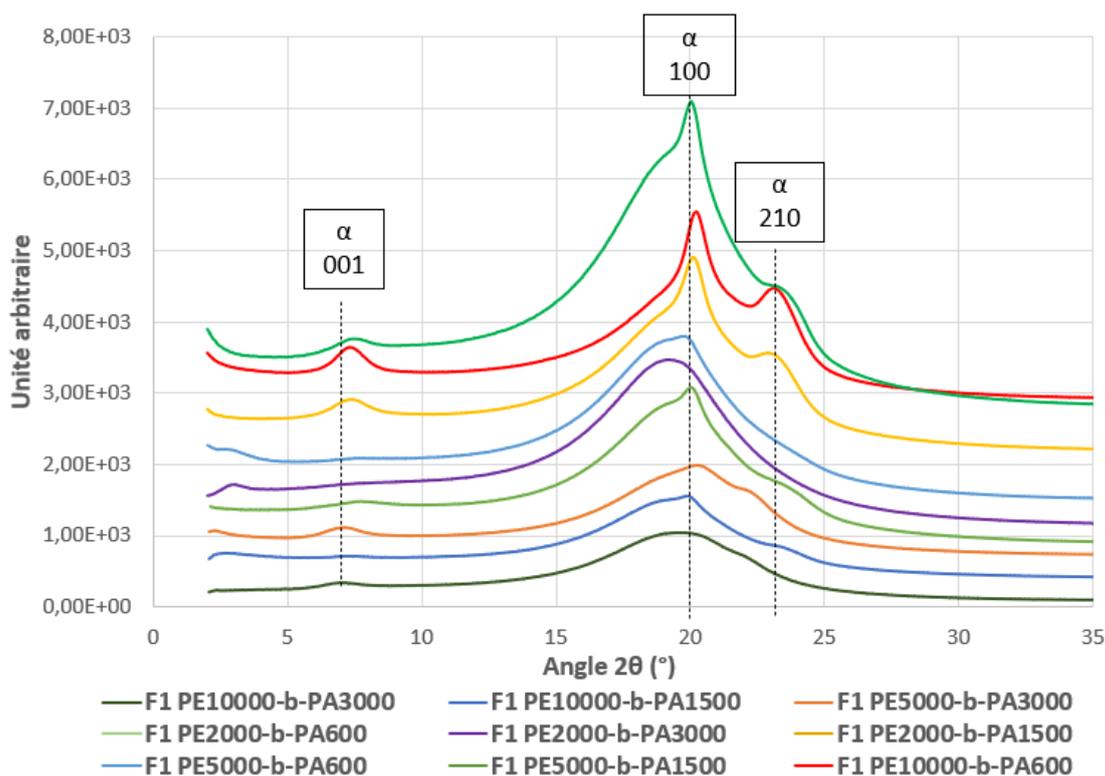


Figure 3-90 : Courbes obtenues en WAXS pour les PEbAs HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

1.2.3. SAXS, AFM et TEM

L'analyse SAXS, réalisée sur les échantillons mis en forme permet d'évaluer la morphologie des polymères analysés. La Figure 3-91, représente les profils SAXS, c'est-à-dire les intégrations azimutales de l'intensité lumineuse détectée, de certains copolymères PEsBA, qui possèdent tous la même proportion massique en phases souple et rigide et comparables au Pebax 2533 (77% en phase souple et 23% en phase rigide) et au PEBA synthétisé au laboratoire contenant le PA-11.

Les profils SAXS ne présentent pas réellement de signaux bien définis caractéristiques d'une morphologie spécifique des copolymères à blocs. C'est plutôt un 'bosselage' qui est observé, synonyme d'un phénomène de ségrégation. Ce comportement est habituellement observé pour des copolymères multi-blocs dont la ségrégation est gouvernée par la cristallisation de l'un des blocs. Par exemple, dans le cas des Pebax, cette cristallisation est gouvernée par le bloc PA-12². La courbe noire sur la Figure 3-91 – représentative du PEBA contenant le PA-11 – illustre bien ce type de comportement également.

Chapitre 3

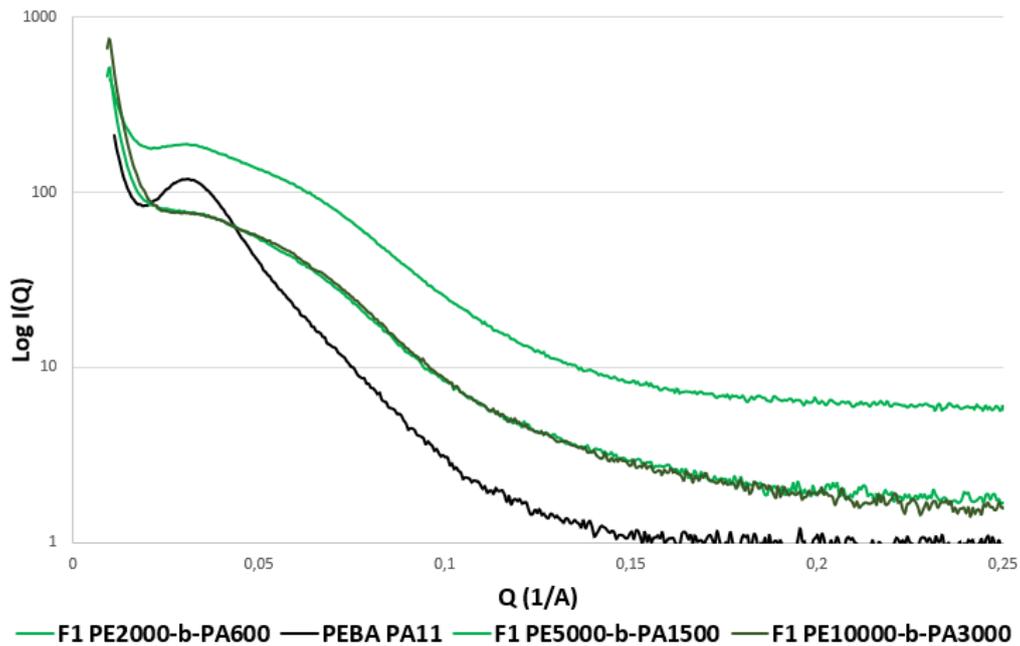


Figure 3-91 : Profils SAXS des PEBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Le signal observé pour le copolymère $PE_{2000}\text{-O}(\text{CO})\text{-PA-11}_{600}$ (courbe en vert clair), fait apparaître plus nettement ce phénomène de 'bosselage' aux faibles valeurs de q (0,03), par comparaison aux signaux des deux autres copolymères, preuve d'une ségrégation de phase plus nette en comparaison des signaux des $PE_{10000}\text{-O}(\text{CO})\text{-PA-11}_{3000}$ et $PE_{5000}\text{-O}(\text{CO})\text{-PA-11}_{1500}$. Autrement dit, il y a moins d'interpénétration de phases avec des domaines plus homogènes en taille et position. Les pics semblent être tous à la même valeur de q , signifiant que malgré l'augmentation de la taille des blocs, les domaines rigides et souples sont de tailles équivalentes.

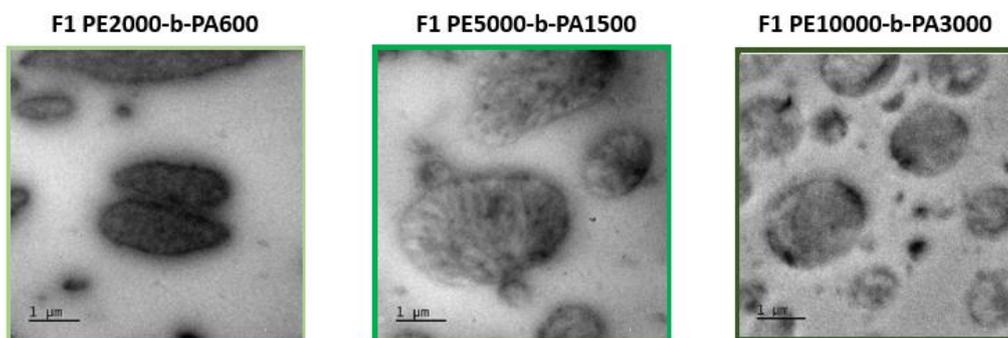


Figure 3-92 : Images TEM contrastées par l'iode des PEBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Les mêmes systèmes ont été caractérisés par TEM (Figure 3-92). Pour cela les échantillons ont été cryo-coupés et déposés sur une grille puis traités à l'iode, afin de générer un effet de contraste ; l'iode se fixe sur les atomes d'azote des blocs rigides du PA-11. En accord avec les analyses SAXS, ces images révèlent bien un phénomène de ségrégation de phase, sans

morphologie particulière. Les zones sombres correspondent à la phase rigide et les zones claires à la matrice souple. Les tailles inhomogènes des domaines observés sont en accord avec les pics larges obtenus en SAXS.

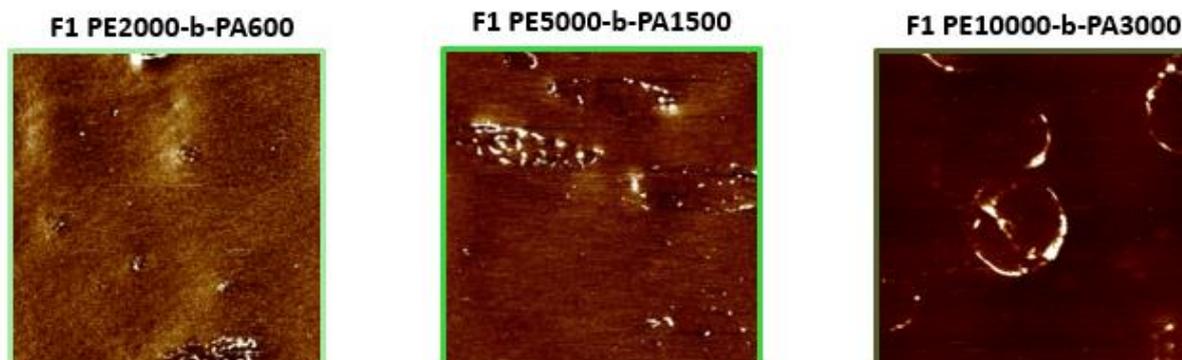


Figure 3-93 : AFM tapping mode (images de 4 μ m) des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

L'analyse AFM des copolymères multi-blocs a également été réalisée en 'Tapping mode', Figure 3-93. Pour ce faire, les mêmes échantillons analysés par TEM (mais non traité à l'iode) sont analysés selon deux techniques de microscopie à force atomique, à savoir par contraste de phase et par hauteur, comme détaillé en fin du chapitre I. Même en phase, technique permettant d'avoir une indication comparative entre la présence de zones rigides et de zones molles - images de la Figure 3-93, il est difficile de distinguer des domaines. Les points et lignes blanches correspondent aux segments polyamides. Ces images nous permettent juste de dire qu'il y a séparation de phase sans affirmer la présence de domaine rigide où apparaîtrait également des zones cristallines du PA-11. En couplant ces résultats aux images vues en TEM, il est possible que les zones blanches correspondent à la phase cristalline à l'intérieur des domaines rigides.

1.2.4. Rhéologie des PEsBAs F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Pour réaliser tous les essais rhéologiques, des pastilles ont été découpées à l'aide d'un emporte-pièce suite à la mise en forme sous presse des copolymères. Les échantillons sont séchés sous vide à 70 °C pendant 18 h précédant le test.

Les propriétés rhéologiques de ces copolymères multi-blocs ont ensuite été évaluées en mode plan-plan (8 mm de diamètre), à l'état fondu, à la fréquence de sollicitation de 1 Hz, et 5% de contrainte. Afin de choisir le pourcentage de contrainte à appliquer, une étude du domaine visco-élastique du copolymère multi-blocs a été réalisée (voir matériel et méthodes).

Chapitre 3

Une rampe de température de 3°C/min sous azote a été appliquée entre $T_f - 10$ °C et 350 °C (Figure 3-94). Le cisaillement n'est pas possible en-dessous de cette température car le couple nécessaire pour faire pivoter les plateaux est trop grand (> 1 N).

Seules les analyses rhéologiques en température de deux copolymères aux comportements 'les plus extrêmes' sont illustrés Figure 3-94. Le comportement du F1 PE2000-b-PA600 (courbe vert clair) est surprenant ; malgré la fusion des zones cristallines à 140°C, le module de conservation reste au-dessus du module de perte. Ce comportement viscoélastique est conservé jusqu'à 350 °C, ce qui est assez exceptionnel et la chute des modules au-delà de 330 °C signifie qu'il y a bien une relaxation des chaînes et donc que le matériau n'est pas réticulé. Ce type de comportement peut s'expliquer par un effet de la masse molaire, la présence de ramifications voire un état ordonné malgré la fusion des cristaux de PA-11. Le copolymère PES₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (courbes rouges) a un comportement plus proche d'un thermoplastique. Le module de conservation devient inférieur au module de perte (vers 190 °C), exprimant un comportement plus liquide du copolymère. Néanmoins, une chute plus importante des modules indiquant l'écoulement terminal est remarquée seulement à partir de 310 °C.

Concernant l'influence de la masse molaire, celle du PES₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ est une des plus basses et celle du PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ la plus élevée, ce qui peut expliquer la différence de comportement. L'éventuelle présence de ramifications va, quant à elle, également impacter le comportement viscoélastique ; la présence de ramifications, pénalisant la relaxation des chaînes. Le comportement de tous les copolymères se rapprochent de celui du PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀, suggérant que tous les copolymères se comportent comme des polymères de masse molaire élevée. Or, comme vu précédemment (Tableau 3-6), cela n'est pas le cas. Le seul effet de la masse molaire ne peut donc expliquer totalement les comportements observés et suggère donc la présence de ramifications dans chacun des copolymères synthétisés. La présence de trimères dans les *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol peuvent induire ces ramifications. Ces résultats sont en accord avec les valeurs élevées de M_z/M_w obtenus dans le chapitre 2 pour les pré-polymères.

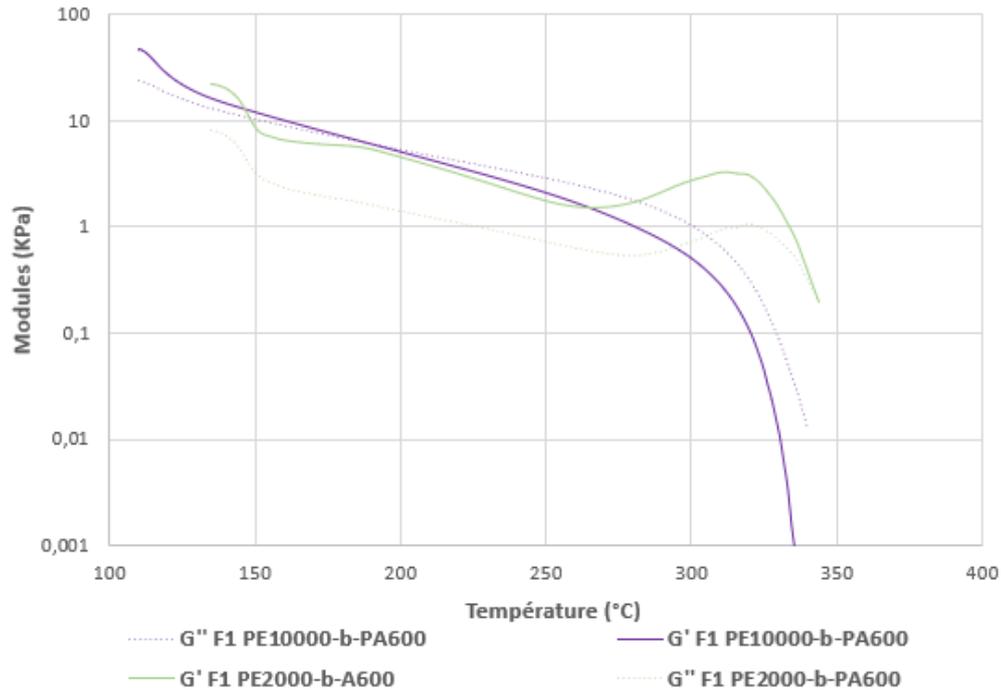


Figure 3-94 : Rhéologie en température de deux copolymères PESBA 1

Afin de mieux comprendre le comportement rhéologique de ces copolymères multi-blocs, des essais en variation de fréquence (entre 0,06 et 100 Hz) à température constante (ici 220°C) ont été réalisés. Ce type d'essais est habituellement rapporté dans la littérature.^{3,4,7} De nouveau, les copolymères aux comportements 'les plus extrêmes' sont représentés (Figure 3-95), tous les autres sont indiqués en annexe. Sur la Figure 3-95, les deux types de comportement sont clairement observés. Dans le cas de $PE_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$, le module de conservation est supérieur au module de perte sur toute la gamme en fréquence, traduisant un comportement viscoélastique du copolymère. Les courbes des modules se croisent à 0,2 rad/s, indiquant l'absence de réticulation, mais aussi que les chaînes n'ont pas encore totalement relaxé malgré la fusion des phases cristallines. La durée de l'expérience pour la mesure à faible fréquence laisse le temps au polymère de s'oxyder et peut expliquer la dégradation et ainsi la remontée des modules observés pour des fréquences angulaires inférieures à 0,2 rad/s.

En revanche, à la température de 220°C, le copolymère $PE_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ présente le comportement d'un liquide visqueux, avec un module de perte toujours supérieur au module de conservation. A noter que l'écoulement terminal de ce copolymère devrait être visible à fréquence encore plus basse. Il est caractérisé par des valeurs de coefficient directeurs de 1 et 2 pour les courbes de modules de perte et de conservation respectivement. A 0,01 rad/s, le

Chapitre 3

coefficient directeur du module de perte est de 0,9 tandis que celui de la courbe du module de conservation est de 1,4.

Tous les autres copolymères ont un comportement semblable au $PE_{S2000}-O-(CO)-PA-11_{600}$. Là encore, la valeur de la masse molaire⁸ et la présence de ramifications⁷ influent sur ces comportements et retardent la relaxation.

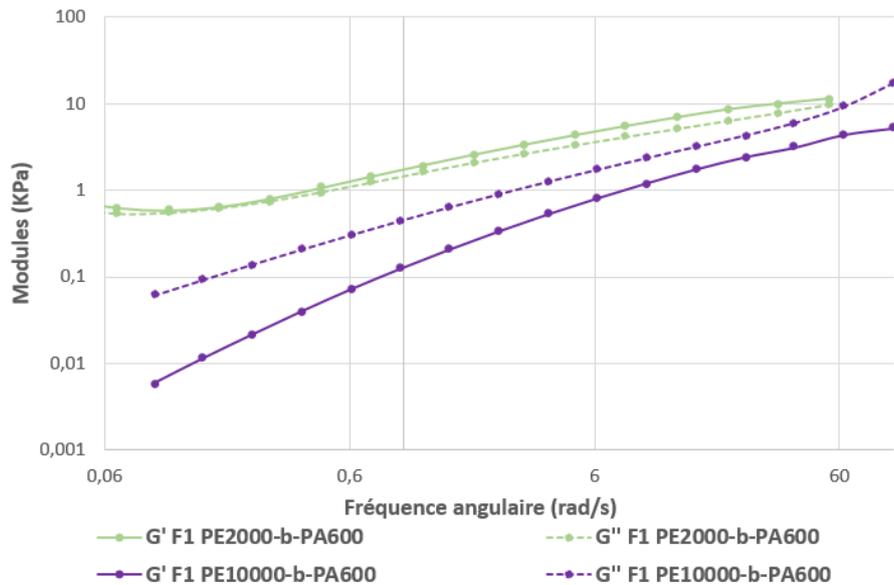


Figure 3-95 : Modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence à 220°C pour deux copolymères $PE_{SBA HO}-PE_{S-O-(CO)-PA-11-COOH}$

Enfin, ces analyses rhéologiques semblent montrer un comportement différent en fonction de la taille et la proportion du bloc souple PEs. Il est possible que ces différences de comportement résultent des caractéristiques du *Pripol*® 2033 diol. En effet, le *Pripol*® 2033 diol contient un taux de trimère de 0,6% (annoncée par la fiche technique du vendeur) qui peut effectivement entraîner la formation de ramifications. Ainsi, les copolymères multi-blocs possédant un pré-polymère PEs de petite taille et donc une proportion relative en *Pripol*® 2033 diol plus importante, ont le comportement d'un matériau polymère très ramifié alors que ceux possédant un PEs souple plus long (avec une proportion plus faible mais tout de même supérieure en *Pripol*® 2033 diol par rapport au *Pripol*® 1009 diacide) ont un comportement plus fluide à l'état fondu.

La poursuite de l'étude du comportement rhéologique des autres familles de copolymères nous permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

I.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA F1 : HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH F1

I.3.1. Analyse Mécanique Dynamique des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

L'analyse mécanique dynamique (DMA) des copolymères multi-blocs a été réalisée sur des barreaux (20 mm x 5 mm x 2 mm) découpés à l'aide d'un emporte-pièce suite à la mise en forme sous presse des copolymères. Les échantillons sont séchés sous vide à 70°C pendant 18h précédant le test permettant d'éviter une possible reprise en eau. Cette analyse permet d'évaluer le comportement viscoélastique des copolymères et de mesurer les modules de conservation, E' et de perte, E'' . Le test est réalisé en traction, c'est-à-dire que le copolymère est mis sous une contrainte d'étirement de 0,1% (dans son domaine linéaire préalablement contrôlé) à une fréquence de 1Hz. Une rampe de température de 3 °C/min est fixée. Le copolymère PE₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ étant trop mou et collant, il n'a pas pu être analysé.

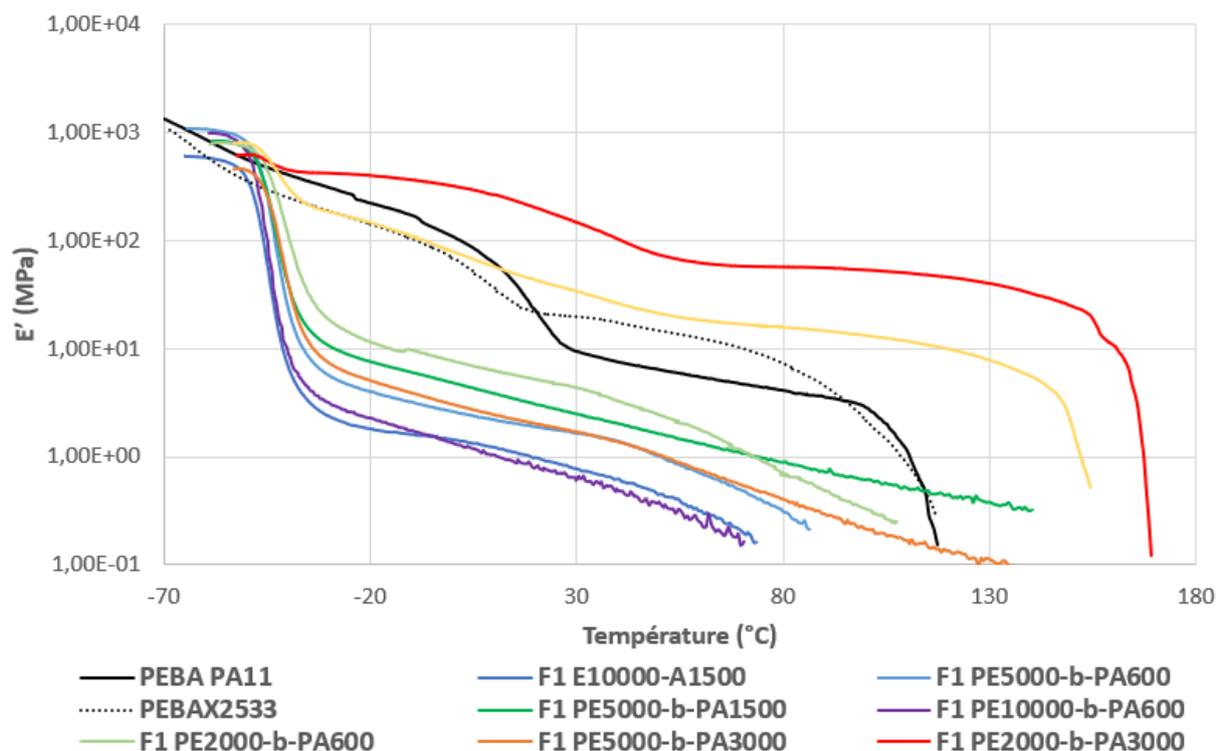


Figure 3-96: Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH et comparaison avec les PEBA (en noir) (3°C/min)

Les variations des modules de conservation des différents copolymères PEsBA sont rassemblées Figure 3-96 et comparées à celles du *Pebax*® 2533 et du PEBA contenant le PA-

Chapitre 3

11 (en pointillé noir pour le 2533 et trait plein noir pour le PEBA PA-11). Ces courbes font apparaître une évolution logique du module en fonction de la proportion en phases souple et rigide, comme il est également possible de le voir dans le Tableau 3-8. Les copolymères comportant une proportion en phase souple importante ($> 60\%$, vert bleu et violet) voient leur module d'élasticité chuter fortement après la T_g de la phase souple et sont très éloignés du Pebax de référence. En revanche, lorsque la proportion en PA-11 est importante ($> 40\%$, jaune et rouge) cette chute du module est moins marquée. En effet, hormis pour le copolymère $PE_{5000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ qui possède un module étonnamment bas, une augmentation logique du module est constatée en fonction de l'augmentation de la proportion en phase rigide au sein du copolymère et de la cristallinité. Le module du F1 $PE_{5000}-b-PA_{3000}$ aurait dû se retrouver plus proche de celui du F1 $PE_{2000}-b-PA_{1500}$ (courbe jaune). Pour cause, ce dernier possède un nombre d'unité de répétition bien plus important (11) en comparaison du $PE_{5000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ (4).

Le comportement particulier des PEBA s'explique par la nature cristalline du PTMG constituant la phase souple qui garantit une telle valeur de module jusqu'à environ $15^\circ C$ (point de fusion du PTMG).

Il est aussi possible de remarquer une baisse du module E' , à proportion égale i.e. pour les mêmes couleurs, lorsque la taille des blocs rigides et souples augmente. En effet, E' copolymère en vert $< E'$ copolymère en vert clair est constaté. Ce résultat est tout à fait en accord avec une baisse du nombre de motif de répétition.

A haute température, un comportement globalement différent du Pebax est observé. Il n'y a pas de rupture de pente liée au fluage comme il est possible de voir sur les PEBA ou encore pour les copolymères $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ et $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{1500}$. Lorsque le polyamide est en proportion assez importante dans le copolymère ($> 40\%$, jaune et rouge), les zones cristallines agissent comme un maintien de la structure. A l'inverse, pour les copolymères contenant moins de 40% en masse de phase rigide, le taux de cristallinité n'est pas assez important et les propriétés s'effondrent. Il n'y a pas de plateau caoutchoutique observé.

Néanmoins, une augmentation de la stabilité en température avec la taille du bloc rigide utilisé est observable. Ceci se remarque assez bien entre le Pebax synthétisé au laboratoire contenant un bloc de PA-11 de $600g/mol$ et les deux copolymères $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ et $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{1500}$ où la chute de module dû à la fusion des cristaux de PA-11 est observé à des

températures croissantes en fonction de la taille du pré-polymère HOOC-PA-11-COOH employé.

Les courbes de $\tan \delta$ (Figure 3-97) sont les mesures accessibles les plus importantes pour contrôler le retour élastique, une des propriétés mécaniques caractéristiques des matériaux *Pebax*®. En effet, plus la valeur de $\tan \delta$ (ou facteur de perte) est faible, plus le retour élastique est important. Le facteur de perte, est défini comme le rapport du module de perte divisé par le module de conservation. En outre, plus ce facteur de perte est faible, plus le polymère est dynamique, et plus le retour d'énergie est élevé. A titre d'exemple, le *Pebax*® 2533 possède une valeur de $\tan \delta = 0,02$ à température ambiante (20-25°C), valeur de référence pour cette étude.

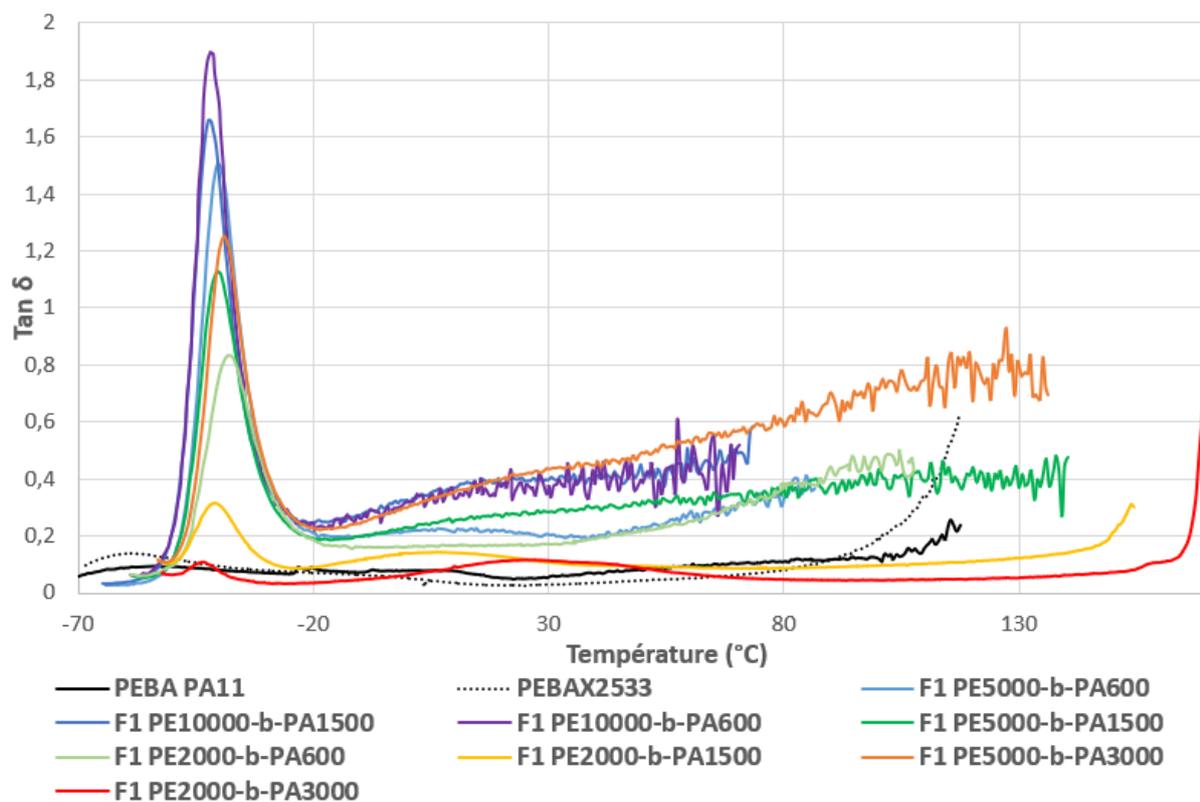


Figure 3-97: $\tan \delta$ obtenus par DMA des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH et comparaison avec les références PEBAX (en noir)

La valeur de $\tan \delta$ du PEBA réalisé au laboratoire avec du PA-11 au lieu du PA12 contenu dans le *Pebax*® 2533 est égale à 0,05. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est finalement de comprendre quels sont les points clés permettant d'avoir de faibles facteurs de perte à température ambiante. Comme indiqué Figure 3-97, les deux copolymères qui possèdent des facteurs de perte bas sont ceux qui possèdent un taux plus important en phase rigide et donc en

Chapitre 3

phase cristalline, à savoir le PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ et le PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀. Il semble là encore que le PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀, malgré son taux important de phase rigide, ne soit pas assez cristallin (comme l'a montré l'analyse WAXS), car son nombre d'unités de répétition est faible. Logiquement, le facteur de perte augmente lorsque la proportion en phase souple augmente.

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Tan δ minimal
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	4,8	0,17	0,16
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	1,8	0,20	0,19
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	0,7	0,34	0,22
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	2,8	0,28	0,19
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	0,8	0,42	0,25
PES ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	/	/	/
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	38	0,11	0,08
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	1,8	0,43	0,22
PES ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	180	0,11	0,04
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 3-8 : Récapitulatif des résultats DMA des PEsBA F1

Pour tous les copolymères PEsBA, le pic lié à la T_g de la phase souple s'étale entre environ -50 et -16 °C, donc cela n'a pas d'influence sur les valeurs du facteur de perte à la température d'utilisation du matériau. En revanche, et contrairement à la DSC, il est possible de détecter la T_g de la phase amorphe du PA-11, entre 10 et 15 °C, pour tous les copolymères issus de blocs PA-11 de masse molaire 600 et 1500 g/mol. Dans le cas des blocs PA-11 les plus longs (3000 g/mol, violet et orange), la T_g est située autour de 25°C, le facteur de perte est alors élevé à température ambiante.

1.3.2. Tests contrainte-déformation des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Quelques essais de tests mécaniques en traction ont été réalisés sur un minimum de trois éprouvettes normalisées (H3) lorsque les échantillons étaient d'apparence correcte (absence de bulles, etc.), suite à leur mise en forme sous presse. Les éprouvettes sont séchées sous vide pendant 18h à 70°C avant de réaliser ces tests.

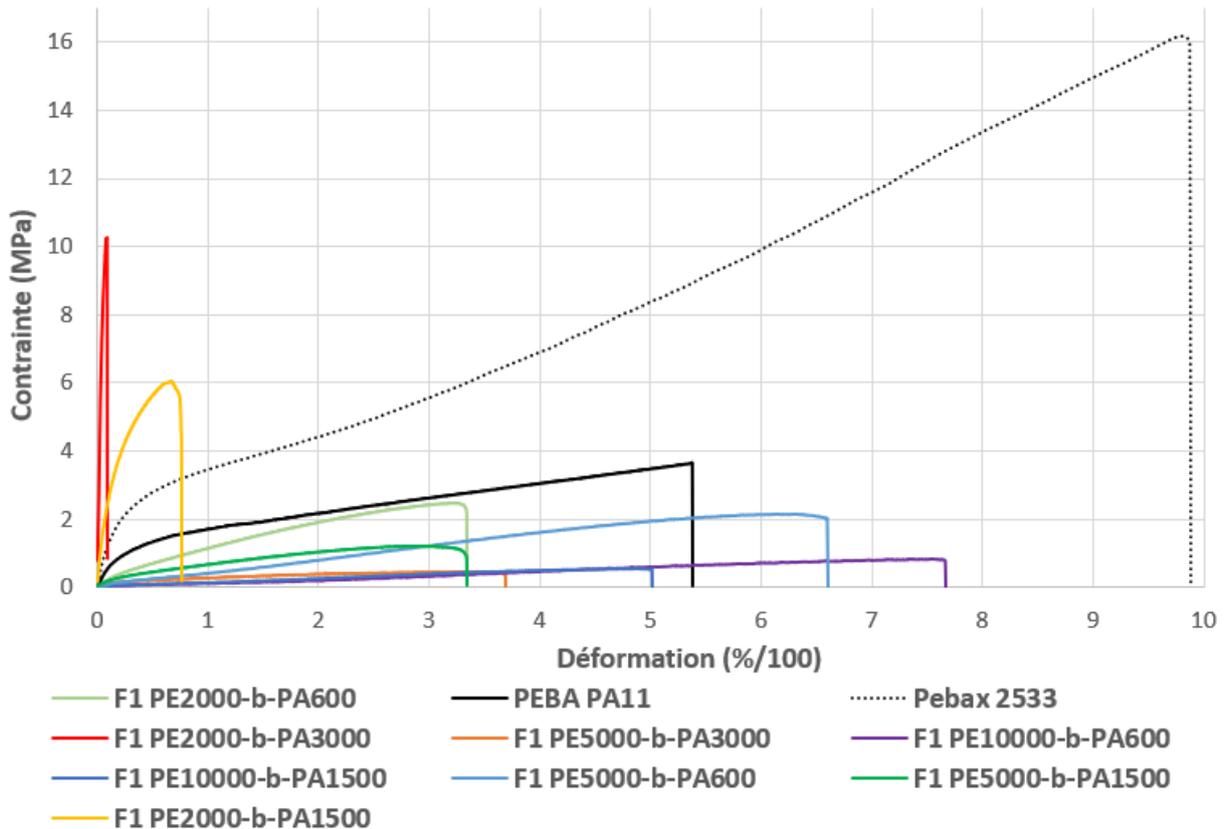


Figure 3-98 : Tests en traction (50mm/min) des PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Les courbes contrainte-déformation (Figure 3-98) des copolymères multi-blocs révèlent des contraintes et des déformations à la rupture bien plus faibles que celles du *Pebax*® 2533 pris comme référence. De façon logique, la contrainte à la rupture augmente avec la proportion en phase rigide contenue dans le copolymère tout comme le module d'Young (Tableau 3-9). Les valeurs de module sont obtenues en prenant le coefficient directeur de la droite affine constituée par les premiers points de chaque courbe. *A contrario*, l'allongement à la rupture suit l'évolution inverse. Ce comportement peut avoir plusieurs origines. Si on exclut la présence de microbulles non visibles à l'œil nu, l'obtention de masses molaires trop faibles peut expliquer une rupture des échantillons pour de faibles contraintes. De plus, comme évoqué précédemment, la présence de ramifications pour tous les copolymères, à l'exception du PEs₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ qui

Chapitre 3

possède l'élongation maximale (proche de 800 %) malgré une masse molaire assez faible, pourrait également justifier ce comportement. En effet, comme l'a montré notamment Puskas⁹, sur des copolymères à blocs de type polystyrène-polyisobutylène aux architectures différentes, l'apport simplement d'une ramification entraîne une chute de l'élongation à la rupture.

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PEs ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	2,4	1,0	330
PEs ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	0,8	2,0	660
PEs ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	0,4	0,8	770
PEs ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	1,6	2,8	330
PEs ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	0,4	0,5	500
PEs ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	/	/	/
PEs ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	34	6	70
PEs ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	1,4	0,5	370
PEs ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	174	10	9
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 3-9 : Récapitulatif des résultats des essais contraintes-déformations des PEsBA F1

Une diminution de la déformation et de la contrainte, à la rupture sont remarquées lorsque la taille des pré-polymères employés est plus grande. En effet, à proportion égale, c'est-à-dire pour un même taux de blocs (couleurs vert clair, vert et vert foncé, orange et jaune et bleu et bleu foncé, Figure 3-98), les copolymères possédant les blocs les plus courts (couleurs claires) possèdent des élongations et des contraintes à la rupture plus importantes que ceux issus de blocs plus longs (couleur foncé). Cette observation est clairement à mettre en rapport avec un nombre de motifs de répétition plus élevés pour les copolymères élaborés à partir de précurseurs courts. La même tendance est observée dans le cas des modules d'Young de ces copolymères.

En comparaison avec le PEBA comprenant du PA-11, le PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ a une élongation et une contrainte à la rupture plus faible. D'ailleurs son comportement se rapproche de celui d'un élastomère, en effet la courbe représentant le comportement d'un élastomère en traction est idéalement une droite affine, i.e. il n'a pas de comportement ductile observé, plus caractéristique d'un polymère thermoplastique par exemple.

Conclusion sur les F1 : PEsBA HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH

Dans cette partie, 9 copolymères à blocs différents de type PEsBA ont été synthétisés par polycondensation à la stœchiométrie des fonctions réactives des pré-polymères polyesters dihydroxytélchéliques souples HO-PEs-OH, constitués de dimères d'acides gras (*Pripol*® 1009 et 2033) avec des pré-polymères rigides polyamide 11 dicarboxytélchéliques, HOOC-PA-COOH.

De manière générale, des masses molaires de 23 à 40 Kg/mol et des nombres d'unités de répétition croissants lorsque la taille des blocs employés est plus petite sont obtenus. En DSC, des faibles taux de cristallinité de la phase rigide PA-11 sont observés.

Simplement, la ségrégation de phase est constatée, par microscopie TEM et AFM. Du fait de l'obtention de faibles masses, et une faible cristallinité, les propriétés mécaniques de ces copolymères s'effondrent dès lors que la T_g est dépassée, excepté pour des copolymères dont la proportion en phase rigide est assez élevée (> 40 %).

De plus, il semble que ces copolymères ne s'écoulent pas en fondu. En effet, la plupart des copolymères gardent un comportement viscoélastique malgré la fusion du bloc PA-11. Ainsi leur viscosité est très élevée ce qui est limitant pour leur mise en forme mais également pour l'obtention de masse molaire élevées dans le réacteur utilisé. Ce comportement pourrait être la conséquence de ramifications des chaînes liées à la présence de trimère dans la composition du *Pripol*® 1009 diacide et surtout du *Pripol*® 2033 diol (monomère majoritaire dans la synthèse des pré-polymères HO-PEs-OH utilisés dans cette partie). Ces résultats sont en accord avec les valeurs élevées de M_z/M_w obtenues en SEC pour les pré-polymères polyesters. De plus l'hypothèse est en accord avec l'obtention de faibles elongations à la ruptures constatées pour les tests de tractions.

La famille suivante, HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂, est composé des pré-polymères HOOC-PEs-COOH, donc moins riches en *Pripol*® 2033 diol. Son étude nous permettra d'apporter plus d'informations sur cette hypothèse.

II. Synthèse et caractérisation des PEsBA F2 : HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

II.1. Synthèse des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Cette partie décrit la seconde famille F2 de PEsBA représenté par HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂. Dans ce cas, le pré-polymère souple PEs possède des extrémités de chaîne acide et le pré-polymère rigide PA-11 est terminé diamine, comme représenté Figure 3-99.

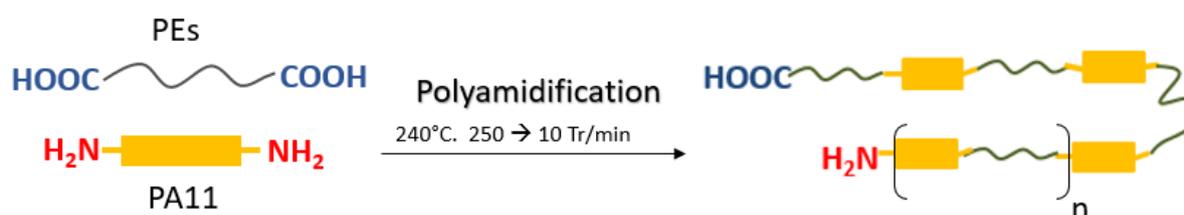


Figure 3-99: Schéma de synthèse des PEsBA HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂.

A la différence de la réaction de polyesterification, la réaction de polyamidification n'a pas nécessité l'emploi de catalyseur. A l'instar de la famille 1, la réaction est suivie par mesure du couple. Le temps initial de la polymérisation, t_0 , est considéré suite à la fusion du pré-polymère PA-11 diamine, lorsque le couple lié à la rotation de l'ancre dans le milieu homogène et fluide, est minimal. Au cours de la polymérisation, un effet Weissenberg a été observé qui est limité par la diminution de la vitesse de rotation avec l'augmentation de la viscosité au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. A nouveau, la réaction est arrêtée lorsque le copolymère est enroulé autour de l'ancre ou lorsque le couple n'augmente plus. De manière générale, les temps moyens de polymérisation sont plus courts (temps moyen de 1h), preuve d'une cinétique plus rapide qu'en polyesterification ; les copolymères de cette famille ont également un aspect plus rigide que leurs homologues de la famille F1.

II.2. Caractérisations structurales et morphologiques des F2 HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

II.2.1. Analyse RMN des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

A l'instar des copolymères de la famille 1, les copolymères de la famille 2 ne sont pas solubles dans les solvants usuels, et leur analyse par RMN requiert une modification chimique préalable avec l'anhydride trifluoroacétique.

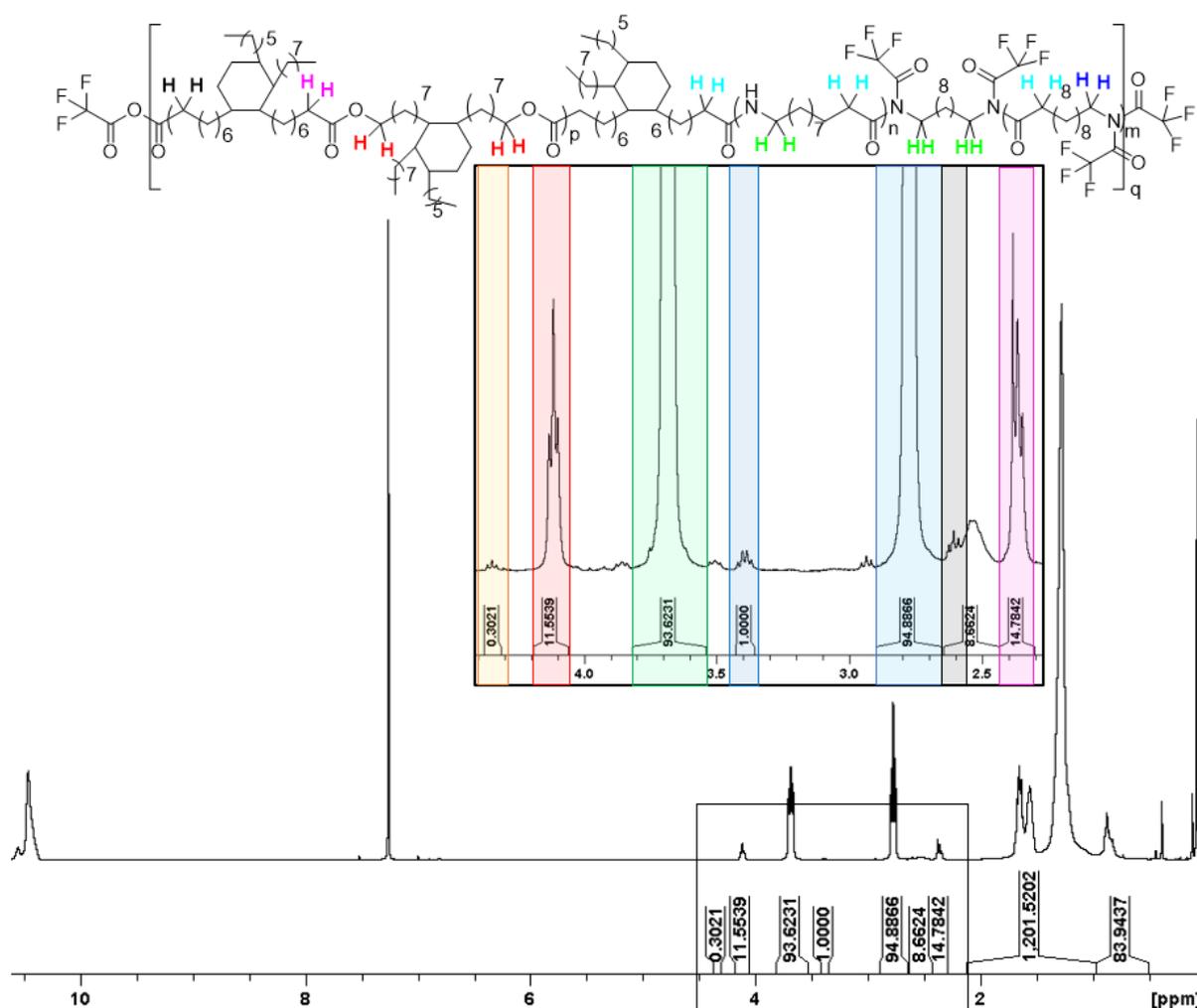


Figure 3-100: RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1) du HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂ 2000-3000

A titre d'exemple, la Figure 3-100 représente le spectre du PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ (2000-3000 F2) sur lequel il est possible d'identifier les protons en α des groupements amide à 2,8 ppm (en vert) et à 3,7 ppm (en bleu clair), des groupements ester à 4,1 ppm (en rouge) et 2,4 ppm (en violet) ainsi que des bouts de chaîne amine à 3,4 ppm (en bleu foncé) et acide à 2,6 ppm (en noir). Finalement, les fonctions amide créées lors de l'extension de chaîne ne sont pas

différenciables des fonctions amide déjà présentes dans le pré-polymère PA-11. Le contrôle des fins de chaîne permet ainsi de suivre le déroulement de la polymérisation. La présence de bouts de chaînes alcool (à 4,4 ppm en orange) est également constatée, suggérant qu'une réaction secondaire correspondant à l'attaque du carbonyle d'un groupement ester de la chaîne du pré-polymère souple (ou du bloc correspondant dans le copolymère) par une fonction amine a pu se dérouler, conduisant à la formation d'une fonction amide et de fonctions alcool (Figure 3-101).

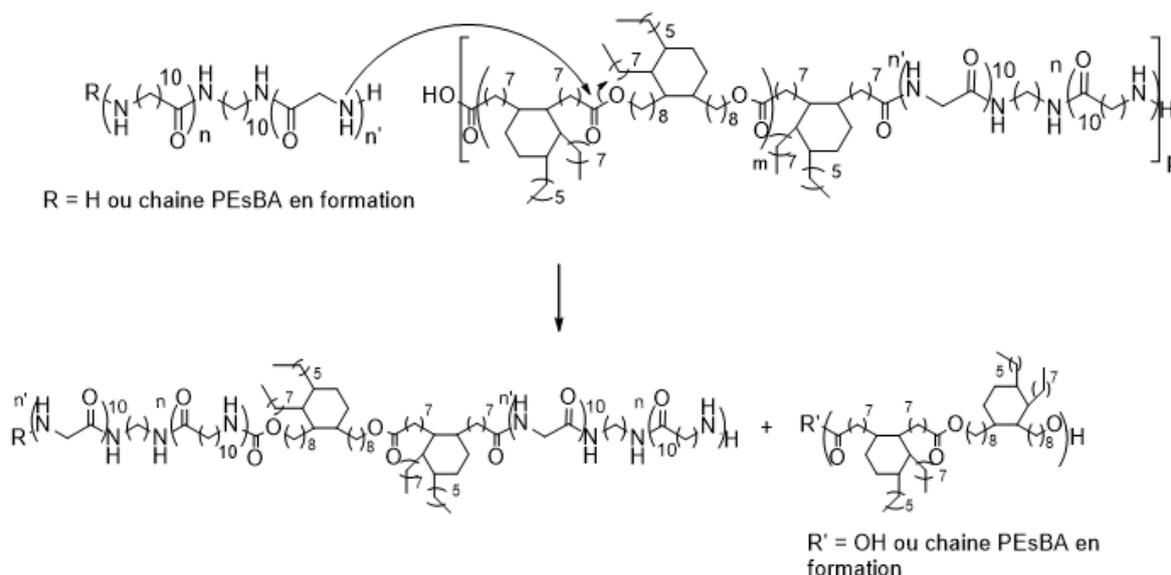


Figure 3-101 : Schéma du mécanisme des réactions d'amidification possibles

Via les rapports d'intégration des différents signaux, la valeur de M_n des copolymères ainsi que la nature et le taux des extrémités de chaîne ont pu être déterminés et les données sont rassemblées dans le Tableau 3-10. Les bouts de chaîne alcool ont eux aussi été comptabilisés pour le calcul de la masse molaire qui est identique au calcul réalisé pour la première famille de copolymères (F1).

De façon générale, les copolymères de cette famille présentent des masses molaires plus élevées que celles de la famille F1. Néanmoins, les réactions d'extension de chaîne s'avèrent difficiles lorsque les pré-polymères sont de masse molaire élevée ; c'est particulièrement vrai dans le cas du H_2N -PA-11- NH_2 de 3000 g/mol. En effet, les masses molaires des trois copolymères PE_{S10000} -(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ (F2 PE10000-b-PA3000), PE_{S5000} -(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ (F2 PE5000-b-PA3000), PE_{S2000} -(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ (F2 PE2000-b-PA3000) sont relativement faibles (<22000 g/mol), et ne possèdent que 1,7, 2,2 et 4,3 motifs de répétition, respectivement.

Chapitre 3

Comme pour la famille F1, une évolution croissante du nombre d'unités de répétition des copolymères est observée lorsque la taille des pré-polymères diminue.

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^c	Proport° massique Pripol 2033 (%)
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	38700	0,030	0,021	0	14,8	29
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	65000	0,015	0,016	0	11,6	39
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	48900	0,029	0,012	0	4,6	45
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	32000	0,015	0,019	0,031	5,0	34
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	56200	0,009	0,027	0,008	10,4	41
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	22700	0,022	0,012	0,051	1,7	36
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	28700	0,012	0,039	0,022	8,2	20
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	18000	0,034	0,041	0,032	2,2	27
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	21300	0,032	0,023	0,037	4,3	15
PEBA PA-11	22900	0,032	0,059	/	8,5	/
Pebax 2533	35000	/	/	/	/	/

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amide et ester, ^cnombre d'unités de répétition (bloc rigide+bloc souple).

Tableau 3-10: Résultats RMN PE_SBA_s HOOC-PE_S-(CO)-NH-PA-11-NH₂

II.2.2. Etude thermique et cristallinité des HOOC-PE_S-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Les thermogrammes de seconde chauffe et refroidissement des copolymères sont rassemblés Figure 3-102 et Figure 3-103, respectivement. Pour plus de clarté, les valeurs associées sont regroupées dans le Tableau 3-11 et les traces DSC sont regroupés selon la masse molaire du

bloc rigide PA-11 diamino-téléchélique employé (600, 1500 et 3000g/mol en allant de bas en haut).

Comme indiqué dans le Tableau 3-11, l'enthalpie de fusion augmente logiquement avec la proportion en phase rigide pour un même bloc rigide employé. Cette fois ci, tous les copolymères cristallisent, même le $PE_{10000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$ dont la proportion massique en phase rigide est uniquement de 5 %. A l'instar de la première famille, la température de fusion de la phase rigide est dépendante de la taille du pré-polymère rigide employé : entre 135 et 147°C pour le PA-11 de 600g/mol, autour de 174°C pour le PA-11 de 1500g/mol, et égale à 184°C celui de 3000g/mol. Ainsi, plus la taille du bloc PA-11 est grande, moins la disparité des températures de fusion est élevée. De plus, la variation concernant les trois copolymères contenant le bloc PA-11 de 600 g/mol peut aussi être due à l'augmentation du nombre de liens amide suite à la réaction de polyamidification.

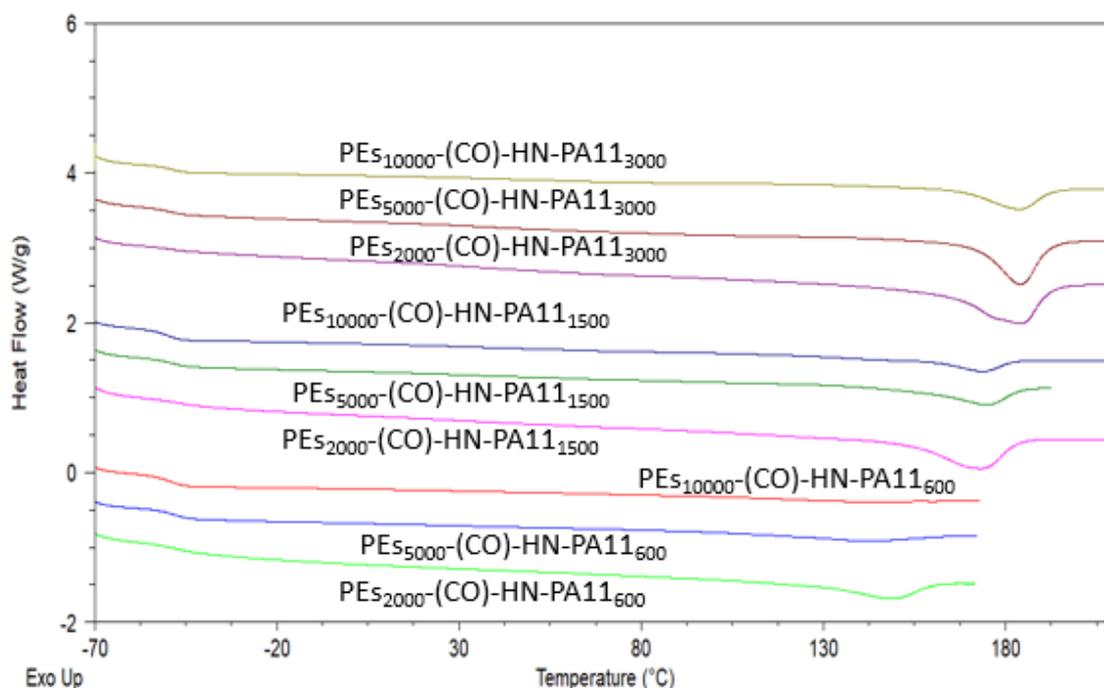


Figure 3-102: Thermogrammes (2ème chauffe à 20°C/min) des $HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH_2$

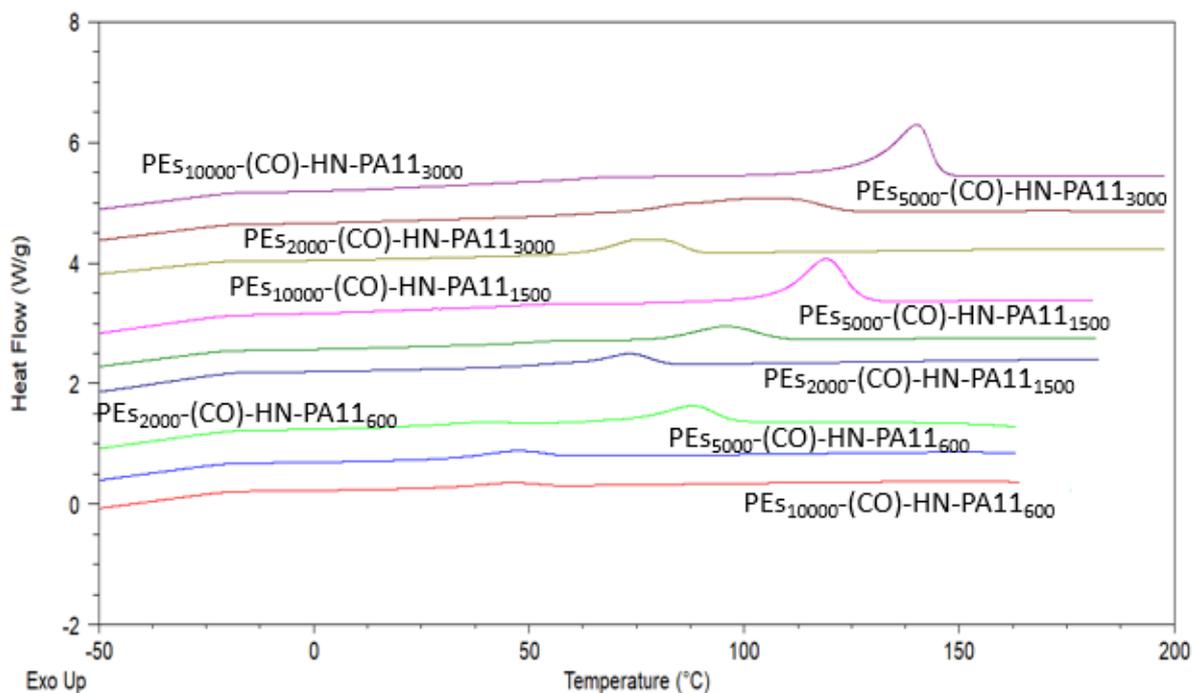


Figure 3-103: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

La présence d'exothermes doubles a pu être observée sur les courbes de refroidissement. Ce phénomène peut résulter de la présence de deux mailles cristallines, hormis pour le PES₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, un résultat qui devra être confirmé en analyse WAXS. L'éventuelle coexistence de ces deux mailles cristallines serait alors en accord avec les résultats concernant les pré-polymères rigides PA-11 diamine obtenus dans le chapitre 2.

De manière générale, les températures de cristallisation augmentent lorsque la proportion en phase rigide augmente. La température de cristallisation maximale est de 140°C pour le copolymère PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ ayant 60 % massique de phase rigide, température habituellement rencontrée pour un PA-11. Le taux de cristallinité du polymère augmente logiquement lorsque la proportion en phase rigide augmente, cependant ce n'est pas le cas du taux de cristallinité de la phase rigide PA-11. Un fait important à noter est la différence du taux de cristallinité - calculé grâce au $\Delta H_M^0 = 226$ J/g enthalpie hypothétique d'un PA-11 100% cristallin-, des copolymères de cette famille (F2) avec ceux de la famille F1. Dans ce cas, le taux de cristallinité, rapporté au taux massique de phase rigide est supérieur ou égal à 30%, ce qui est conséquent pour un PA-11 dont la valeur de X est proche de 25 %. Ces valeurs élevées peuvent s'expliquer par un mode de cristallisation différent ou par une certaine mobilité des chaînes PA-11 apportée par les chaînes polyesters facilitant la cristallisation.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _{cPR/P} ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-47	37/88	2,1/13,9	33/8	147	17
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-48	46/67	7,1	36/4	140	9,0
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-49	45	3,4	30/2	135	3,4
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-49	59/96	1,4/11,4	31/7	175	16,3
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-50	73	9,8	39/4	173	9,6
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	-49/49	75	14,0	30/7	184	15,4
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-47/27	57/119	1,9/29,8	32/13	173	29,8
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	-49/35	101	27,0	30/12	184	27,2
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	-49/34	68/140	3,7/34,4	30/18	184	41,0
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(PS)^b

Tableau 3-11: Résultats DSC des PE_SBA_s HOOC-PE_S-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Les valeurs de T_g de la phase souple sont quasiment invariantes quelles que soient les proportions ou la taille des blocs, et proches de la valeur de -50 °C des pré-polymères PEs, nous indiquant une bonne séparation de phase. Les T_g de la phase rigide sont difficilement observables en DSC, mais visibles pour quelques copolymères dont le bloc rigide est long et/ou en proportion assez importante, mais sont observées en DMA. La morphologie de ces copolymères fait donc apparaître trois phases : une phase souple polyester pouvant inclure une fraction de la phase amorphe PA-11, une phase amorphe PA-11, pouvant elle aussi inclure une fraction de la phase polyester et la phase cristalline du PA-11, résultat pouvant être corrélé avec les observations faites dans la famille 1.

Les profils WAXS des copolymères de la famille F2 sont rassemblées Figure 3-104. Ces analyses ont été réalisées après la mise en forme, comme les copolymères étudiés

Chapitre 3

précédemment. En accord avec les résultats de DSC, deux types de cristallisation sont visibles mais pas pour tous les copolymères. De manière générale, un changement de mode de cristallisation, dépendant à la fois du pré-polymère employé mais aussi de sa proportion dans le copolymère, est observé. En effet, pour les copolymères employant le H₂N-PA-11-NH₂ de 600 g/mol, une cristallisation en phase γ pseudo hexagonale est observée (pics à 6, 12 et 21°). Ce résultat est le même que pour le pré-polymère seul malgré une proportion très faible de cristallisation dans la forme α triclinique du pré-polymère.

Pour les copolymères dont le bloc rigide est de 1500 g/mol, une cristallisation majoritairement dans la phase γ et une faible proportion dans la phase α (pics à 7, 20 et 23°) est obtenue. Cela correspond également au pré-polymère H₂N-PA-11-NH₂ de 1500 g/mol ; en revanche, pour le PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, les proportions en phase α et γ semblent plus proches

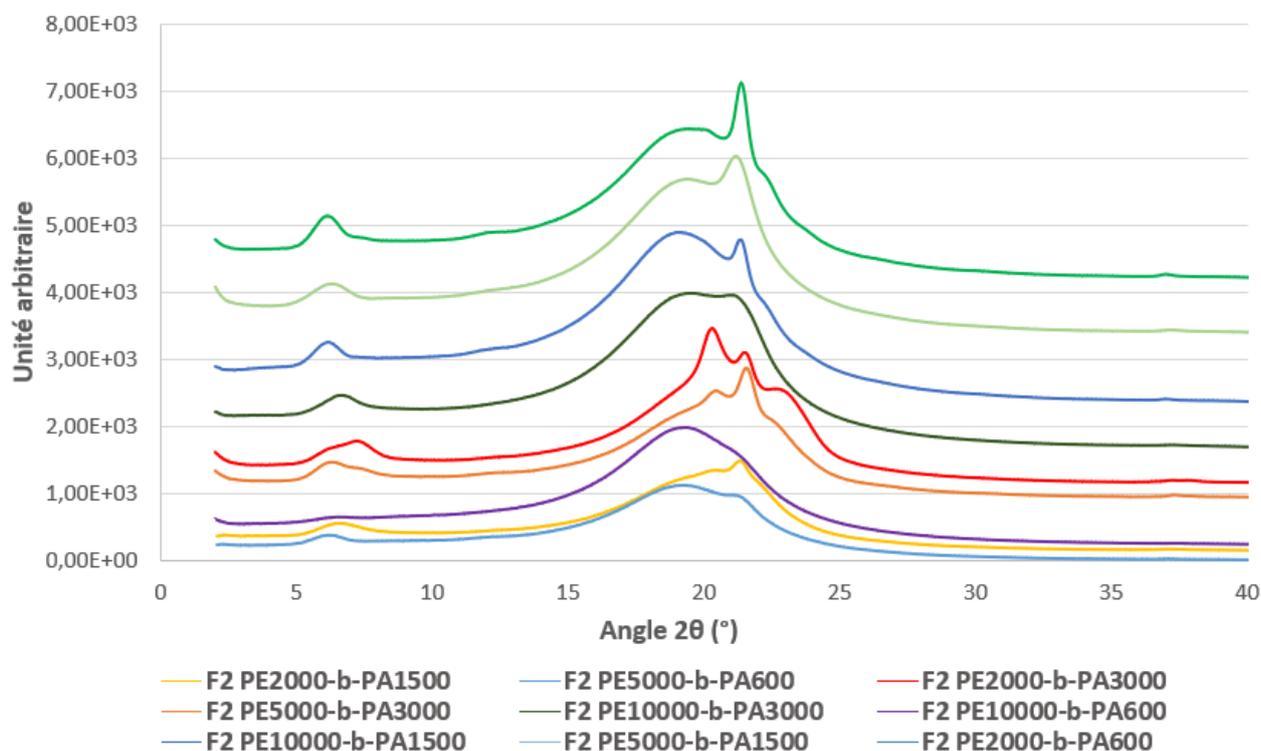


Figure 3-104 : Résultats obtenus en WAXS des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Enfin l'utilisation du bloc le plus grand (3000 g/mol) implique une cristallisation dans la phase γ pour le PES₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀, majoritairement dans la phase γ et en proportion importante dans la phase α pour le PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀. Un comportement inverse est observé pour le PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀, qui cristallise majoritairement dans le phase α mais aussi en phase γ , exactement comme pour le pré-polymère seul.

Da façon logique, le taux de cristallinité est plus élevé lorsque la proportion en phase rigide augmente. Enfin, hormis pour le $PE_{S10000}-(CO)-NH-PA-11_{3000}$, il semble que le taux de cristallinité augmente lorsque la taille du bloc augmente à proportion de phases égales.

II.2.3. SAXS, AFM et TEM des PEsBAs $HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH_2$

Comme pour la première famille de PEsBA, les copolymères contenant 77 % de phase souple et 23 % de phase rigide (diagonale du Tableau 3-5), tout comme les références PEBA (Pebax 2533 et le PEBA contenant le PA-11), ont été analysés par SAXS, WAXS et AFM. La Figure 3-105 présente les profils SAXS de ces différents copolymères de la famille F2. A l'instar de la famille F1, les pics obtenus ne sont pas très bien définis, mais se présentent plutôt sous la forme de bosses en accord avec la présence de domaines non uniformes et une morphologie gouvernée par la cristallisation. Les signaux se rapportant aux 3 copolymères de proportions 77% en phase souple et 23 % en phase rigide, (en vert), révèlent des pics pour des valeurs de q de plus en plus petites lorsque la taille de leurs blocs augmente, signifiant, qu'en moyenne, les domaines grandissent avec la taille des pré-polymères employés. Le copolymère $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{3000}$ a également été analysé. Pour ce dernier, le maxima du pic est localisé à une valeur de q plus grande correspondant à une structure plus petite. Cette longueur caractéristique pourrait correspondre à la maille cristalline. En effet, avec une proportion en phase rigide plus importante, les domaines cristallins devraient être plus grands et c'est alors un signal pour des valeurs de q plus faibles qui devrait être observé.

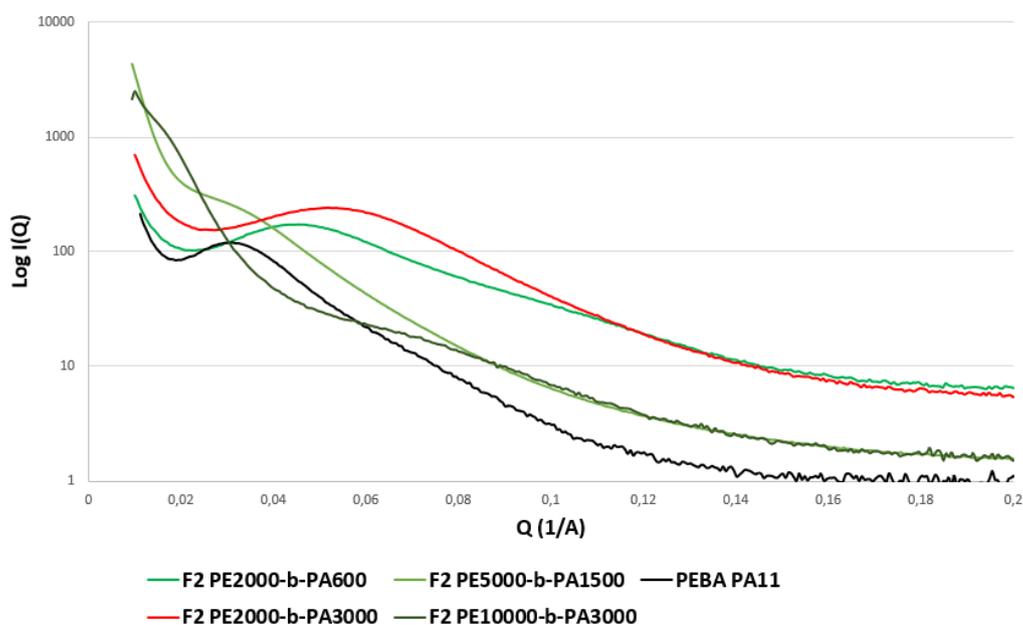


Figure 3-105 : Profils SAXS des PEsBAs $HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH_2$

Chapitre 3

De façon générale, l'analyse en TEM, Figure 3-106, ne permet pas de rendre clairement compte de la morphologie des copolymères et, en ce sens, est assez en accord avec les profils SAXS. L'analyse permet simplement de rendre compte de la ségrégation de phase avec l'apparition de zones claires et des zones plus sombres correspondant à une partie riche en polyamide. Les résultats sont encore en accord avec une ségrégation créée par la cristallisation du bloc rigide.

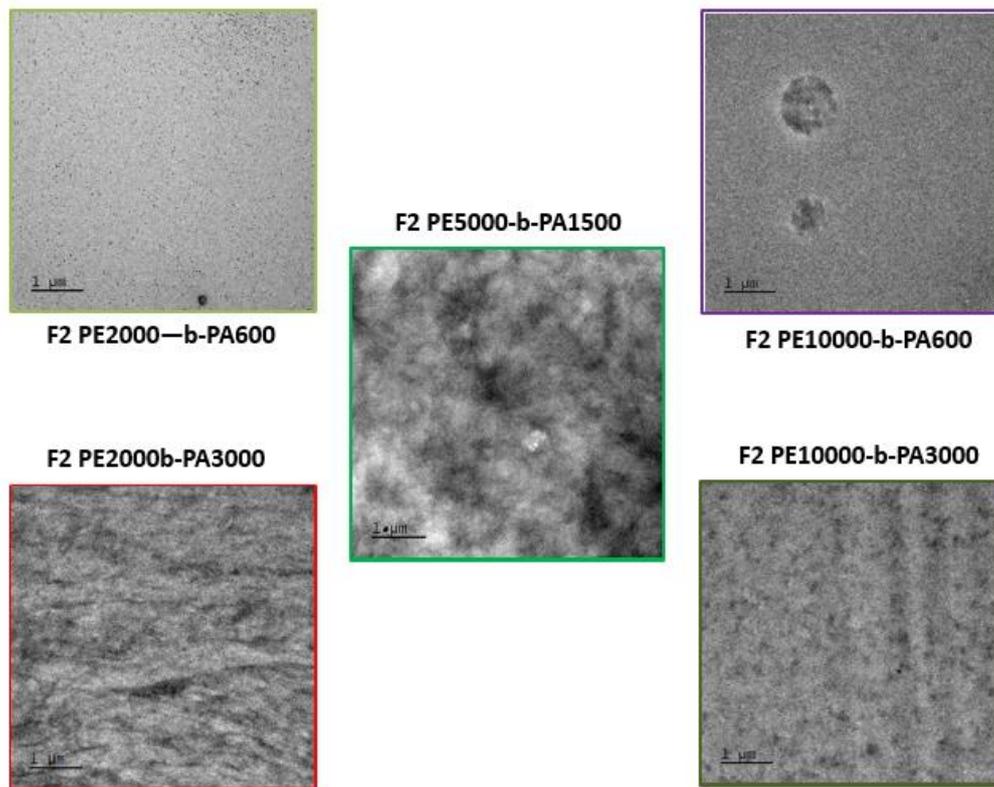


Figure 3-106 : Images TEM (échelle 1 µm) des PEsBAs HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

L'analyse AFM en tapping mode, Figure 3-107, permet d'observer plus facilement la ségrégation de phase. En effet, il est possible de constater des zones blanches, signes de la présence de zones plus rigide et des zones sombres signifiant la présence de zone molle, avec un contraste plus important que pour la TEM. Ces images sont, une fois encore, en accord avec une morphologie créée par la cristallisation du bloc rigide PA-11.

De manière générale, des phases rigides plus petites et mieux réparties dans la phase amorphe sont observées pour cette famille de PEsBA en comparaison avec la famille F1.

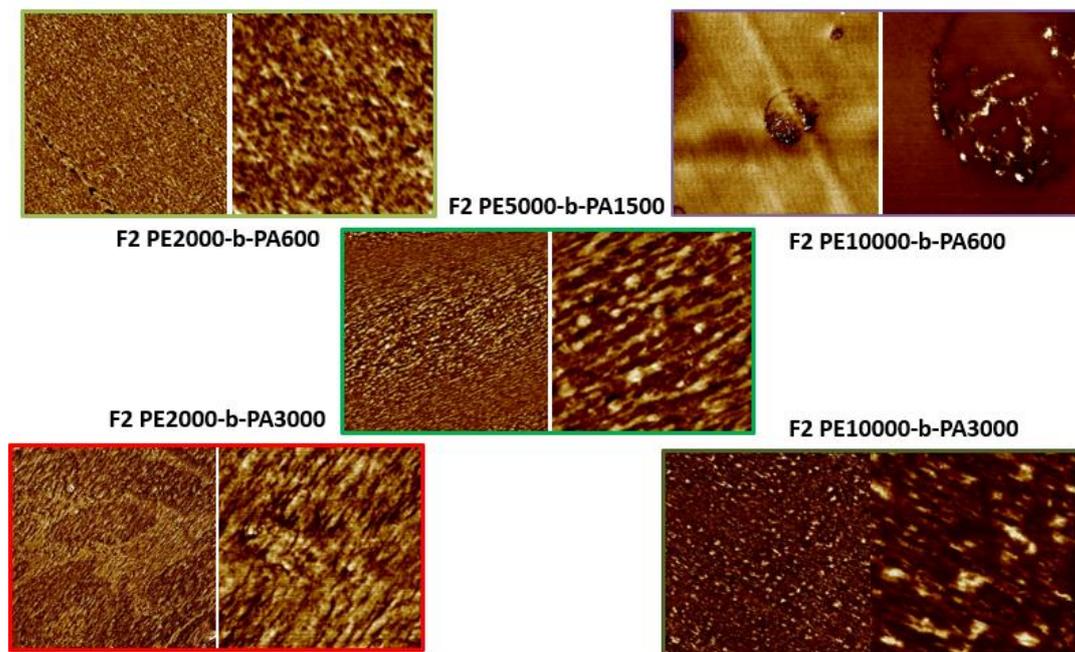


Figure 3-107 : Images AFM de phase (4 μm gauche - 1 μm droite) des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

II.2.4. Analyse Rhéologique des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Tous les copolymères de cette deuxième famille ont été analysés en rhéologie. Ils ont été premièrement analysés avec un balayage en fréquence, à température constante (220°C). Des résultats comparables à la première famille de copolymères sont obtenus, *i.e.* le comportement des copolymères varie entre deux situations distinctes, comme représenté sur la Figure 3-108 avec les systèmes PES₂₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀ (vert clair) et PES₅₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ (vert foncé), ayant, avec les références PEBA, tous la même proportion en phase rigide et souple (77% en phase souple et 23 % en phase rigide). Cette variation de comportement semble être le résultat de différents facteurs évoqués pour la première famille (effet de la masse molaire, et de l'existence de ramifications). Le copolymère PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ paraît être le plus fluide car ses modules chutent fortement à faible fréquence, et le module de conservation est inférieur au module de perte. Néanmoins, les valeurs des coefficients directeurs des pentes des modules de conservation et de perte à 0,01 rad/s (égales à 0,8 et 0,6 respectivement) ne sont pas encore assez proche des valeurs caractéristiques d'un écoulement terminal (2 et 1 respectivement).

A l'inverse, le PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ possède un comportement viscoélastique qui indique qu'à 220°C, et même à faible fréquence (< 0,1 rad/s), les chaînes n'ont pas encore

Chapitre 3

relaxé ; en effet, les modules chutent, malgré un module de conservation qui reste supérieur au module de perte.

Il est possible que la taille du bloc rigide influe sur le comportement viscoélastique et ceci pourrait s'expliquer en termes d'écart de température par rapport à la T_f . Pour un copolymère dont le bloc rigide est long (3000 g/mol), l'écart est faible (220 °C-185 °C soit 35 °C d'écart) alors que pour un copolymère dont le bloc est plus court (600 g/mol), l'écart s'avère être plus important (220 °C-145°C soit 75 °C d'écart). En effet, plus la température d'utilisation est éloignée de la température de fusion, plus les chaînes sont relaxées. C'est bien ce qui est constaté pour les deux copolymères étudiés sur la Figure 3-108. Ce phénomène s'ajouterait à l'effet des ramifications et de la masse molaire déjà évoqués.

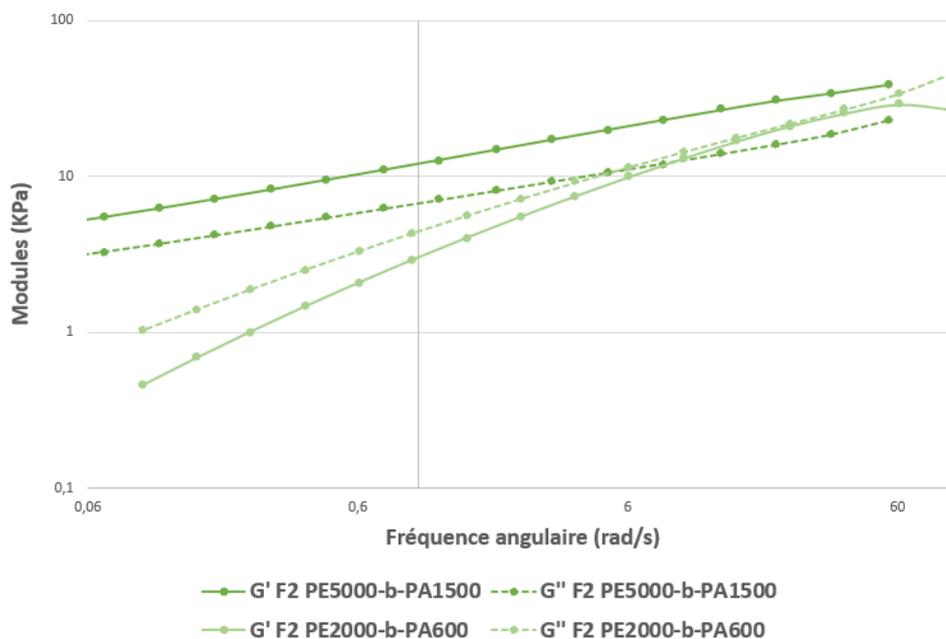


Figure 3-108 : Modules de conservation et de perte de deux copolymères PEBA2 en fonction de la fréquence angulaire

Deux copolymères, à savoir $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$, et $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{3000}$, possèdent un comportement similaire au $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$. Tous deux possèdent également le bloc souple le plus court de 2000 g/mol (comprenant le moins de *Pripol* 2033) (Tableau 3-10). Tous les autres copolymères possèdent un comportement plus proche du $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ pris comme exemple.

Il semblerait donc que ce soit bien le *Pripol*® 2033 diol qui soit à l'origine de ce comportement, car il est majoritairement employé dans les synthèses des pré-polymères HO-PEs-OH, mais en proportion moins importante pour les longs blocs et inversement pour les HOOC-PEs-COOH.

L'hypothèse la plus probable est qu'en employant un ratio plus élevé de *Pripol* 2033, un apport plus important de trimères, provoquant ainsi des réactions de ramification, est induit (à l'instar de ce qui a été décrit pour les homologues de la famille 1). En effet, pour tous les copolymères de la famille 2 possédant une proportion inférieure à 30% de *Pripol*® 2033, il est possible de constater une inversion des courbes G' et G'' à une certaine fréquence contrairement aux autres copolymères dont le module de conservation reste à toute fréquence supérieure au module de perte.

Il est possible de voir dans la littérature qu'un comportement similaire est observé lorsque le degré de ramification est intentionnellement augmenté.¹⁰ Les chaînes mettent plus de temps à relaxer, ainsi la fluidification du polymère se fait à plus faible fréquence. Pour valider cette hypothèse et mieux comprendre l'effet des ramifications sur les propriétés des copolymères multi-blocs de type PEsBA, une étude dédiée est décrite dans la troisième partie de ce chapitre.

II.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA F2 : HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

II.3.1. Analyse par DMA des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Pour réaliser cette analyse, ces copolymères ont subi le même protocole d'échantillonnage que la première famille de copolymère, à savoir que des barreaux (20 mm x 5 mm x 2 mm) ont été découpés à l'emporte-pièce dans les films mis en forme sous presse puis séchés sous vide pendant 18h pour éviter une possible reprise en eau.

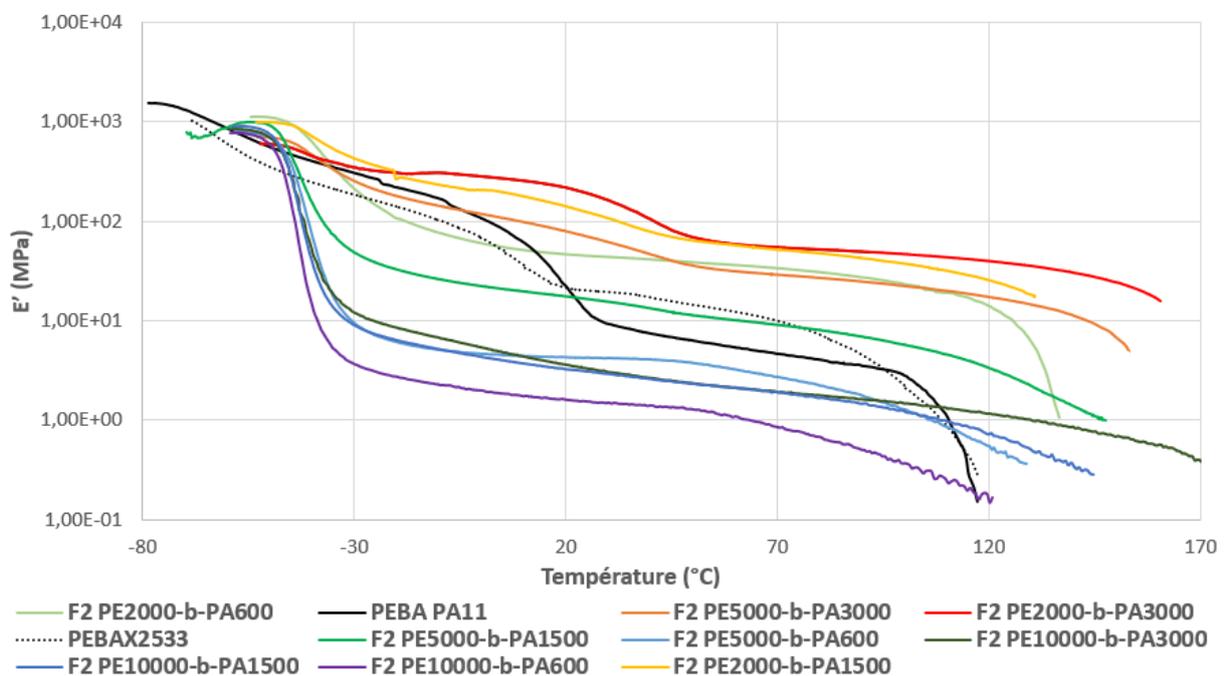


Figure 3-109: Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

La Figure 3-109 présente les valeurs du module d'élasticité en fonction de la température. De manière générale, une augmentation du module à température ambiante est constatée lors de l'augmentation du taux de phase rigide au sein du copolymère et également lorsque les blocs sont plus courts à proportion égale (Tableau 3-12). En comparaison à la famille 1, l'apport d'un supplément de fonctions amide entre les blocs a un impact significatif sur les propriétés mécaniques et le taux de cristallinité. A titre d'exemple, le copolymère PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, composé uniquement de 23% de phase rigide, représenté en vert clair sur la Figure 3-109 a un module élastique proche du copolymère PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ qui possède un pourcentage en phase rigide de 40 %. Le copolymère PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ possède le degré de polymérisation le plus élevé et donc une quantité importante en fonction amide.

De façon générale, les valeurs de module d'élasticité à température ambiante sont plus élevées que celles mesurées pour les copolymères HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH de la famille 1. Ceci peut s'expliquer par l'apport de fonctions amide supplémentaires, le taux de cristallinité plus élevé voire le mode de cristallisation. Une meilleure organisation des cristallites au sein du copolymère est aussi révélée par les analyses TEM et AFM.

Toutefois, la nature du bloc souple reste la même et, tout comme la première famille, après le passage de la T_g de la phase souple (-30°C), une chute des modules est constatée car ce bloc ne cristallise pas. Cette chute de module est plus ou moins importante en fonction de la proportion de phase souple dans le copolymère multi-blocs.

La Figure 3-110 rassemble les courbes du facteur de perte des différents copolymères de la famille 2 de PEsBA. A l'instar de la première famille, un pic très important est remarqué en rapport à la T_g de la phase souple amorphe. Une diminution de l'intensité de ce pic est associée à une augmentation de la proportion en phase rigide dans le copolymère. Il est également possible de détecter la T_g de la phase rigide des copolymères. Ceci indique encore une fois la présence d'une phase amorphe PA-11. Ce pic large est plus ou moins visible selon la proportion en phase rigide des copolymères mais surtout en fonction de la taille du bloc rigide employé. Lors de l'utilisation du plus petit pré-polymère PA-11 diamine de 600 g/mol, la T_g de la phase souple est plus difficilement observable mais semble être localisée autour de 10°C comme en atteste l'analyse du PEBA. Concernant le pré-polymère PA-11 de 1500 g/mol, il semble difficile d'observer la T_g pour le PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ constitué de ce bloc. Pour les deux autres copolymères possédant ce bloc, une T_g à 11°C pour le PEs₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ et à 28°C pour le PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ sont respectivement observées. Enfin dans le cas du bloc PA-11 le plus grand (3000 g/mol) les T_g des trois copolymères PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀, PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ et PEs₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ sont clairement visibles, respectivement à 43 , 28 et 15°C et sont décroissantes tout comme le taux de phase rigide des copolymères employant ce bloc. Le passage de la transition vitreuse implique un pic de facteur de perte à ces températures.

Chapitre 3

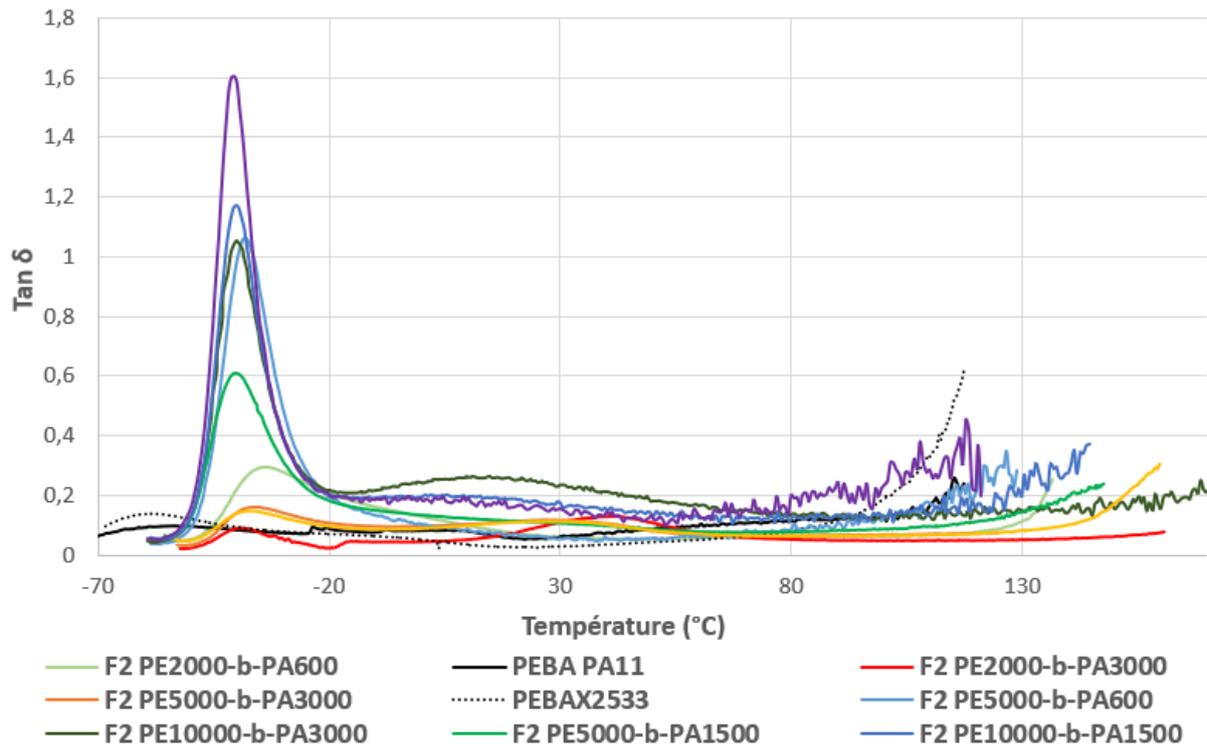


Figure 3-110 : Tan δ obtenus par DMA des F2 HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

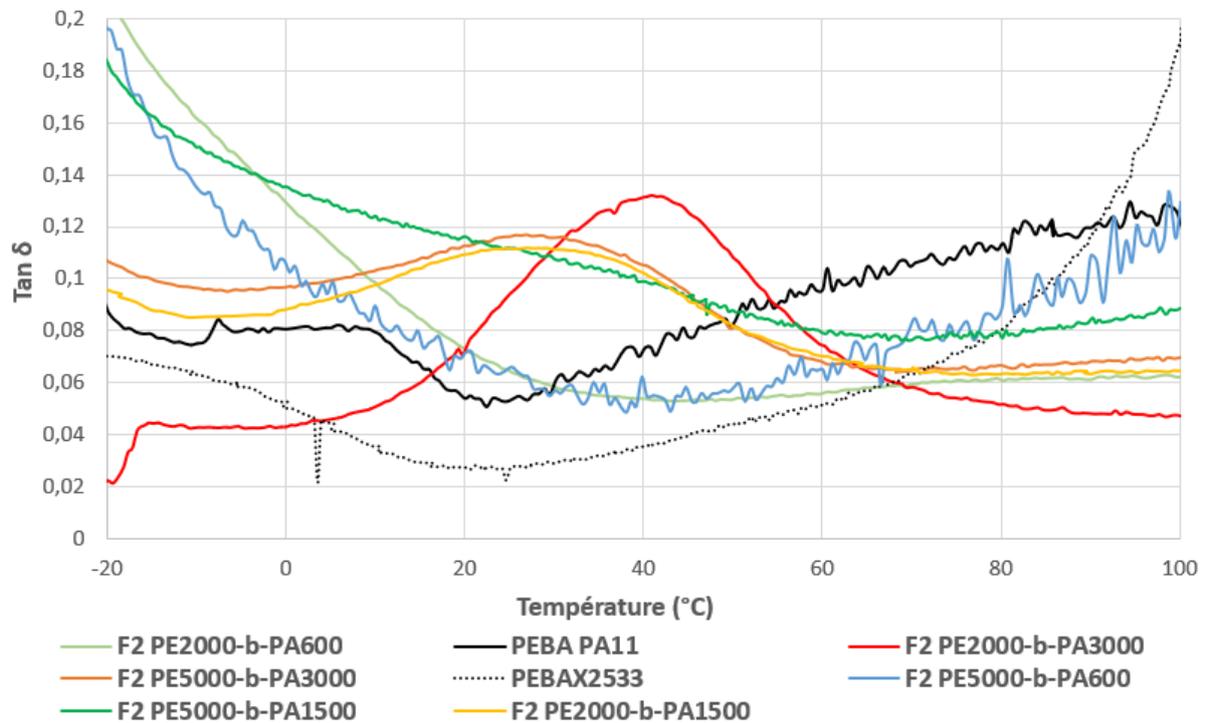


Figure 3-111: Zoom des tan δ entre -30 °C et 90 °C obtenus par DMA de certains HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂

Pour améliorer la visibilité des résultats, un zoom a été effectué sur la plage de température comprise entre -20 °C et 80 °C pour quelques copolymères, Figure 3-111. Une baisse

significative des valeurs de $\tan \delta$ est constatée sur cette plage de température en comparaison de la première famille. Ceci semble le reflet d'une morphologie plus homogène constaté en AFM, TEM pour cette famille 2. En effet, à masse molaire comparable à la première famille, par exemple $PE_{S5000}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$ vs $PE_{S5000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$, la valeur de $\tan \delta$ pour le premier copolymère (famille 2) est bien plus basse à 25°C (0,12 au lieu de 0,42). L'apport de fonctions amide supplémentaires lors de la réaction d'extension de chaîne semble être un facteur déterminant pour obtenir de faibles valeurs de $\tan \delta$. En effet, malgré une proportion assez faible en phase rigide pour les deux copolymères $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ (vert clair) et $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ (bleu clair, ces deux copolymères aux nombres d'unités de répétition les plus importants possèdent des valeurs de $\tan \delta$ comparables au PEBA (Tableau 3-12), qui contient également du PA-11 dont la valeur minimale de $\tan \delta$ est de 0,05. A noter que cette valeur minimale de $\tan \delta$ est obtenue à des températures supérieures à la température ambiante pour les copolymères PEBA F2.

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Tan δ minimal
PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	45	0,07	0,05
PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	4,3	0,07	0,05
PE_{S10000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	1,5	0,16	0,11
PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	17	0,11	0,08
PE_{S10000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	3,1	0,18	0,1
PE_{S10000}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	3,1	0,24	0,12
PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	120	0,11	0,06
PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	70	0,12	0,06
PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	190	0,09	0,03
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 3-12 : Récapitulatif des résultats DMA des PEBA F2

Chapitre 3

Finalement, l'augmentation de la taille des blocs implique des propriétés moins dynamiques pour ces copolymères. En effet, malgré une augmentation de la plage de température d'utilisation grâce à l'augmentation de la température de fusion, une nette augmentation du facteur de perte est remarquée lorsque la taille des blocs augmente (copolymères représentés par les nuances de couleurs foncées comparés aux copolymères aux nuances claires). A l'exception des copolymères $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ et $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{3000}$ ayant tous deux un taux de phase rigide de 40% massique (courbes jaune et orange). Cet effet peut être dû à plusieurs paramètres : un effet multiblocs, c'est-à-dire l'augmentation du nombre de fonctions amide créées par la réaction de polyamidification et/ou une différence de mode de cristallisation (passage de γ à α selon la taille croissante du pré-polymère employé).

II.3.2. Tests contrainte-déformation des $HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH_2$

Les essais en traction ont été réalisés sur au moins trois éprouvettes normalisées (H3) pour chaque copolymère suite à leur mise en forme sous presse. Les éprouvettes ont été séchées sous vide pendant 18h à 70°C avant de réaliser ces tests. Les modules d'Young relevés dans le Tableau 3-13 sont nettement plus élevés que pour la famille précédente. En revanche, l'allongement à la rupture est réduit comme présenté Figure 3-112.

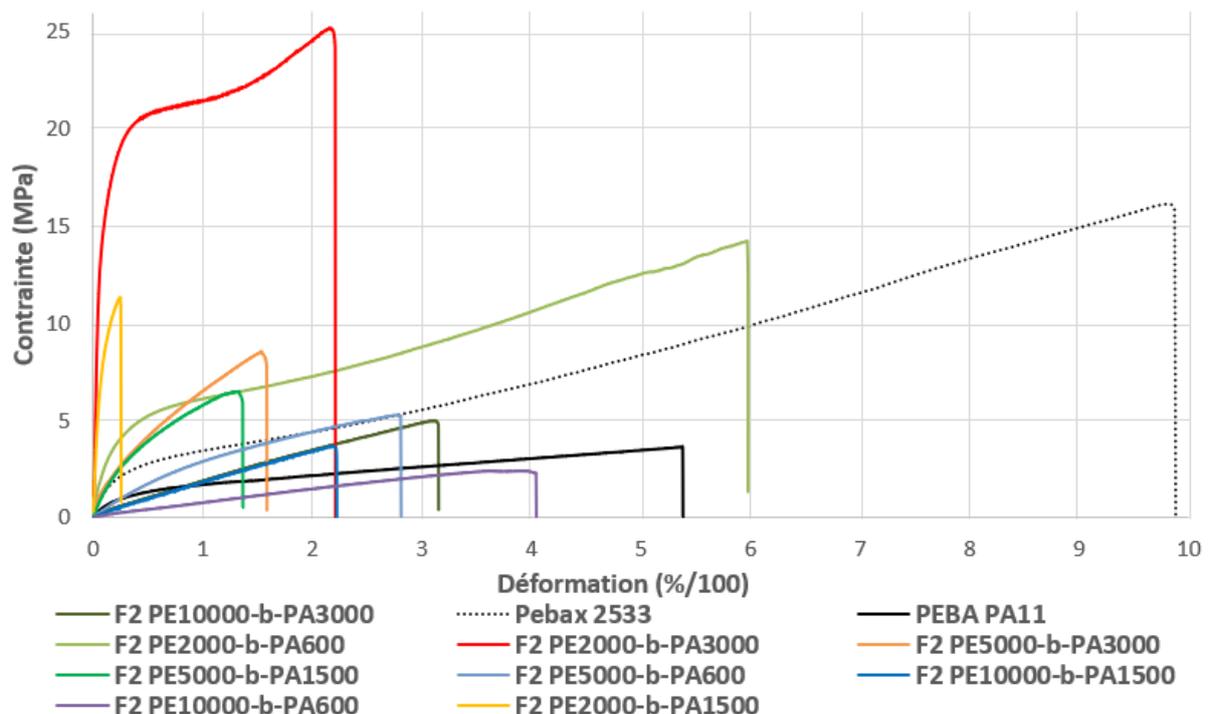


Figure 3-112: Tests en traction (50mm/min) des $HOOC-PAP-(CO)-NH-PA-11-NH_2$

Les mêmes conclusions faites sur la famille précédente s'appliquent sur celle-ci : il y a bien une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion croissante en phase rigide dans le copolymère. De plus, une diminution des valeurs de contrainte et de déformation à la rupture est observée, lorsque, à proportion égale (pour une même couleur), la taille des blocs augmente. En revanche, l'effet paraît être plus important sur la déformation et la contrainte à la rupture comme il est possible de voir entre les différents copolymères (en vert, par exemple), avec une contrainte et une déformation à la rupture bien plus importantes pour le PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, par rapport aux PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ ou PES₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀.

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	28	14	600
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	4,5	5,3	280
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	1,3	2,3	400
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	15	6,3	140
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	2,6	3,4	220
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	3,9	5,0	320
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	115	11	30
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	15	8,3	160
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	265	25	220
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 3-13 : Récapitulatif des essais de contraintes-déformations des PESBA F2

Enfin, comme précédemment discuté, la présence de ramifications peut être à l'origine de déformation et contrainte à la rupture faible. Par ailleurs, une déformation à la rupture particulièrement importante est remarquée pour les copolymères PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ et

Chapitre 3

PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀, tous deux comportant le bloc souple de 2000 g/mol lequel contient une proportion plus faible en *Pripol*® 2033 diol. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse évoquée précédemment proposant la présence de ramifications comme la cause principale d'une diminution des propriétés mécaniques.

II.4. Conclusion sur les HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ F2

Pour conclure sur cette famille, le changement de mode de synthèse i.e. relier les pré-polymères par réaction de polyamidification et non par réaction de polyesterification induit une structuration et une morphologie différente selon les copolymères, et des propriétés mécaniques plus proches des PEBA. En comparaison avec la famille 1, les copolymères synthétisés présentent des masses molaires plus élevées sauf pour ceux dont la synthèse est réalisée à partir du bloc rigide PA-11 de masse molaire 3000 g/mol.

Au vu des résultats en DSC, des taux de cristallinité de la phase rigide élevés pour du PA-11 sont obtenus ce qui a pour effet, une meilleure organisation des phases cristallines dans le copolymère comme cela a été confirmé par analyse AFM. De plus deux formes cristallines sont obtenues, α triclinique habituellement rencontrée et γ pseudo-hexagonale rencontrée principalement pour les copolymères comprenant le pré-polymère PA-11 de 600 g/mol. Ce dernier pourrait être à l'origine non seulement de ces taux de cristallinité élevés mais surtout responsable d'une valeur faible du facteur de perte autour de la température ambiante (entre 0 °C et 50 °C) comme il est possible de le voir grâce au PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀. Etant donné les résultats positifs obtenus pour cette famille, il a été décidé de réaliser une synthèse à plus grande échelle du copolymère PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ sur le site d'Arkema (enceinte de 5 L) ; car il représente l'élément central du Tableau 3-5 donc important pour la compréhension de ces systèmes et représente une cible de dureté pour Arkema. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

A nouveau, les études réalisées sur cette deuxième famille révèlent que la réaction d'extension de chaîne à partir de pré-polymères de masse molaire élevée est fortement limitée en raison d'une forte augmentation de la viscosité, comme en atteste également l'étude en rhéologie. Même en fondu, les chaînes répondent comme des systèmes très enchevêtrés ; la présence de ramifications semble être une cause principale de ce comportement. Ce point fait d'ailleurs l'objet de la troisième partie de ce chapitre afin de comprendre l'effet des ramifications sur les propriétés des copolymères. Cet effet semble moins important sur les copolymères ayant pour pré-polymère souple le HOOC-PEs-COOH de 2000 g/mol, lequel contient le moins de *Pripol*® 2033 dans sa structure.

III. Effet des ramifications contenues dans les pré-polymères sur les copolymères de type PEsBA 2

Le but de cette partie est de valider l'hypothèse de la présence de ramifications dans les copolymères et d'évaluer l'effet de ces ramifications sur les propriétés mécaniques et rhéologiques de ces copolymères multi-blocs. Il est supposé que ces ramifications génèrent une forte viscosité en fondu, même au-delà de la température de fusion, rendant la mise en forme difficile. De plus, une viscosité élevée est un frein à l'accroissement de masse molaire en raison de l'effet Weissenberg comme le suggère l'équipe de Dealy¹¹, effet qui limite le transfert thermique durant la réaction de polycondensation et entraîne une baisse de l'efficacité de la réaction.

Comme évoqué dans les deux premières parties de ce chapitre, la formation de ramifications peut être la conséquence de la présence probable d'une faible quantité de trimères d'acides gras dans les *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol. Ces derniers monomères peuvent également posséder des doubles liaisons résiduelles suite à une hydrogénation incomplète, réalisée après la réaction de Diels-Alder, étape clé dans la formation de ces dérivés (cf. chapitre 1). Selon les fiches techniques produites par Croda, le *Pripol*® 2033 possède 0,6% de trimère et le *Pripol*® 1009 quasiment pas (<0,1%). Croda propose également une gamme de *Pripol* contenant une proportion importante de trimères (*Pripol*® 1040 polyacide, contenant 82% de trimères) ou encore le *Pripol*® 1013 diacide non hydrogéné qui contient 3% de trimères.

III.1. Synthèse de copolymères PEsBA 2 ramifiés

La stratégie que nous avons développée a donc consisté à comparer les propriétés de copolymères multi-blocs issus de pré-polymères considérés comme parfaitement linéaires avec celles de copolymères issus de pré-polymères possédant une quantité connue de trimères et/ou possédant des insaturations. Pour ce faire, différents systèmes ont été considérés :

- Différents pré-polymères HOOC-PEs-COOH ont été synthétisés à partir du *Pripol*® 1009 diacide et diverses quantités de *Pripol*® 1040 polyacide afin que le pré-polymère

final contienne 2,5, 5 ou 10% de trimères. Ils ont ensuite été utilisés comme s'ils étaient difonctionnels.

- Un pré-polymère HOOC-PEs-COOH a également été synthétisé à partir du *Pripol* 1013 diacide non hydrogéné, en substitution du *Pripol*® 1009. Le *Pripol*® 1013 est présent à 60 % dans le prépolymère et contient 3% de trimères, le pré-polymère final en contiendra alors 2%.

Tous les copolymères multi-blocs issus de ces pré-polymères ‘modifiés’ ont été comparés au PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ (en vert clair dans le Tableau 3-14) qui, *a priori*, possède le taux de ramification le plus bas car issu de *Pripol*® 1009 et servira de référence (0,2%). De plus le copolymère multi-bloc nommé PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-Pr (en vert foncé) synthétisé dans un réacteur de 5L (Premex) au Cerdato (centre de recherche Arkema) à Serquigny a aussi été analysé et comparé au copolymère PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ (en vert dans le Tableau 3-14) possédant un taux de trimère légèrement plus élevé que le PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ car il possède plus de *Pripol*® 2033 diol. A nouveau, un code couleur a été choisi pour faciliter la lecture des résultats comme il est indiqué dans le Tableau 3-14.

	PEs 2000 (0,2%) (Pripol 2033 + 1009)	PEs 2000 (2,5 %) (Pripol 2033 +1009+1040)	PEs 2000 (5 %) (Pripol 2033+1009+1040)	PEs 2000 (10 %) (Pripol 2033+1009+1040)
PA11 600	77% 23%	77% 23%	77% 23%	77% 23%

	Pes (1013) 2000 (3%) (Pripol 2033+1013)
PA11 600	77% 23%

	PEs 5000 (0,3%) (Pripol 2033 + 1009)	PEs-Pr 5000 (0,3%) (Pripol 2033 + 1009)
PA11 1500	77% 23%	77% 23%

Tableau 3-14 : Tableaux récapitulatif des synthèses effectuées

Les synthèses de tous ces copolymères ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles des PEsBAs de la famille 2. Il est intéressant de constater que plus la quantité de trimère est importante, plus la réaction d’extension de chaîne est stoppée rapidement en raison de l’effet Weissenberg, avec un temps minimal de 15 min dans le cas du système possédant 10 % de trimère. La synthèse du copolymère multi-blocs PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-Pr a été effectuée

Chapitre 3

comme suit : la synthèse du pré-polymère souple constitué des *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol a été réalisée dans le réacteur de 5 L (site Arkema) puis laissé refroidir. Le pré-polymère rigide PA-11 de 1500 g/mol est ensuite ajouté et le réacteur monté en température. La mesure du couple permet de suivre la polymérisation ; la réaction a été arrêtée pour une valeur du couple de 30 N/cm à 30 tr/min ce qui correspond à une masse molaire moyenne de 35 Kg/mol dans le cas d'un *Pebax*® 2533. Une fois ce couple atteint, l'agitation est arrêtée. Un jonc est collecté par la vanne de fond et plongé dans un bain puis passé dans un granulateur où finalement 3,7 kg de produit ont été récupérés.

III.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères PEsBA 2 ramifiés

III.2.1. RMN des PEsBA 2 ramifiés

Comme tous les copolymères déjà synthétisés, aucun de ces nouveaux copolymères ne sont solubles dans les solvants usuels nous permettant de faire de la chromatographie d'exclusion stérique. En dépit de l'ajout de l'anhydride trifluoroacétique, il n'a pas été possible de solubiliser entièrement le polymère ayant 10% de trimères dans son bloc souple, néanmoins la partie soluble a été analysée en RMN. Pour le copolymère réalisé à partir du *Pripol*® 1013 diacide non hydrogéné nommé PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-1013, le spectre RMN (Figure 3-113) révèle bien la présence de signaux correspondants aux protons liés aux doubles liaisons entre 4,9 et 5,4 ppm (orange). A l'exception de ce cas, tous les autres spectres sont indifférenciables et tout comme les PEsBAs synthétisés, les résultats liés aux calculs des intégrations sont rassemblés dans le Tableau 3-15.

Pour contrôler que les doubles liaisons n'ont pas été touchées durant la polymérisation, un calcul par rapport aux intégrations a également été effectué. Les signaux correspondant à la double liaison sont restés intact. Les doubles liaisons n'ont donc pas d'impact sur la réaction. En revanche le copolymère contient 2% de trimères et, comme il est possible de le voir dans le Tableau 3-15, l'influence de la quantité de trimère a des conséquences non négligeables sur la masse molaire mesurée. En effet, plus ce taux est important et plus la masse molaire mesurée par RMN est faible. Ce résultat est logique dans la mesure où la présence de trimères génère un écart à la stœchiométrie. De plus une erreur est faite car le calcul est basé sur une structure linéaire de la chaîne.

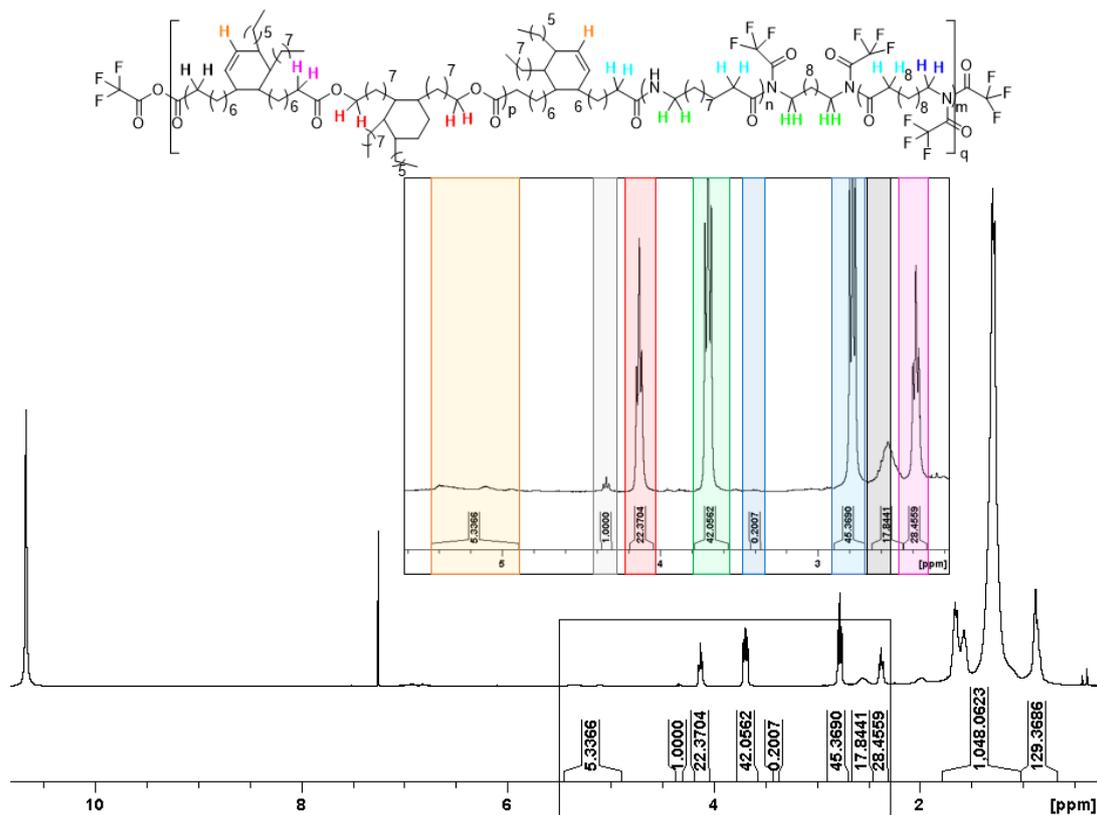


Figure 3-113 : RMN ¹H du PES₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-1013

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR	% trimère global (%)
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	38700	0,03	0,02	0	14,8	0,2
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 2,5	39600	0,04	0,01	0,01	15,2	1,9
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 5	25000	0,02	0,04	0,01	9,6	3,8
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 10	6900	0,26	0,02	0,01	0,65	7,7
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ -1013	29000	0,01	0,05	0,01	11,1	2,3
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	32000	0,01	0,02	0,03	5,0	0,2
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀ -Pr	45400	0,03	0,01	0	7,0	/

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amides et esters.

Tableau 3-15 : Résultats RMN des copolymères ramifiés et du PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-Pr

Chapitre 3

Comme déjà évoqué, des valeurs de couple plus élevées sont relevées lorsque le taux de trimère dans le pré-polymère souple est croissant. Cela implique une limitation des masses molaires en raison de la viscosité du milieu. Enfin, une masse molaire plus importante pour le copolymère réalisé au centre de recherche Cerdato est à remarquer. L'agitation de ce réacteur pilote, réalisée à l'aide d'une pale métallique qui peut d'ailleurs supporter un couple plus important comparé au système ancre/tube de verre en laboratoire, a pu permettre une meilleure maîtrise de la réaction d'extension de chaîne.

III.2.2. Etude thermique et cristallinité des PEsBA 2 ramifiés.

Malgré quelques écarts avec la référence PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, il n'est pas observé d'effet significatif en fonction de la quantité de trimère présente dans le bloc souple sur la cristallisation du PA-11 (Tableau 3-16), même pour une masse molaire moyenne inférieure ou égale à la référence. Le PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-1013 a par exemple une masse molaire bien inférieure et pourtant son taux de cristallinité est plus important (38%). Cela implique donc que la masse molaire n'est pas le paramètre le plus important pour avoir un taux de cristallinité plus élevé comme en atteste également le résultat entre le polymère réalisé en laboratoire et celui synthétisé au Cerdato.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ΦR/P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PEs ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-47	37/88	2,1/13,9	33/8	147	17,0
PEs ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 2,5	-45	33/89	1,6/14,3	31/8	145	16,0
PEs ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 5	-46	33/83	1,2/16,0	31/8	147	16,0
PEs ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 10	-45	37/61	16,5	33/8	143	17,2
PEs ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ -1013	-47	40/73	2,0/16,2	38/9	148	19,7
PEs ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-49	59/96	1,4/11,4	31/7	175	16,3
PEs ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀ -Pr	-49	56/101	1,0/14,2	28/6	172	14,7

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(ΦR)

Tableau 3-16 : Résultats DSC des copolymères de type PEsBA F2 ramifiés

Un seul paramètre semble ressortir, à savoir l'augmentation de la proportion en phase cristalline majoritaire, c'est-à-dire la phase γ pour ce bloc, comme il a été remarqué dans la partie précédente. Il semble que cela soit aussi le cas pour les copolymères $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}\text{-Pr}$ et $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}$, une hypothèse à confirmer par analyse WAXS. En effet, l'enthalpie de cristallisation de la phase cristalline minoritaire diminue de 2,1 à 1,2 J/g, pour les copolymères dont le taux de trimère est augmenté de 0 à 5 %, alors que l'enthalpie de cristallisation de la phase cristalline majoritaire augmente de 13,9 à 16 J/g.

Les profils WAXS des copolymères $\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$, $\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$ 2,5 et $\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$ 5, Figure 3-114, ne révèlent pas d'effets particuliers en fonction du degré de ramification. La cristallisation dans le mode α n'est pas identifiable. En effet, seule la cristallisation dans le mode γ (pics à 6, 12 et 21,5 °) est observée. En revanche, comme cela a été remarqué en DSC, il est possible de voir que la cristallisation dans le mode γ est plus importante sur le copolymère $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}$ réalisé au laboratoire (pic à 21,5 plus étroit et grand) que celui réalisé à Arkema. Inversement la cristallisation dans le mode α semble plus important pour le $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}\text{-PR}$ (pic à 20,5 légèrement plus intense).

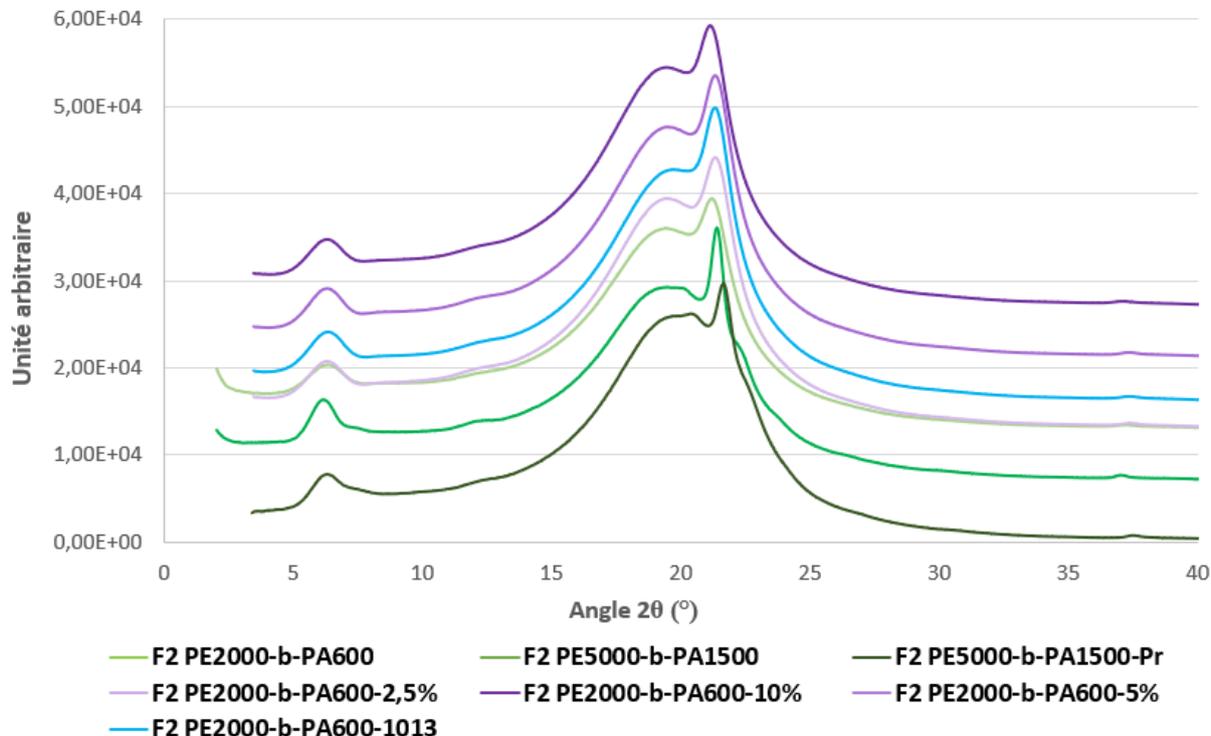


Figure 3-114 : Profils WAXS des PESBA de type 2 ramifiés

III.2.3. SAXS, AFM, TEM

Les copolymères contenant un pourcentage de trimère contrôlé et celui dont le pré-polymère souple est composé du Pripol 1013 diacide n'ont pas été analysés par les techniques SAXS, TEM et AFM. En revanche, le copolymère multiblocs $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-Pr$ a pu être analysé et comparé à son homologue synthétisé au LCPO.

Les analyses TEM, Figure 3-115, révèlent des zones plus sombres correspondant au bloc rigide et des zones plus claires attribuées à la phase souple mais ne permettent pas de faire une quelconque discrimination entre les copolymères. En revanche, les analyses par AFM (Figure 3-116) révèlent de manière plus marquée la morphologie des copolymères.

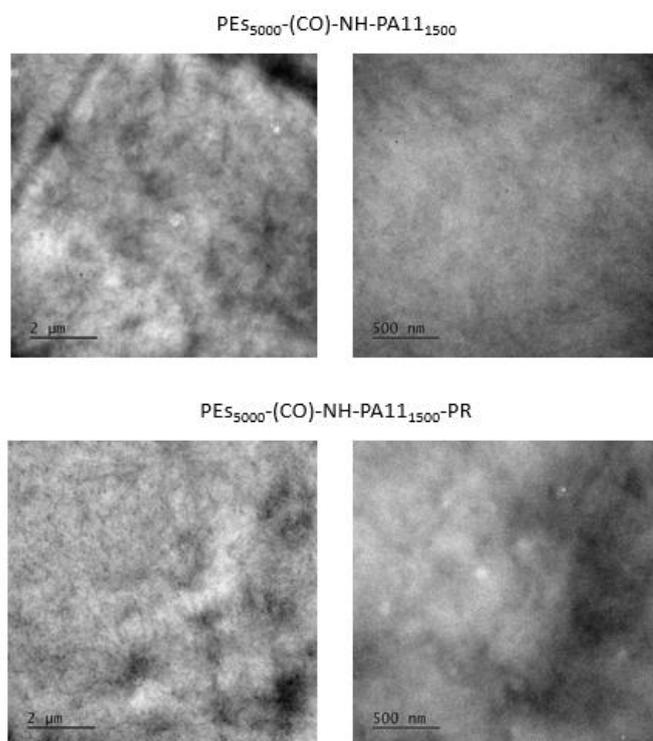


Figure 3-115 : TEM des copolymères $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ et $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-PR$

Tout comme pour le $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$, il est plus aisé d'observer la ségrégation de phase en AFM qu'en TEM du copolymère $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-PR$. Pour ce dernier, son image possède une concentration moins importante en zone blanche illustrant bien que ce copolymère est moins cristallin que le $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ en accord avec les résultats WAXS et DSC. Néanmoins, les zones riches en polyamide sont réparties de manière homogène dans la matrice souple.

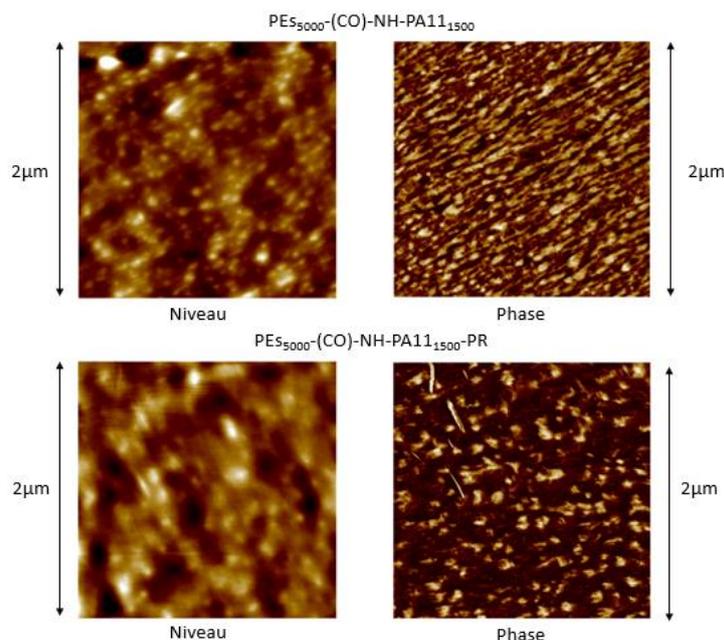


Figure 3-116 : Images AFM des copolymères $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ et $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500-PR}$

III.2.4. Rhéologie des PEsBA 2 ramifiés

Afin d'évaluer l'impact des ramifications sur les propriétés rhéologiques des copolymères, ces derniers ont été étudiés en rhéologie selon les différentes méthodes précédemment détaillées. Premièrement, le copolymère $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ et celui possédant un taux de trimère contrôlé à 2,5 % ($PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600} 2,5$) ont été comparés. La Figure 3-117 montre le comportement en température de ces deux copolymères. Pour le copolymère contenant le moins de trimère dans sa structure, $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ (en vert), son module de conservation chute en dessous de son module de perte suite à la fusion du PA-11 (vers 150 °C) indiquant un comportement liquide. Le copolymère $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600} 2,5$ révèle un comportement viscoélastique jusqu'à 330 °C (courbe mauve), malgré la fusion des phases cristallines contrairement au $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$. Cela se traduit par un module de conservation (G') au-dessus du module de perte (G'') avec des valeurs de module assez élevées, de l'ordre de 10000 Pa.

Ce comportement a été observé pour la plupart des PEsBA étudiés jusqu'à présent et conforte l'hypothèse que la présence de ramifications dans les copolymères PEsBA (dus à la présence de trimères dans les précurseurs *Pripol*®) est la cause principale de ce comportement rhéologique à l'état fondu.

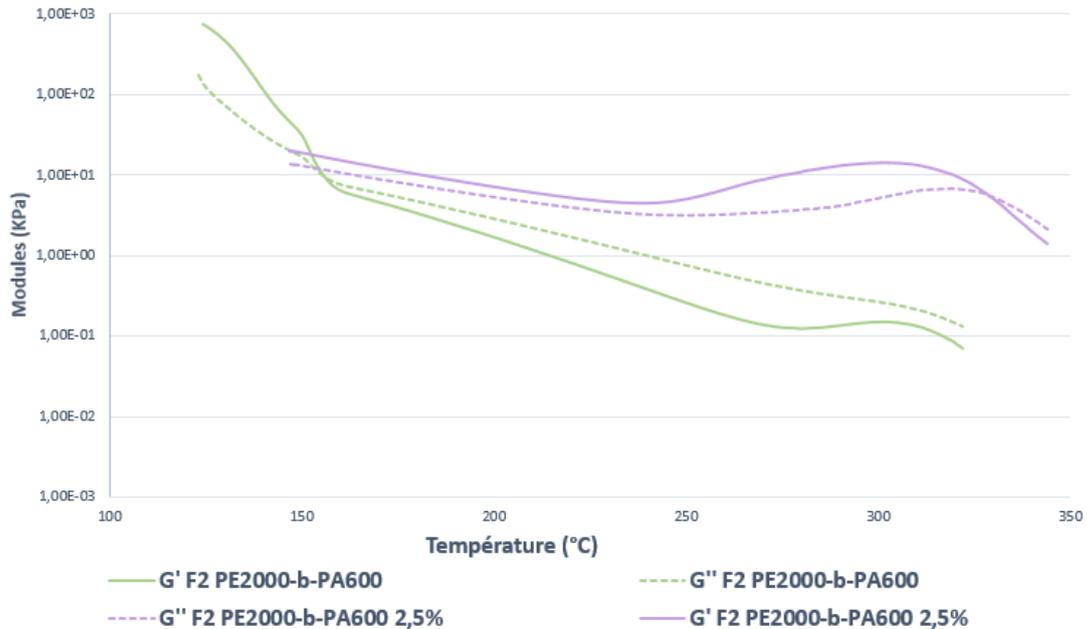


Figure 3-117 : Rhéologie en température de deux copolymères de type PEsBA 2

Il est également possible de confirmer cette différence par des tests de balayage en fréquence à température constante (220°C) comme cela a été fait précédemment (Figure 3-118). Malgré une décroissance des modules, signifiant que les chaînes peuvent relaxer, même à faible fréquence, le copolymère PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ 2,5 est viscoélastique avec un module de conservation G' toujours supérieur au module de perte G'' . *A contrario*, comme déjà évoqué dans la partie précédente sur les PEsBA F2, le module de conservation du PEs₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ est inférieur au module de perte sur toute la gamme de fréquence. Ce résultat indique son écoulement à 220 °C.

Enfin, la viscosité complexe (η^*) a été déterminée pour pouvoir comparer tous les copolymères sur un même graphique. Celle-ci est définie par l'équation $\eta^* = \eta' - i\eta''$ avec $\eta' = G'/\omega$ et $\eta'' = G''/\omega$ où ω est la fréquence angulaire. Habituellement, la viscosité complexe est tracée en fonction de la fréquence angulaire. Pour un polymère thermoplastique, trois régimes différents sont observés. Deux régimes, à haute et basse fréquence pour lesquels la viscosité est indépendante de la fréquence, c'est-à-dire des régimes newtoniens. Le régime intermédiaire est dit pseudo plastique, où la viscosité complexe augmente quand la fréquence diminue *i.e.* c'est une zone rhéofluidifiante.

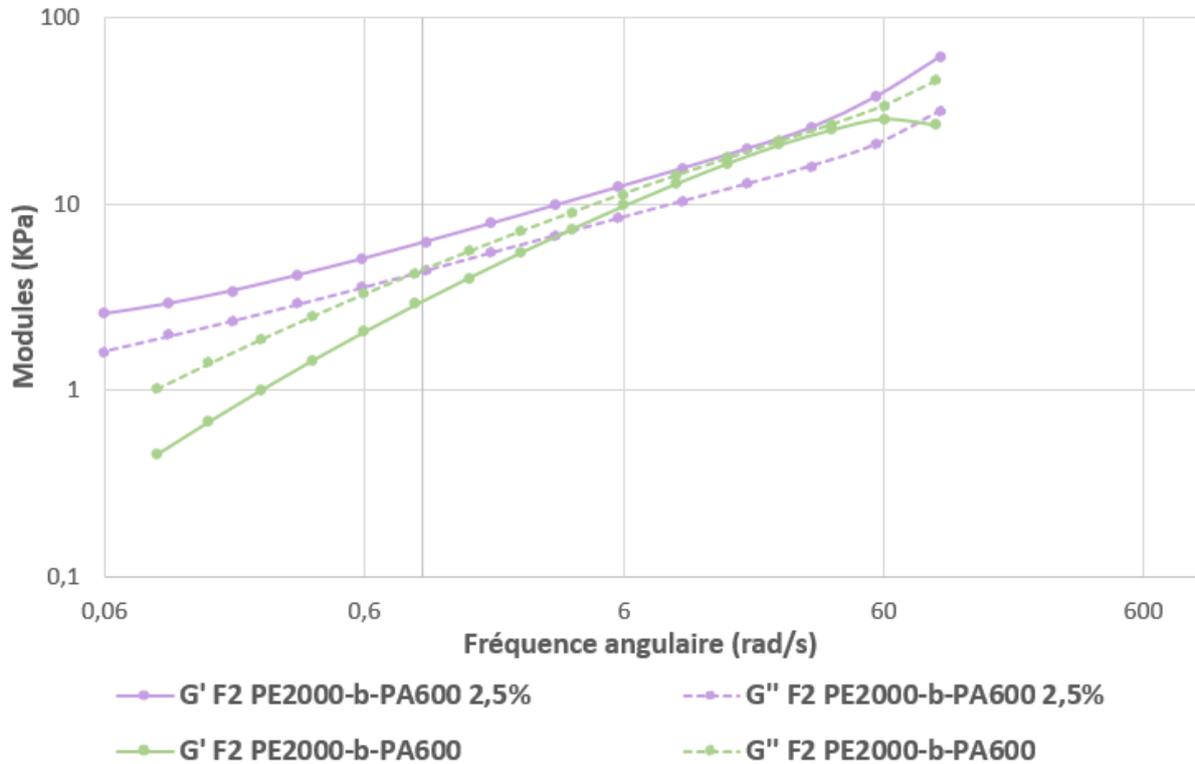


Figure 3-118 : Rhéologie en fréquence à 220 °C de deux copolymères de type PEsBA 2

Les courbes rhéologiques (Figure 3-119) montrent l'évolution de la viscosité complexe de différents copolymères multi-blocs en fonction de la fréquence. Un plateau newtonien à haute fréquence est observé pour les copolymères $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ 2,5 et $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ 5. A l'exception du copolymère $PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ (F2 PE2000-b-PA600), pour lequel un début de plateau newtonien à basse fréquence est détecté, tous les autres copolymères sont encore dans le régime pseudo plastique à basse fréquence. Comme précédemment discuté, cela signifie que les chaînes ne sont pas totalement désenchevêtrées à cette température.

Une croissance du coefficient directeur de la droite formée par la courbe de viscosité complexe dans la zone rhéofluidifiante est remarquée lorsque le taux de ramification croît. Ce coefficient semble être relié au taux de trimère introduit dans le système initial et donc au degré de ramification. Cependant d'autres facteurs comme la masse molaire et la température de fusion influence ce paramètre. Il n'a pas été possible de remonter au taux de trimère par ce coefficient. Le même comportement est observé pour les copolymères $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ et $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-Pr$, révélant que le degré de ramification du copolymère $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ synthétisé au laboratoire à partir du *Pripol*® 2033 diol est plus élevé que celui du copolymère $PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-Pr$. Ces analyses confortent bien l'hypothèse

Chapitre 3

que la pureté du *Pripol*® 2033 diol employé au laboratoire est la cause principale de la formation de ramifications et d'un accroissement excessif de la viscosité au cours de la polymérisation.

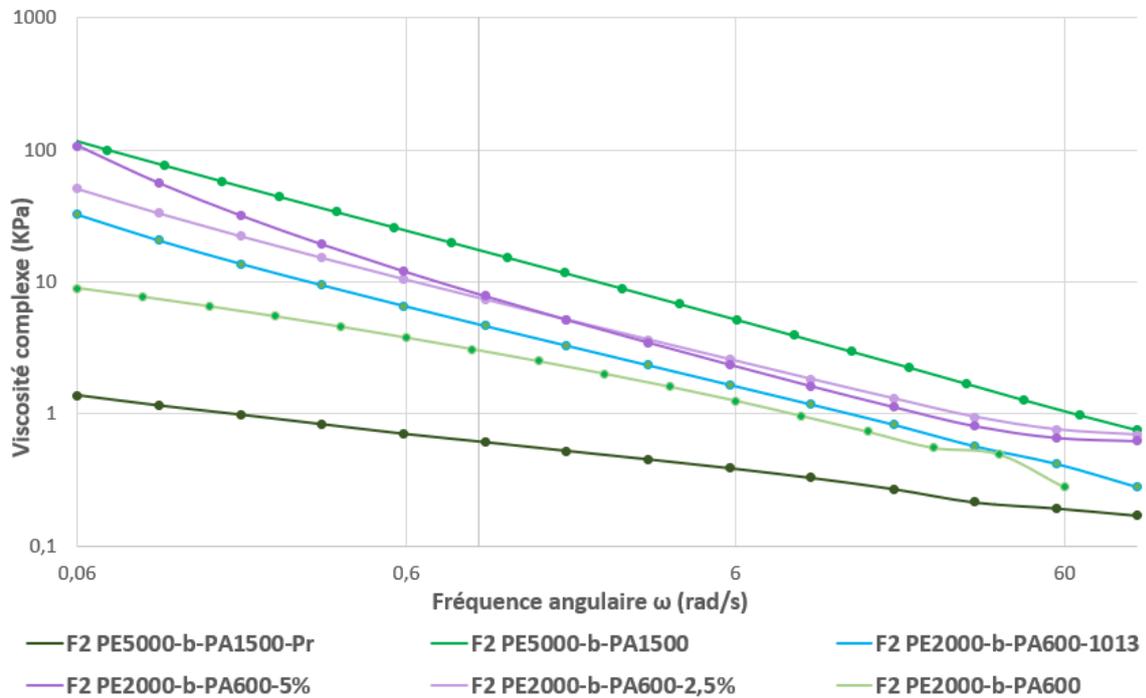


Figure 3-119 : Viscosités complexes des PEBA ramifiés

III.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA 2 ramifiés

III.3.1. Analyse mécanique différentielle (DMA) des PEsBA 2 ramifiés

Pour réaliser cette analyse, des barreaux ont été découpés à l'aide d'un emporte-pièce suite à la mise en forme sous presse des copolymères. Les échantillons sont séchés sous vide à 70°C pendant 18 h avant le test. L'échantillon contenant les 10% de trimère n'a pu être testé car il est réticulé et n'a donc pas pu être mis en forme.

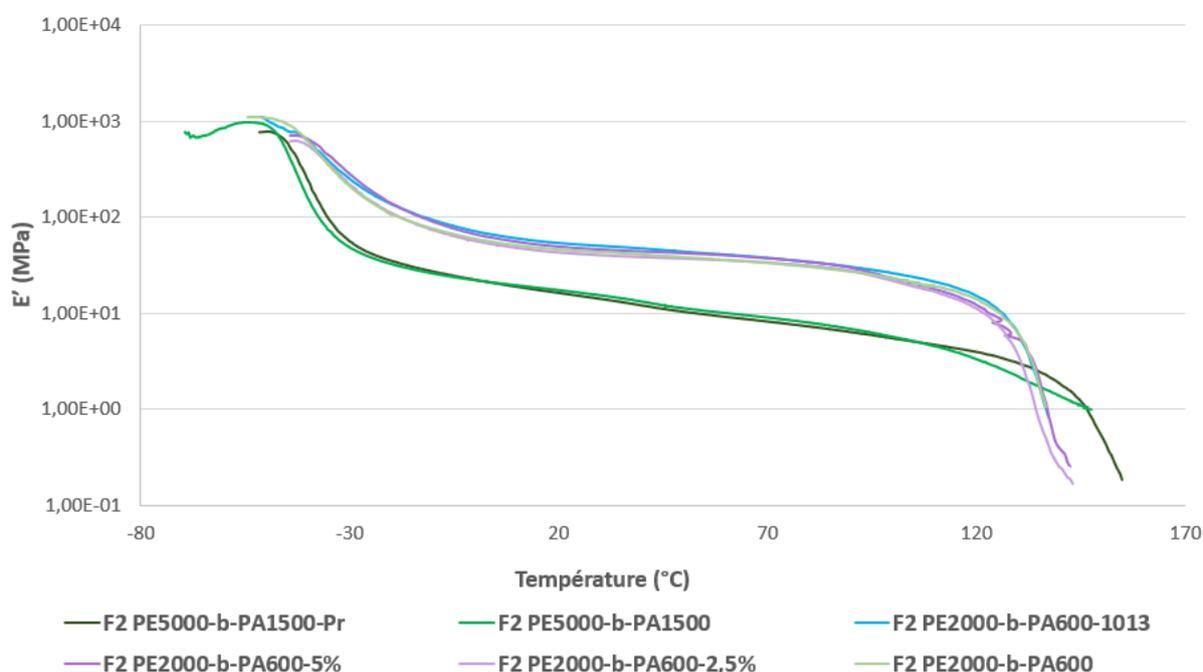


Figure 3-120 : Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des copolymères PEsBA F2 ramifiés

La Figure 3-120 révèle que les copolymères possédant des ramifications présentent la même évolution du module d'élasticité que les références $PE_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ et $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$. Les valeurs de module à 25 °C sont très proches des références dans le Tableau 3-17.

En revanche, les courbes du facteur de perte ($\tan \delta$), Figure 3-121, font apparaître des différences plus significatives entre les copolymères. Surtout entre les deux copolymères de même composition $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ et $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}-Pr$. Premièrement, malgré une T_g égale observée en DSC pour ces deux copolymères de -52 °C, la T_g du $PE_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$ est plus basse en DMA. En effet le maxima du pic de $\tan \delta$

Chapitre 3

est localisé pour une température de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}$ et de $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}\text{-Pr}$.

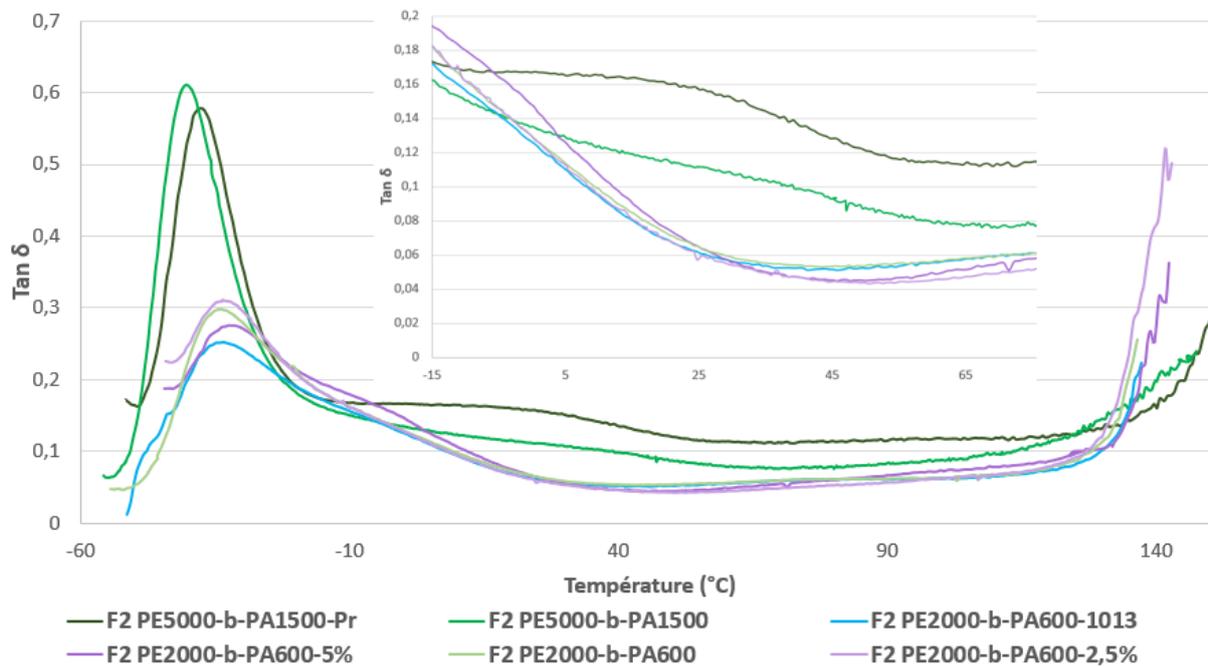


Figure 3-121 : Facteurs de pertes obtenus par DMA des copolymères ramifiés

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
$\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$	45	0,07	0,05
$\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}\text{ 2,5}$	45	0,06	0,04
$\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}\text{ 5}$	48	0,06	0,04
$\text{PE}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}\text{-1013}$	52	0,06	0,05
$\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}$	17	0,11	0,08
$\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}\text{-Pr}$	17	0,16	0,11

Tableau 3-17 : Récapitulatif des résultats DMA des PEsBA 2 ramifiés

Un zoom fait sur la zone de température d'utilisation, à savoir sur la plage $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, montre clairement un facteur de perte plus faible pour les polymères possédant un taux de ramifications plus élevé (2,5 et 5 %). C'est aussi le cas entre le copolymère $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}\text{-Pr}$, et le $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{1500}$. Cependant, ce n'est pas significatif pour le

PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-1013. Une hypothèse plausible est la présence de nœuds liés à ces ramifications qui agissent, à la manière d'un élastomère, en faveur d'une faible valeur du facteur de perte. Pour la comparaison des copolymères PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-Pr, et PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, s'ajoute à l'hypothèse précédente, un taux de cristallinité plus élevé pour le PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ en faveur d'un matériau plus dynamique.

III.3.2. Tests contrainte-déformation des copolymères PEsBA 2 ramifiés

Des tests en traction ont été effectués sur les copolymères synthétisés en suivant la même procédure que précédemment.

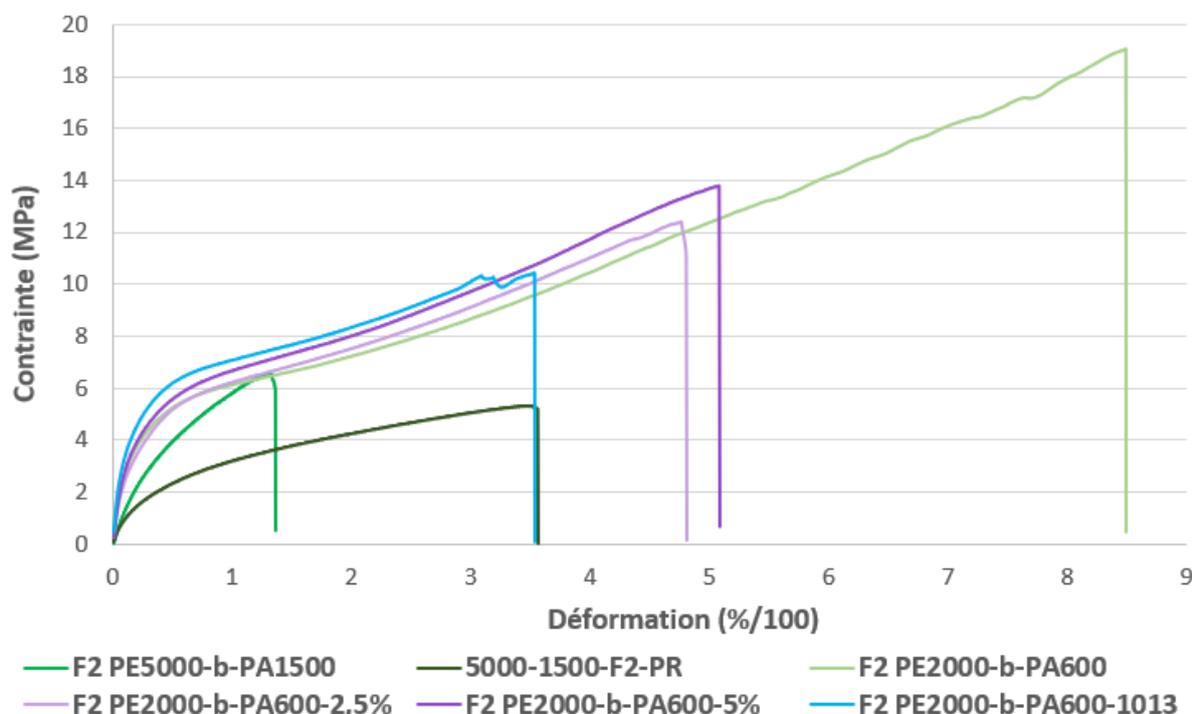


Figure 3-122 : Courbes de traction des copolymères ramifiés de type PEsBA 2

Ces tests en traction révèlent que les modules d'Young (Tableau 3-18) et les contraintes à exercer sont sensiblement plus élevés pour les copolymères contenant des ramifications (Figure 3-122). Les polymères les plus rigides sont donc ceux présentant des ramifications au sein de leur structure. De façon logique, les valeurs d'élongation à la rupture sont plus élevées pour les systèmes plus linéaires. Typiquement si le copolymère PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ (courbe verte claire) est comparé aux deux copolymères PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ 2,5 % et PE_{S2000}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ 5 % (rose pâle et rose), son élongation à la rupture est bien plus élevée (850 %). Ces résultats sont en accord avec les hypothèses émises précédemment, il

Chapitre 3

Il y a bien un impact des ramifications sur le comportement observé en traction. L'apport de trimère génère un effet bénéfique sur le facteur de perte ($\tan \delta$) mais réduit fortement les valeurs d'élongation à la rupture. C'est aussi ce qu'il est possible de constater entre les copolymères PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-Pr, et PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀. En effet, pour ce dernier son élongation à la rupture est plus faible (130 %) comparé au PES₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀-PR (350 %).

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	28	19	850
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 2,5	31	12	12
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ 5	34	14	510
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ -1013	47	10	350
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	15	7	130
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀ -PR	12	5	360

Tableau 3-18 : Récapitulatif des essais de contraintes-déformations des PESBA 2 ramifiés

III.4. Conclusions sur les effets de ramifications

Dans cette partie, nous avons contrôlé la quantité de trimères lors de la synthèse des blocs souples pour comprendre les effets que cela induit sur la structure des PEsBA de type HOOC-PEs-(CO)-NH-PA-11-NH₂, leur morphologie et finalement leurs propriétés. Au niveau structural, une augmentation du taux de trimères dans le bloc souple entraîne une baisse de la masse molaire moyenne. Il a également été possible d'évaluer l'impact du taux de trimères sur le comportement rhéologique des copolymères à l'état fondu. L'addition de trimères entraîne la formation de copolymères ramifiés qui présentent des temps de relaxation plus longs que leurs homologues linéaires dû à la présence d'enchevêtrements même au-delà de la température de fusion des zones cristallines. Au niveau morphologique, le taux de cristallinité est peu affecté par la présence de ramification dans la phase souple. D'un point de vue macroscopique, l'apport de trimères confère des propriétés jusque-là inégalées sur le plan du retour élastique comme en attestent les courbes du facteur de perte, sans avoir d'impact négatif sur le module élastique. Cette caractéristique peut provenir de la cristallinité du copolymère mais également de la présence des points de ramification qui confèrent aux copolymères davantage de rigidité, un module d'Young plus élevé. En revanche, la présence de trimères a un impact négatif sur l'élongation à la rupture, mais surtout sur le comportement en fondu. En effet, après la fusion du bloc PA-11, les copolymères ramifiés possèdent un comportement viscoélastique, i.e. ils ne s'écoulent pas, ce qui est limitant pour leur mise en forme et l'obtention de masse molaire plus haute comme déjà évoqué.

Conclusions

Dans ce chapitre, de nouveaux élastomères thermoplastiques de type poly(ester-b-amide)s constitués de blocs polyester souples issus des dimères d'acides gras *Pripol* 1009 diacide et 2033 diol et de blocs PA-11 rigides ont été synthétisés. Deux stratégies de synthèse ont conduit à l'élaboration de deux familles, d'une part la famille HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH (PEsBA 1) reliant les blocs entre eux par des liens ester et, d'autre part, la famille HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ (PEsBA 2), reliant ces mêmes blocs par des liens amide. La synthèse de ces copolymères a été réalisée en masse sous agitation mécanique et la réaction d'extension de chaîne suivie par la mesure du couple de force. Dans tous les cas un fort accroissement de la viscosité a été observé qui limite la création d'un nombre important d'unité de répétition, notamment à l'échelle du laboratoire dans les cas où les pré-polymères rigides (PA-11) sont de masse molaire élevée.

Les copolymères multiblocs de la première famille (PEsBA 1) présentent une morphologie révélant une ségrégation de phase avec l'apparition d'une phase cristalline du PA-11 dans la phase α dont la température de fusion dépend principalement de la masse molaire (taille) du pré-polymère PA-11 employé (600, 1500 ou 3000 g/mol). Les taux de cristallinité restent faibles (0 à 26 %) et dépendent de la taille des blocs et de leur proportion. Les analyses microscopiques de ces copolymères ont permis de démontrer une absence d'organisation des phases cristallines probablement en raison du faible taux de cristallinité. Dans leur grande majorité, les copolymères multi-blocs de cette famille présentent des propriétés mécaniques pauvres : les modules d'élasticité sont trop faibles pour leur proportion phase souple/phase rigide. De façon corollaire, le facteur de perte ($\tan \delta$) de ces copolymères est élevé i.e. ces copolymères sont beaucoup trop 'mous' à la température d'utilisation. En outre, ils ne sont pas dynamiques comme le *Pebax*® 2533.

Les copolymères multiblocs de la deuxième famille (PEsBA 2) conduisent à des résultats beaucoup plus satisfaisants en termes de propriétés générales. En effet, les effets conjoints d'une masse molaire et d'un taux de cristallinité plus élevés, possiblement d'un mode de cristallisation différent et finalement d'une meilleure organisation des phases cristallines, ont permis d'atteindre des propriétés mécaniques améliorées, notamment en termes de dynamisme, qui est la caractéristique importante de cette étude. La formation de fonctions amide supplémentaires entre les blocs souples et rigides semble être un facteur clé pour avoir un

polymère dynamique. Contrairement aux hypothèses de départ, les copolymères multi-blocs, issus de blocs souples et rigides de faible masse molaire, possèdent les propriétés mécaniques les plus proches du PEBA en comparaison de celles des copolymères préparés à partir de précurseurs de masse molaire plus élevée. Les masses molaires supérieures (> 40000 g/mol) des premiers copolymères multiblocs peuvent expliquer ce phénomène. Ces résultats sont très importants pour la compréhension générale de ces systèmes.

Dans tous les cas (familles 1 et 2), une des caractéristiques de ces synthèses est la formation de ramifications au sein des copolymères multiblocs en raison de la présence de trimères dans les précurseurs *Pripol*® 1009 diacide et surtout 2033 diol. La présence de ces trimères est un facteur limitant pour l'obtention de masse molaire élevée et génère des copolymères ramifiés présentant une viscosité élevée dont le profil rhéologique est très éloigné des objectifs dans l'optique d'une mise en forme par extrusion par exemple. Néanmoins, pour de faible taux de trimère du pré-polymère souple ($<5\%$), un certain degré de ramification, notamment dans le cas de la famille 2 s'est avéré bénéfique notamment pour obtenir un facteur de perte plus bas.

IV. Partie expérimentale

Synthèse des PEsBAs 1:

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 2000-600-1 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (2259 g/mol, 20,0004 g, 8,8537 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (574 g/mol, 4,0523 g, 8,8537 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 240 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est initiée progressivement jusqu'à 250 tr/min, pour homogénéiser le milieu. En suivant, le vide dynamique est progressivement instauré, pour éviter les éclaboussures sur la tête de réacteur. Après 1h30, le risque d'hydrolyse du catalyseur est assez faible et peut être introduit (36 mg, 55 µL). Après introduction du catalyseur, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est alors suivie durant la réaction d'extension de chaînes (polymérisation). La vitesse de rotation de l'ancre en verre est abaissée en fonction du couple. A $t_0 + 40$ min, le couple est à 7,6 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. Le couple chute alors à 4,1 N/cm. A $t_0 + 60$ min le couple est de 9 N/cm, et l'effet Weissenberg toujours présent. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 70$ min, le couple est en moyenne de 15 N/cm à ce moment. A $t_0 + 80$ min, le couple est de 25 N/cm, et la réaction est stoppée car le couple n'évolue plus. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère plus facilement.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 5000-600 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (4948 g/mol, 17,9210 g, 1,6008 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (574 g/mol, 2,0790 g, 1,6008 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 2000-600. Après 1h30, le risque d'hydrolyse du catalyseur est assez faible et peut être introduit. Après introduction du catalyseur, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 15$ min, le couple est à 3,0 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. Le couple chute alors à 1,5 N/cm. A $t_0 + 20$ min le couple est de 8,7 N/cm, cependant l'effet Weissenberg se reproduit. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 30$ min, le couple est en moyenne à 5,5 N/cm. A $t_0 + 50$ min, le couple est de 9,2 N/cm, la réaction est stoppée car le polymère s'est totalement enroulé autour de l'ancre et ne redescend pas.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 10000-600 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (10600 g/mol, 14,2294 g, 1,3424 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (574 g/mol, 0,7706 g, 1,3424 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 1h15, le risque d'hydrolyse du catalyseur est assez faible et peut être introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 22$ min, le couple est à 3,0 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 70$ min le couple est à 6,5 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 Tr/min à $t_0 + 90$ min, le couple est en moyenne à 5,2 N/cm et la réaction est arrêtée car le couple n'évolue plus.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 2000-1500 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (1912 g/mol, 8,3440 g, 4,3640 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (1433 g/mol, 5,9411 g, 4,3640 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 40 min, l'apparition des bulles d'eau est assez faible pour introduire le catalyseur. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 30$ min, le couple est à 5,0 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 50$ min le couple est à 3,0 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 30 Tr/min car une vitesse de 60 tr/min implique une remontée immédiate du produit. A $t_0 + 90$ min, le couple est à 7,5 N/cm et la réaction est stoppée car le polymère s'est totalement enroulé autour de l'ancre et ne redescend pas.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 5000-1500 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (4948g/mol, 15,5475 g, 3,1422 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (1417 g/mol, 4,4525 g, 3,1422 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 1h15, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 28$ min, le couple est à 2,3 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. Le couple chute alors à 0,7 N/cm. A $t_0 + 60$ min le couple est à 11,2 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 65$ min, le couple est à 7,5 N/cm à ce moment. A $t_0 + 80$ min, le couple est 10,0 N/cm, et la réaction est stoppée car le polymère s'est totalement enroulé autour de l'ancre et ne redescend pas.

Chapitre 3

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 10000-1500 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (10600g/mol, 13,2312g, 1,2482mmol) et HOOC-PA-11-COOH (1417g/mol, 1,7688g, 1,2482mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 45min, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 90$ min, le couple est à 15 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 105$ min le couple est à 13 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 110$ min, le couple est en moyenne à 5,5 N/cm à ce moment. Très vite l'effet Weissenberg fait remonter le polymère et celui-ci ne redescendra plus.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 2000-3000 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (2008 g/mol, 5,2611 g, 2,6007 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (3316 g/mol, 8,6879 g, 2,6007 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 1h, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 50$ min, le couple est à 3,8 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 60$ min le couple est à 3,9 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 Tr/min. A $t_0 + 120$ min, le couple est en moyenne à 25 N/cm. La vitesse de rotation est abaissée à 20 Tr/min et à $t_0 + 135$ min, le couple se stabilise à 15 N/cm.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 5000-3000 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (4948 g/mol, 6,0100 g, 1,2146 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (3317 g/mol, 4,0248 g, 1,2146 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 1h, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 26$ min, le couple est à 3,1 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 105$ min le couple est à 4,5 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 30 Tr/min à $t_0 + 120$ min, le couple se stabilise en moyenne à 9,1 N/cm.

HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH 10000-3000 : Les pré-polymères HO-PEs-OH (10600 g/mol, 13,2312 g, 1,2482 mmol) et HOOC-PA-11-COOH (3317 g/mol, 1,7688 g, 1,2482 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le 2000-600. Après 45min, le catalyseur est

introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est suivie. A $t_0 + 75$ min, le couple est à 5,3 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 85$ min le couple est à 4,0 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 105$ min, le couple se stabilise à 4,0 N/cm.

Synthèse des PEsBAs 2:

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (2083 g/mol, 11,4683 g, 5,5057 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 3,5340 g, 5,5057 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 240°C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A $t_0 + 25$ min le couple est à 3,7 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 Tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 40$ min le couple est à 3,0 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A $t_0 + 90$ min le couple se stabilise à 19 N/cm. Le bain d'huile est abaissée puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère plus facilement.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 5000-600 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (4647 g/mol, 17,5723 g, 3,7814 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 2,4277 g, 3,7814 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A $t_0 + 23$ min le couple est à 3,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 40$ min le couple est à 3,5 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A $t_0 + 65$ min le couple se stabilise à 25 N/cm.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 10000-600 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (9997 g/mol, 18,7931 g, 1,8799 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 1,2069 g, 1,8799 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A $t_0 + 23$ min le couple est à 3,8 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 34$ min le couple est à 2,5 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A $t_0 + 47$ min le couple est à 3,5 N/cm. Le couple est abaissée à 10 tr/min et à $t_0 + 100$ le couple se stabilise à 4,5 N/cm.

Chapitre 3

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-1500 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (2094 g/mol, 7,9426 g, 3,7930 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (1789 g/mol, 6,7857 g, 3,7930 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 20 min le couple est à 2,4 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 36 min le couple est à 6,0 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 50 min le couple est à 13,3 N/cm. Le couple est abaissé finalement à 30 tr/min et à t₀ + 67 min, le couple se stabilise à 20,0 N/cm.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 5000-1500 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (4647 g/mol, 14,5196 g, 3,1245 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (1754 g/mol, 5,4804 g, 3,1245 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 15 min le couple est à 3,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 25 min le couple est à 11,0 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 30 min le couple est à 6,6 N/cm. Le couple est abaissé finalement à 30 tr/min et à t₀ + 40 min, le couple se stabilise à 6,8 N/cm.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 5000-1500-Pr :

Les Pripol® 1009 diacide (2170 g, 25,2293 3,7739 mol) et 2033 diol (1533 g, 3,7739 mmol) sont introduits dans le réacteur nommé Premex d'une contenance de 5 Kg, muni d'une ancre d'agitation en métal. Le réacteur est mis en chauffe, jusqu'à 240°C, et le vide est instauré pendant ce temps également. Lorsque le réacteur est à température, le catalyseur Ti(OⁱPr)₄ (0,15 en masse, 0,150 mL) est introduit. Le mélange est laissé dans ces conditions pendant 2h, puis la chauffe est stoppée, tout comme l'agitation. Le réacteur est laissé à refroidir toute une journée et le lendemain, le pré-polymère H₂N-PA-11-NH₂ est introduit (1751 g/mol, 1297 g, 0,741 mol). L'agitation est mise à 30 tr/min et dès que le couple est à 30 N/cm la réaction est stoppée.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 10000-1500 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (10158 g/mol, 9,6200 g, 0,94704 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (1754 g/mol, 1,6611 g, 0,94704 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 32 min le couple est à 6,1 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 47 min le couple est à 6,8 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 100 min le couple est à 2,2 N/cm. La réaction est arrêtée car le polymère est enroulé autour de l'ancre et ne redescend pas.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-3000 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (2094 g/mol, 8,8252 g, 2,4710 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (3571 g/mol, 5,1750 g, 2,4710 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 20 min le couple est à 4,1 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 32 min le couple est à 6,8 N/cm, la vitesse est abaissée à 30 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 80 min le couple se stabilise à 19 N/cm.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 5000-3000 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (4948 g/mol, 10,5072 g, 2,1336 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (3571 g/mol, 7,5832 g, 2,1336 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 15 min le couple est à 2,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 60 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 25 min le couple est à 2,5 N/cm, la vitesse est abaissée à 30 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 56 min le couple se stabilise à 21 N/cm.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 10000-3000 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH (9997 g/mol, 9,5235 g, 0,5245 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (3571 g/mol, 3,5723 g, 0,5245 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 20 min le couple est à 3,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A t₀ + 25 min le couple est à 2,5 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 30 min le couple est à 7,8 N/cm. La vitesse est finalement baissée à 20 Tr/min et le couple est à 11 N/cm à t₀ + 45 min. Peu après le polymère s'enroule tout autour de l'ancre et le couple devient nul.

Pré-polymères contenant des trimères :

HOOC-PEs-COOH (2,5% trimère) : Les Pripol® 1009 diacide (15,4412 g, 26,7612 mmol), 2033 diol (8,7627 g, 16,0489 mmol) et 1040 (82% trimères, 0,7964 g, 1,3802 mmol) sont introduits dans un tube de verre d'une contenance de 30g. L'agitation mécanique à 100 tr/min permet l'homogénéisation du mélange grâce à une ancre en verre. Le tube est placé dans un bain d'huile à 240°C. Un vide dynamique (0,2 mbar) est instauré progressivement pour éviter les éclaboussures du mélange sur la tête de réacteur. Le mélange est laissé une heure avant l'introduction du catalyseur Ti(OⁱPr)₄ (0,1% en masse, 55 µL) pour éviter sa désactivation en raison de l'eau formée pendant la réaction. Suite à cela, le mélange est laissé environ 3h, jusqu'à l'absence de bulles apparentes, ou encore lorsque la pression revient à 0,2 mbar, signe qu'il n'y a plus de pression liée à un gaz créé. Le bain d'huile est ensuite abaissé, et le mélange refroidi

Chapitre 3

à température ambiante. Un liquide visqueux est obtenu. Aucune étape de purification n'est prévue pour enlever le catalyseur.

HOOC-PEs-COOH (5% trimère) : Les Pripol® 1009 diacide (14,5573 g, 25,2293 mmol), 2033 diol (8,7627 g, 16,0489 mmol) et 1040 (82% trimères, 1,6800 g, 2,9116 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le précédent.

HOOC-PEs-COOH (10% trimère) : Les Pripol® 1009 diacide (12,7863 g, 22,1600 mmol), 2033 diol (8,7627 g, 16,0489 mmol) et 1040 (82% trimères, 3,4513 g, 5,9815 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le précédent.

HOOC-PEs-COOH (1013) : Les Pripol® 1013 diacide (12,9764 g, 22,4894 mmol), et 2033 diol (7,0236 g, 12,8637 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le précédent.

Synthèse des PEsBAs ramifiés :

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600-2,5% : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH-2,5% (2230 g/mol, 11,3673 g, 5,0974 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 3,2725 g, 5,0974 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 11 min le couple est de 3,6 N/cm, et la vitesse abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 17 min, le couple est de 3,6 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 20 min, le couple est de 3,5 N/cm. La vitesse est finalement abaissée à 30 tr/min et le couple atteint 50 N/cm à t₀ + 55 min puis redescend jusqu'à une valeur nulle car le polymère s'est enroulé autour de l'ancre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600-5% : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH-5% (2010 g/mol, 11,1045 g, 5,5246 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 3,5468 g, 5,5246 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 12 min le couple est à 4,3 N/cm, et la vitesse abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 14 min le couple est de 3,8 N/cm, la vitesse abaissée à 60 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 19 min le couple est de 5 N/cm. La vitesse est finalement abaissée à 30 tr/min et le couple atteint 26 N/cm à t₀ + 26 min puis redescend jusqu'à une valeur nulle car le polymère s'est enroulé autour de l'ancre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600-10% : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH-5% (2030 g/mol, 11,4630 g, 5,6468 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 3,6271 g, 5,6468 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-

NH₂ 2000-600. A t₀ + 5 min le couple est de 3,8 N/cm, et la vitesse abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 6 min, le couple est de 5,0 N/cm, la vitesse est abaissée à 30 tr/min toujours à cause de l'effet Weissenberg. A t₀ + 15 min le couple est de 32 N/cm puis redescend car le polymère s'est enroulé autour de l'ancre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600-1013 : Les pré-polymères HOOC-PEs-COOH-1013 (1847 g/mol, 10,2448 g, 5,5467 mmol) et H₂N-PA-11-NH₂ (642 g/mol, 3,6271 g, 5,5467 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que pour le HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ 2000-600. A t₀ + 30 min, le couple est de 7,0 N/cm, et la vitesse est abaissée à 60 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 40 min, le couple est à 20,0 N/cm puis redescend car le polymère s'est enroulé autour de l'ancre.

V. Références

1. Boulares A, Tessier M, Maréchal E. Synthesis and characterization of poly(copolyethers-block-polyamides). II. Characterization and properties of the multiblock copolymers. *Polymer (Guildf)*. 2000;41(10):3561-3580. doi:10.1016/S0032-3861(99)00526-1
2. Sheth JP, Xu J, Wilkes GL. Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers. *Polymer (Guildf)*. 2002;44(3):743-756. doi:10.1016/S0032-3861(02)00798-X
3. Yang IK, Tsai PH. Abnormal flow and viscoelastic behavior of poly(ether-block-amide). *AIP Conf Proc*. 2006;832:221-224. doi:10.1063/1.2204495
4. Yang IK, Tsai PH. Rheological characterization and microphase-separated structure of a poly(ether-block-amide) segmented block copolymer. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2005;43(18):2557-2567. doi:10.1002/polb.20550
5. Gogolewski S. Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecaneamide). *Colloid Polym Sci*. 1979;257(8):811-819. doi:10.1007/BF01383352
6. Camberlin Y, Pascault JP. Phase Segregation Kinetics in Segmented Linear Polyurethanes: Relations Between Equilibrium Time and Chain Mobility and Between Equilibrium Degree of Segregation and Interaction Parameter. *J Polym Sci Part A-2, Polym Phys*. 1984;22(10):1835-1844. doi:10.1002/pol.1984.180221011
7. Gotsis AD, Zeevenhoven BLF, Tsenoglou C. Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *J Rheol (N Y N Y)*. 2004;48(4):895-914. doi:10.1122/1.1764823
8. Cooper-White JJ, Mackay ME. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid). *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1999;37(15):1803-1814. doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M
9. Puskas J., Antony P, El Fray M, Altstädt V. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene-polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers. *Eur Polym J*. 2003;39(10):2041-2049. doi:10.1016/S0014-3057(03)00130-7
10. Yan D, Wang W-J, Zhu S. Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. *Polymer (Guildf)*. 1999;40(7):1737-1744. doi:10.1016/S0032-3861(98)00318-8
11. Dealy JM, Vu TKP. The Weissenberg effect in molten polymers. *J Nonnewton Fluid Mech*. 1977;3(2):127-140. doi:10.1016/0377-0257(77)80045-1

Annexes

Annexe 1 : RMN

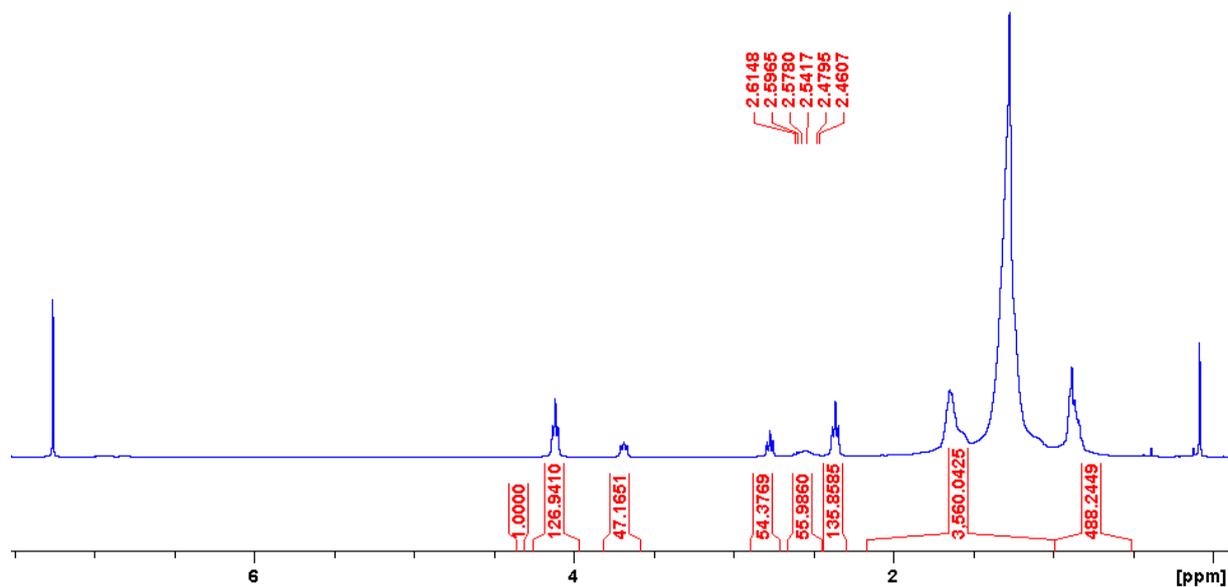


Figure 3-123 : RMN ¹H du PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ dans CDCl₃/TFA (4/1 V/V)

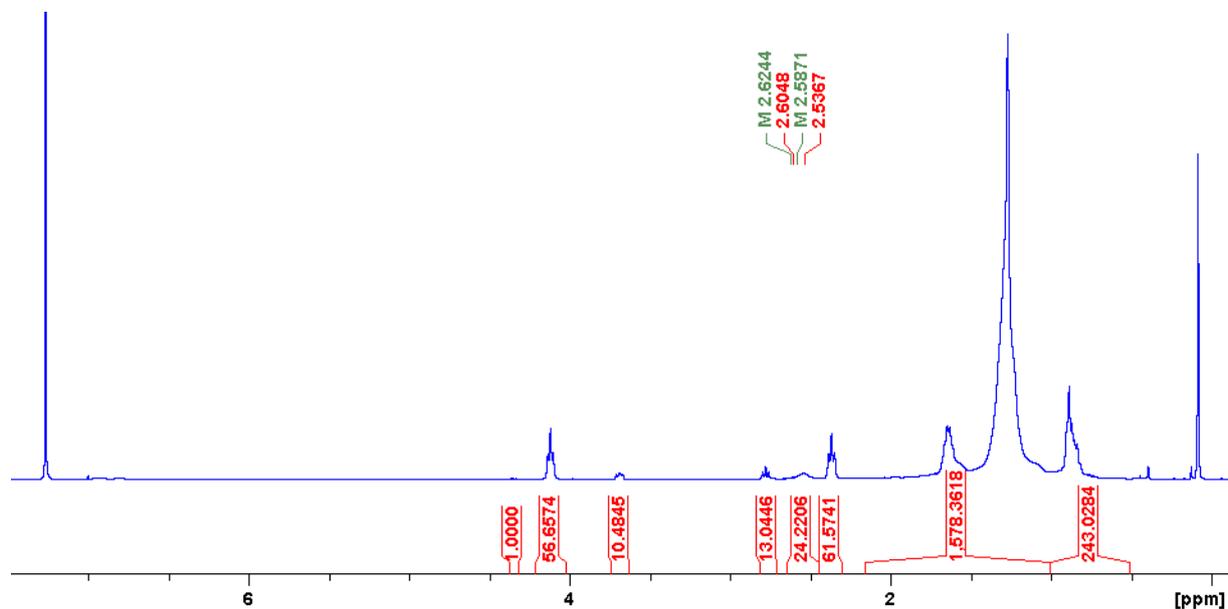


Figure 3-124 : RMN ¹H du PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ dans CDCl₃/TFA (4/1 V/V)

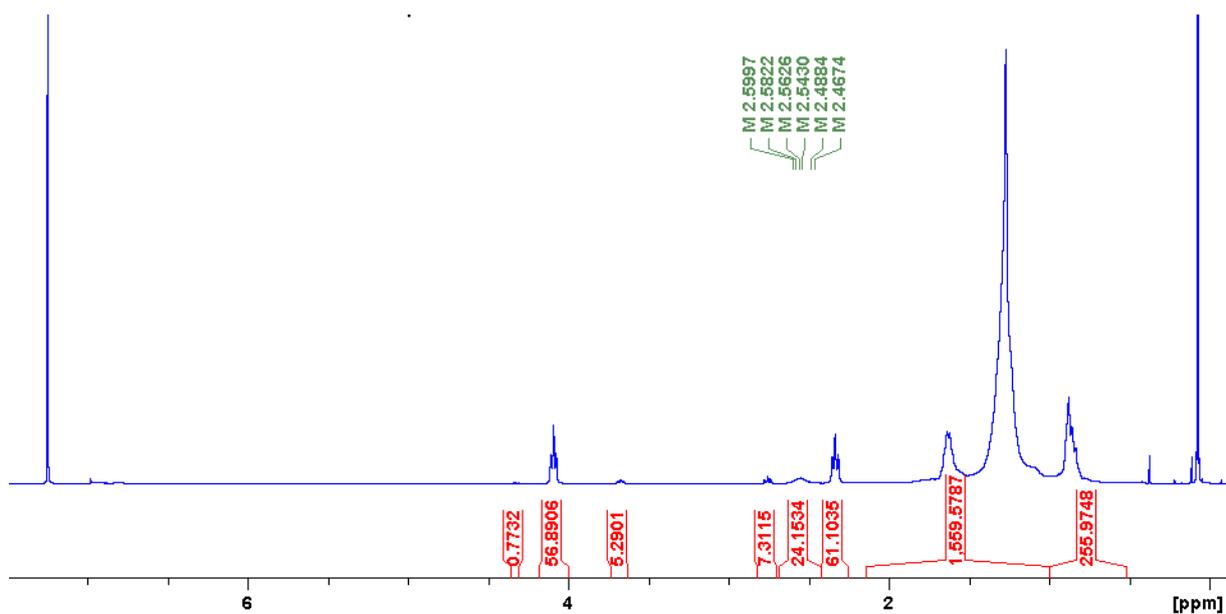


Figure 3-125 : RMN ^1H du PEs₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11600 dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

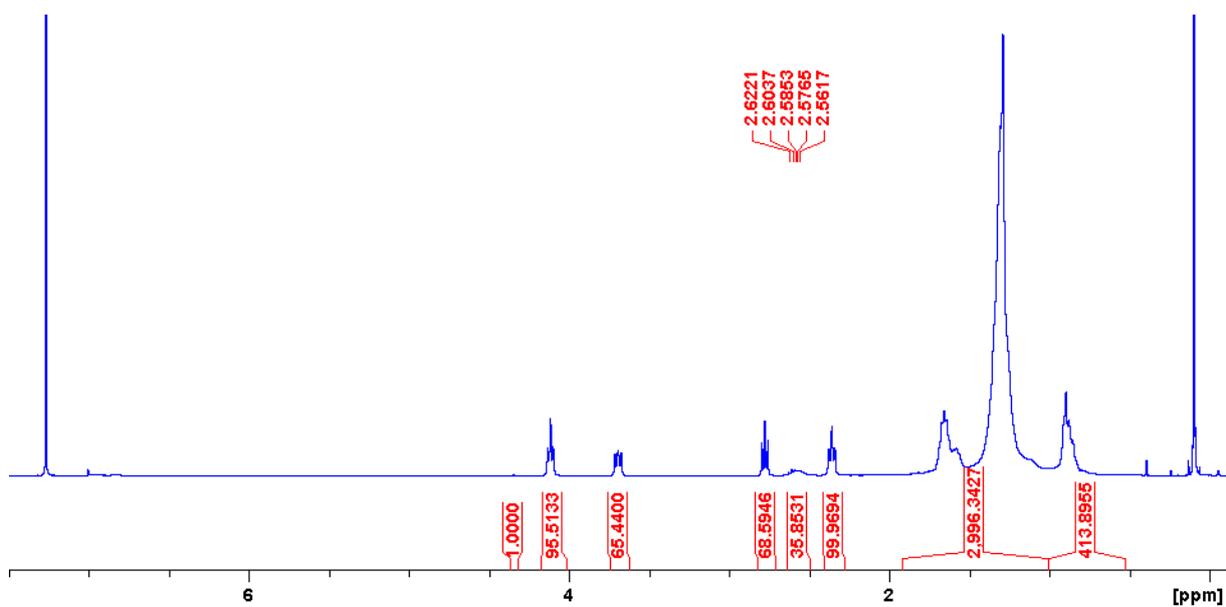


Figure 3-126 : RMN ^1H du PEs₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11500 dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

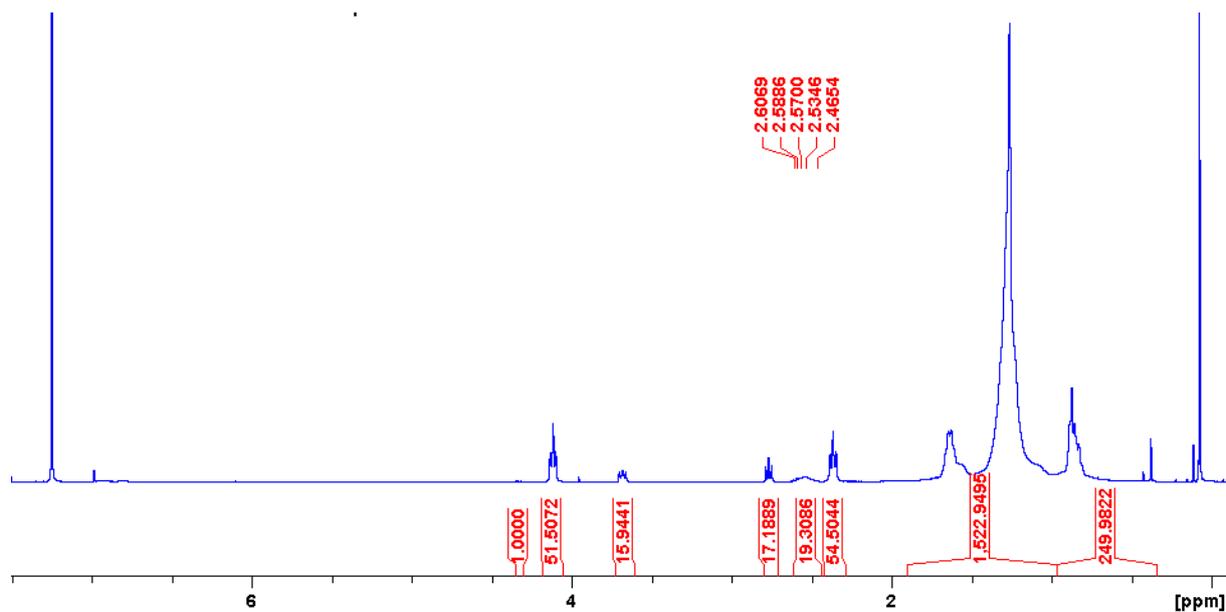


Figure 3-127 : RMN ^1H du $\text{PES}_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

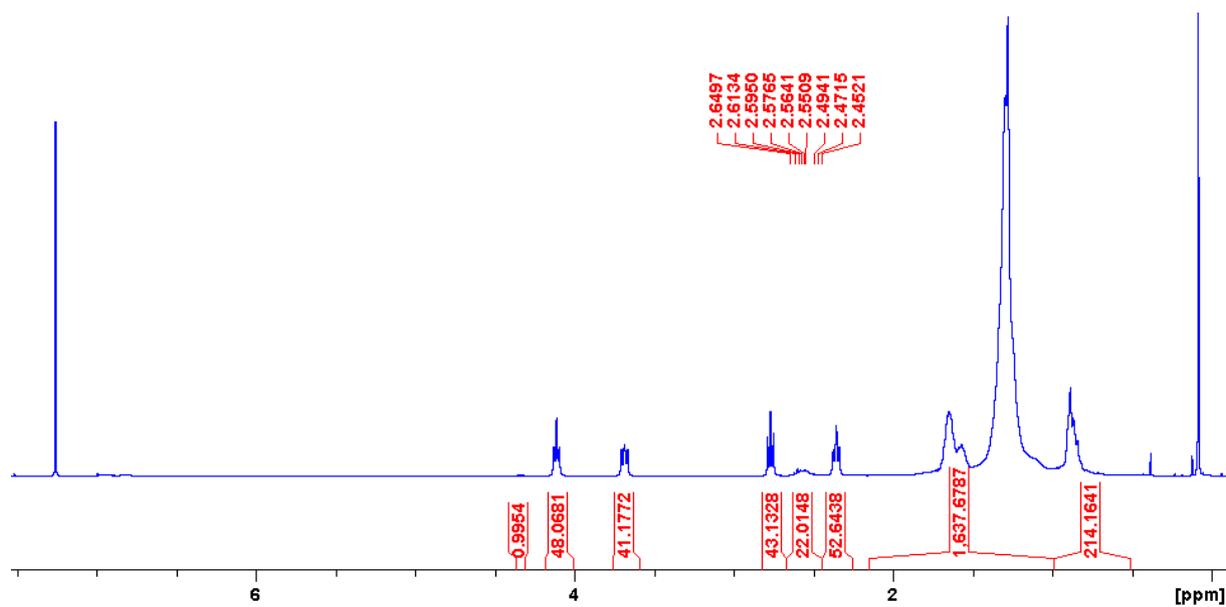


Figure 3-128 : RMN ^1H du $\text{PES}_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{3000}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

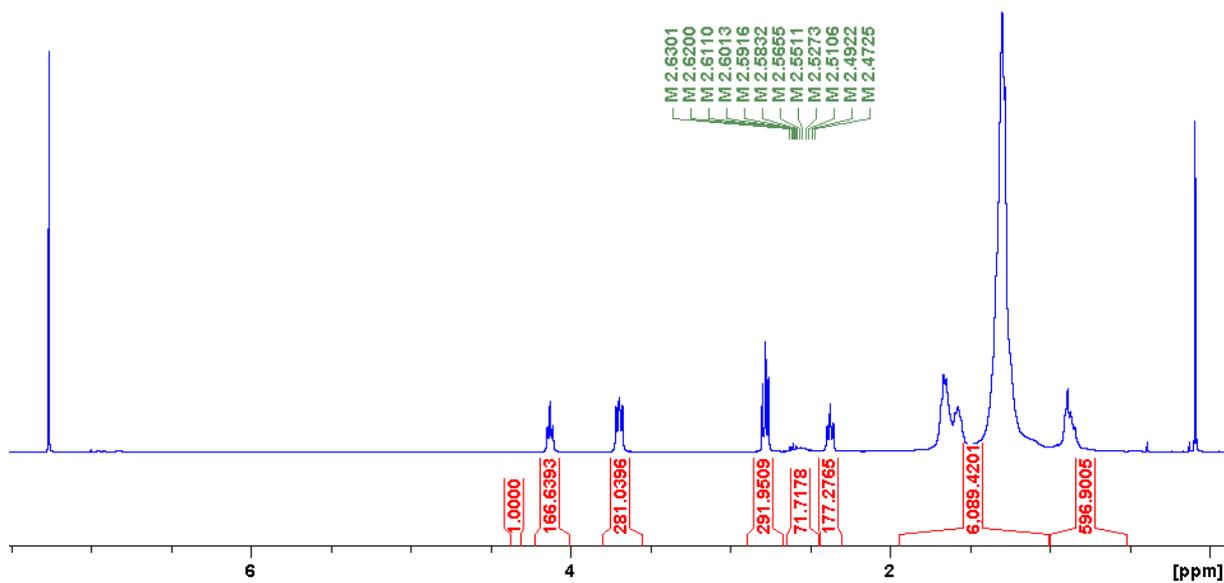


Figure 3-129 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-O}-(\text{CO})\text{-PA-11}_{1500}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

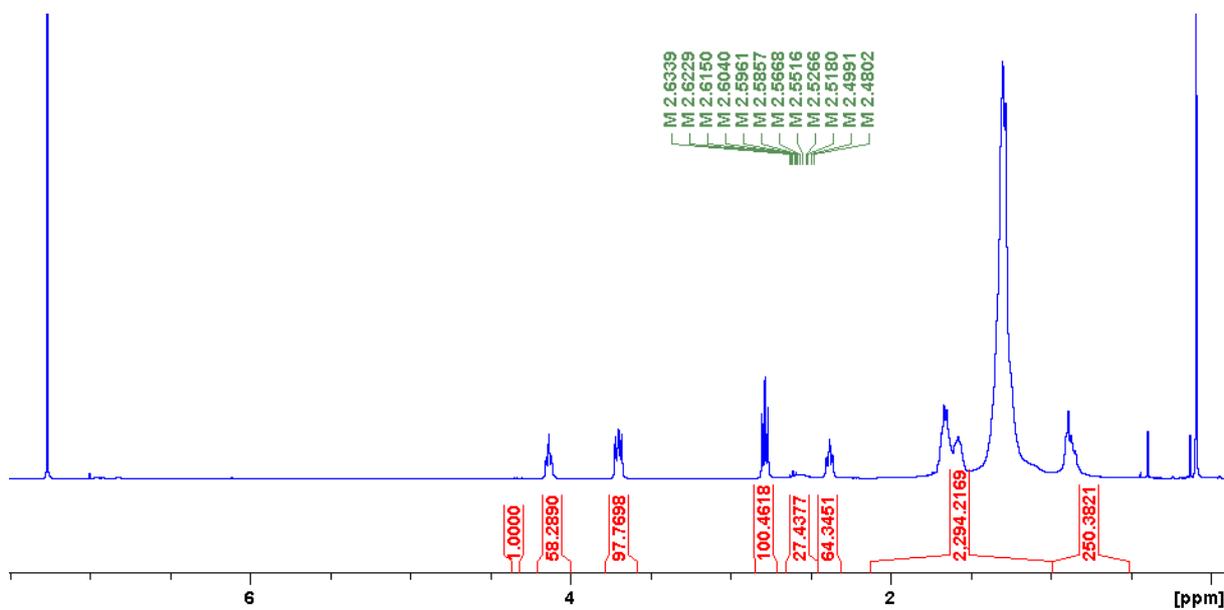


Figure 3-130 : RMN ^1H du $\text{PES}_{5000}\text{-O}-(\text{CO})\text{-PA-11}_{3000}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

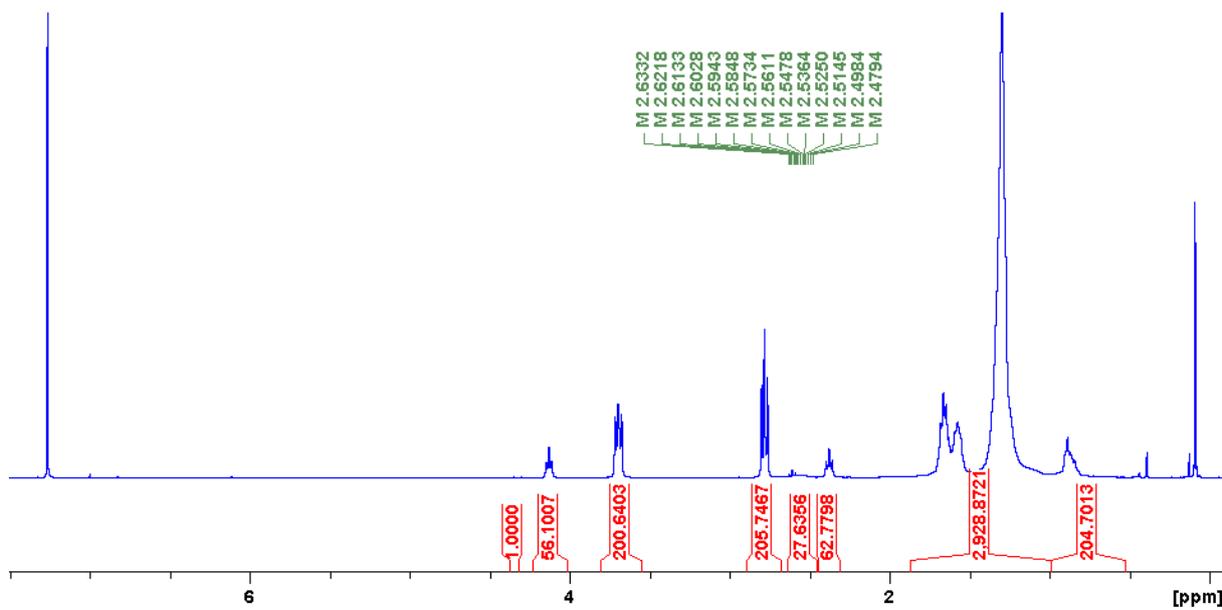


Figure 3-131 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-O}(\text{CO})\text{-PA-11}_{3000}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

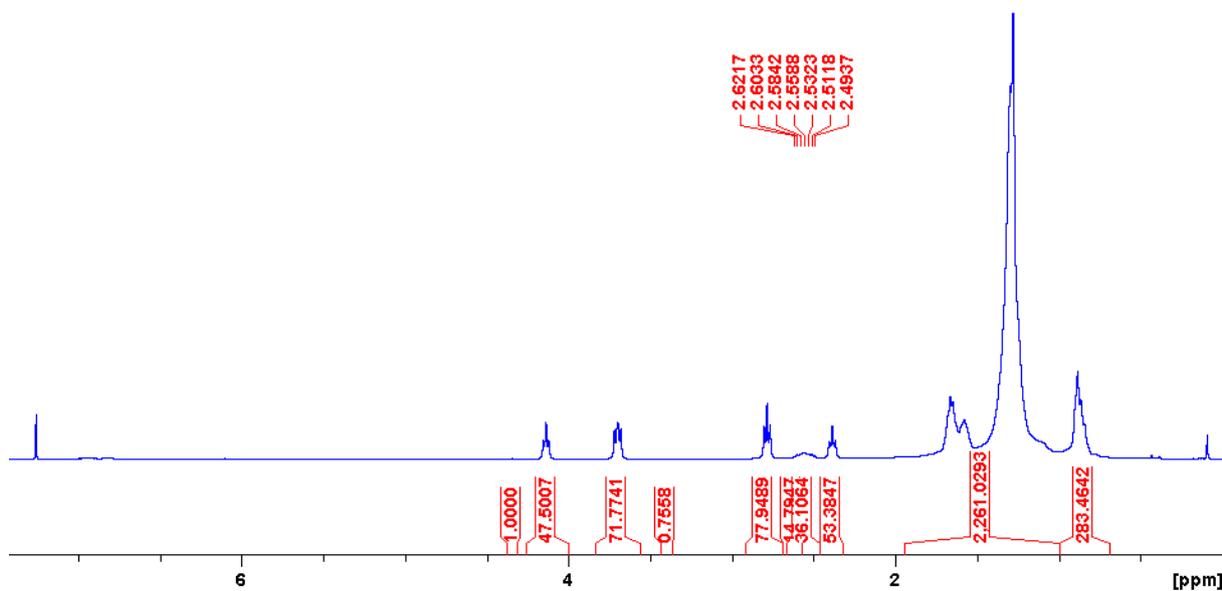


Figure 3-132 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

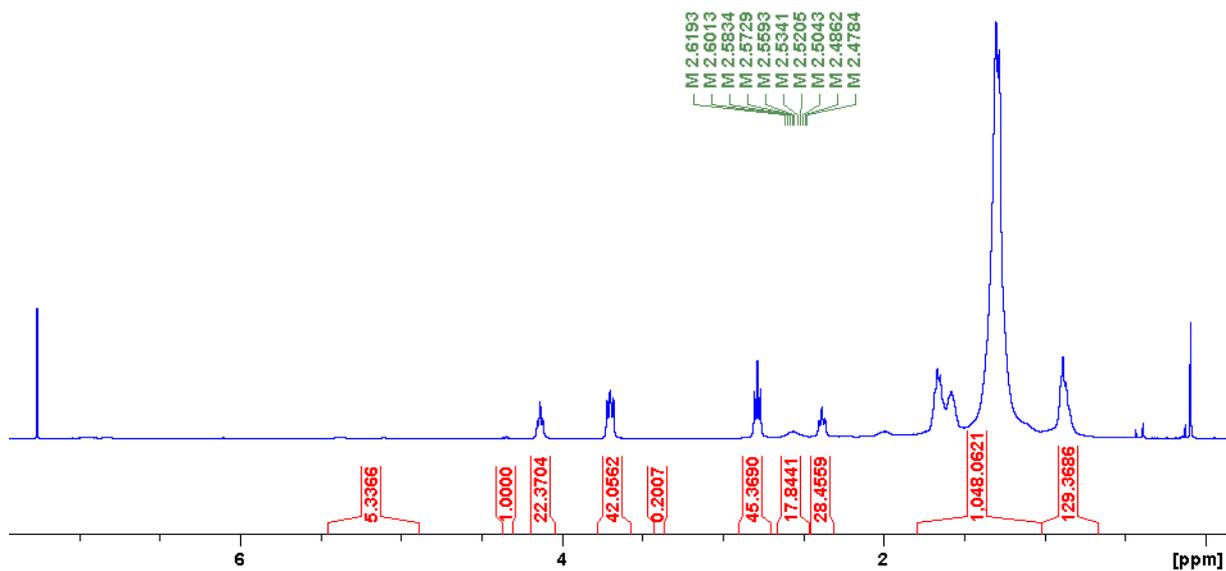


Figure 3-133 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}\text{-1013}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

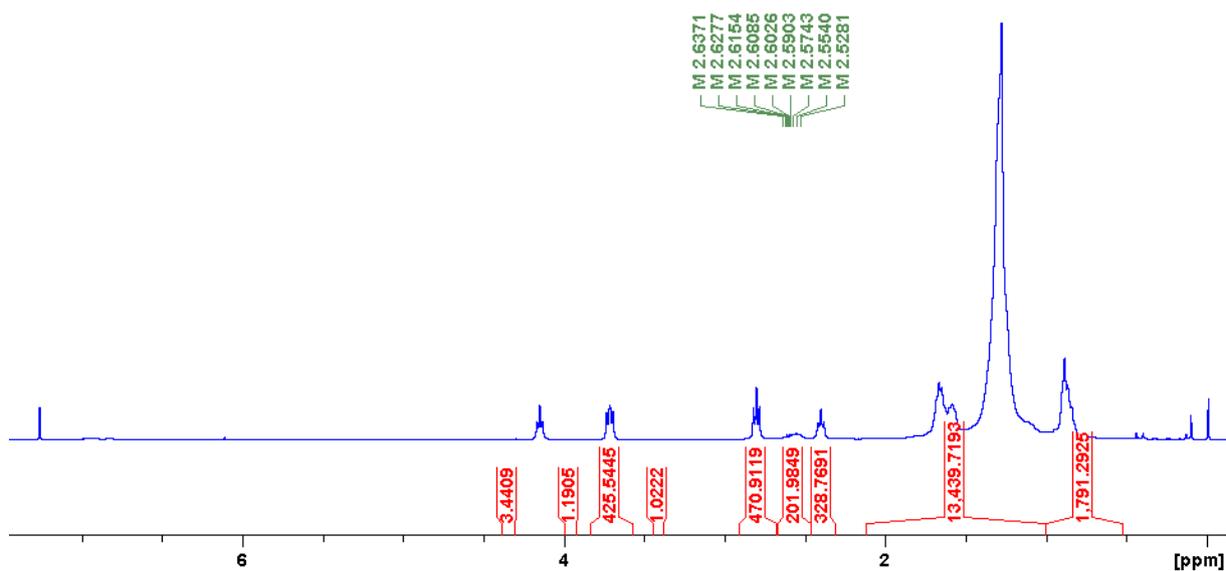


Figure 3-134 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}\text{-2,5\%}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

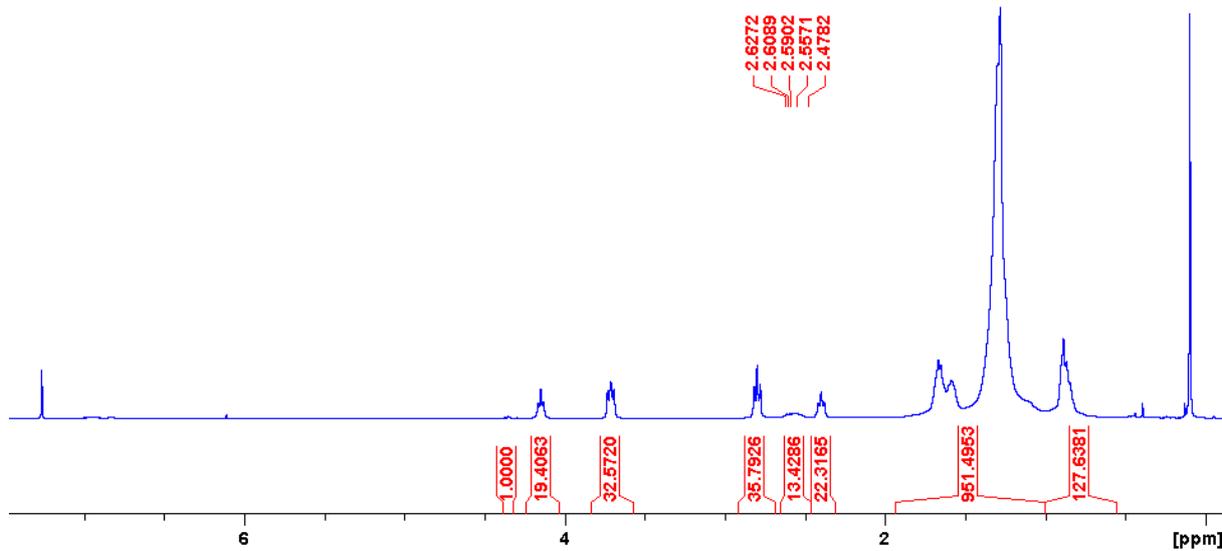


Figure 3-135 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}\text{-5\%}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

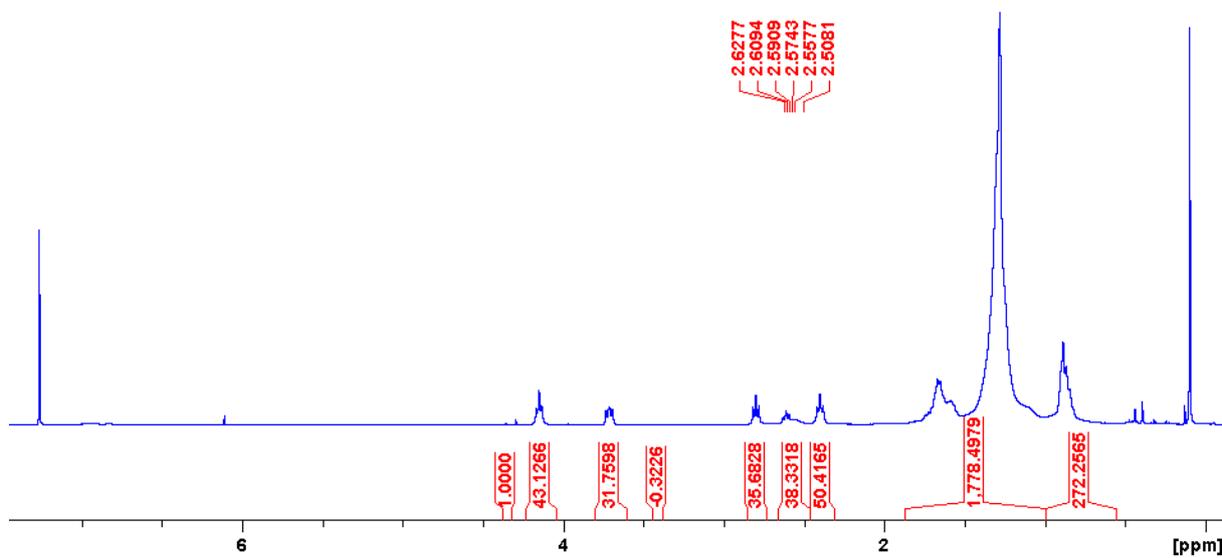


Figure 3-136 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}\text{-10\%}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

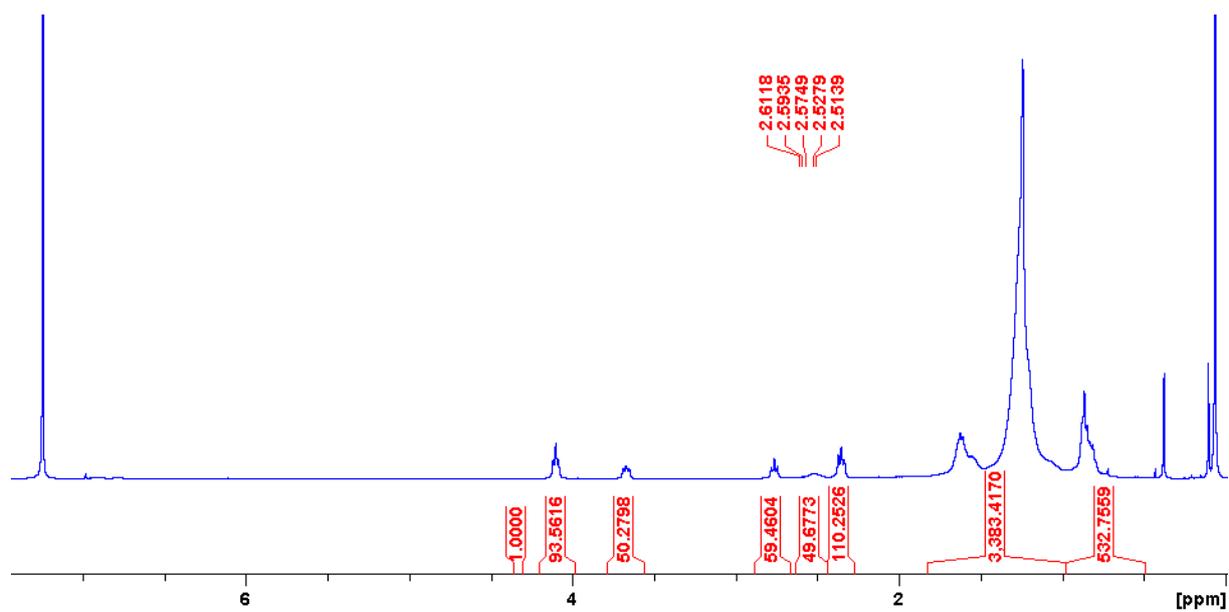


Figure 3-137 : RMN ^1H du $\text{PES}_{5000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

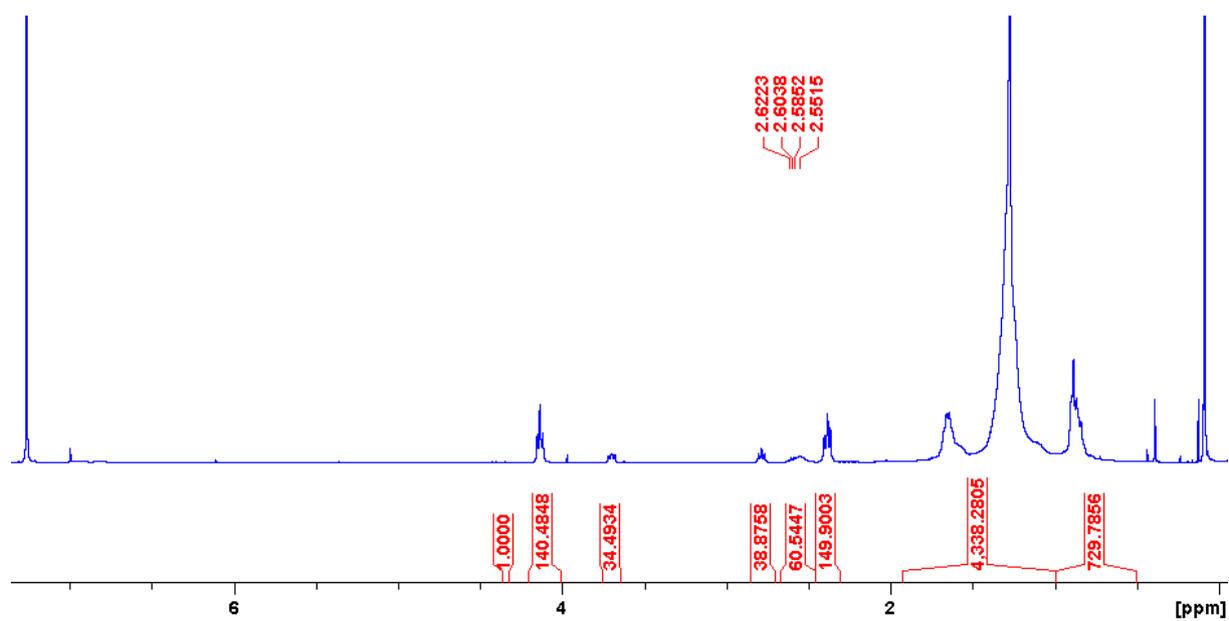


Figure 3-138 : RMN ^1H du $\text{PES}_{10000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

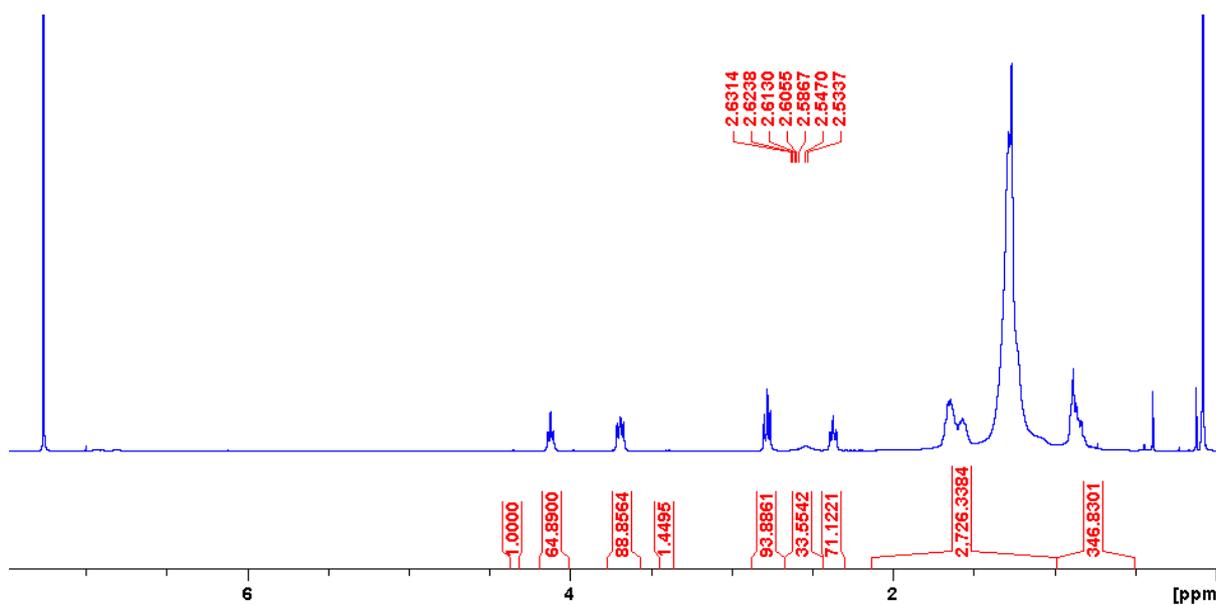


Figure 3-139 : RMN ^1H du $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{1500}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

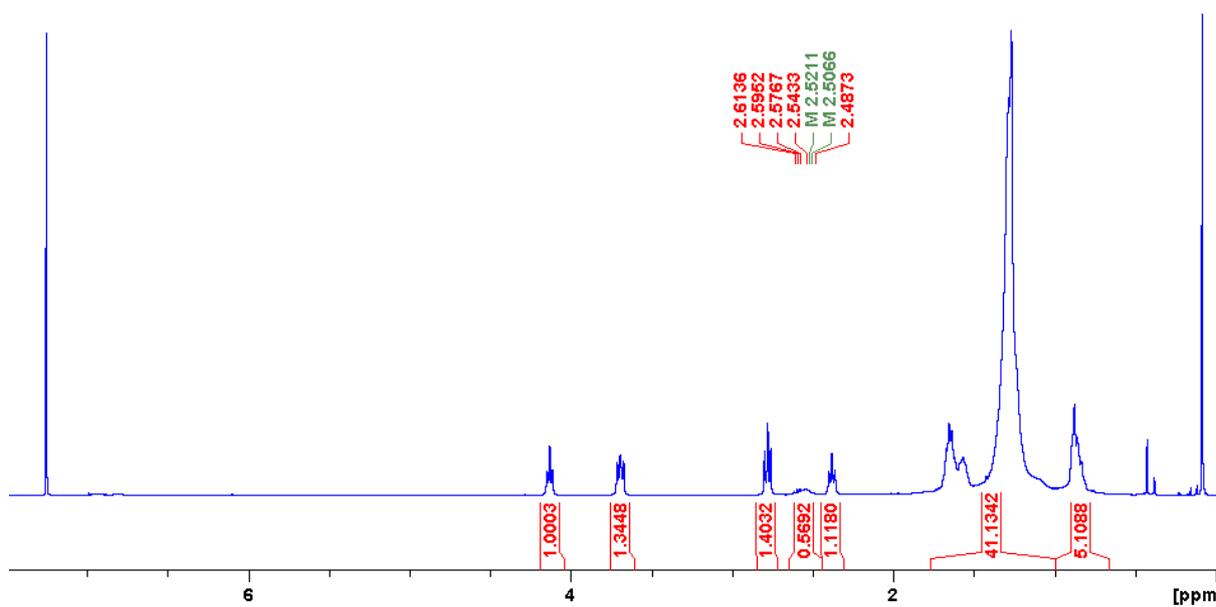


Figure 3-140 : RMN ^1H du $\text{PE}_{5000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{1500}\text{-Pr}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

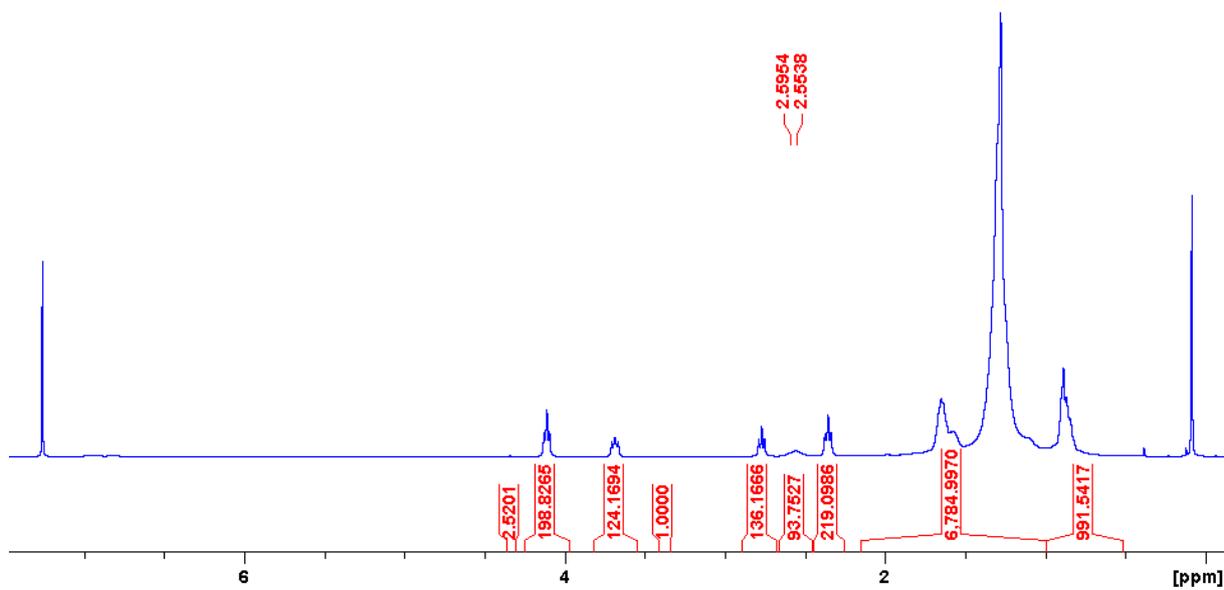


Figure 3-141 : RMN ^1H du $\text{PES}_{1000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{1500}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

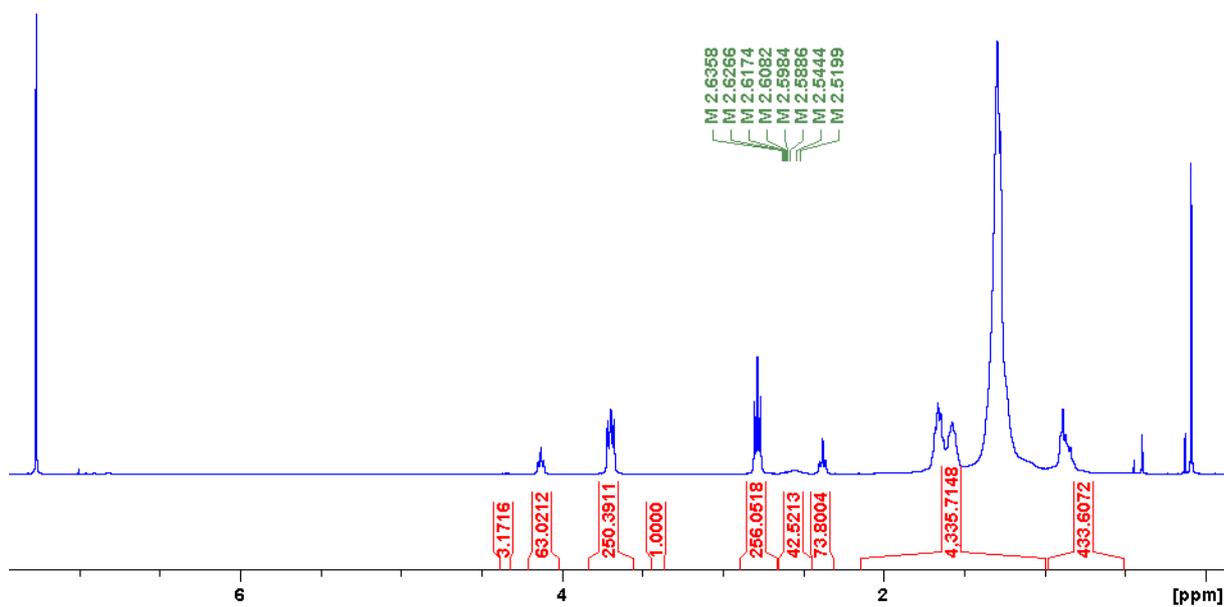


Figure 3-142 : RMN ^1H du $\text{PES}_{2000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{1500}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

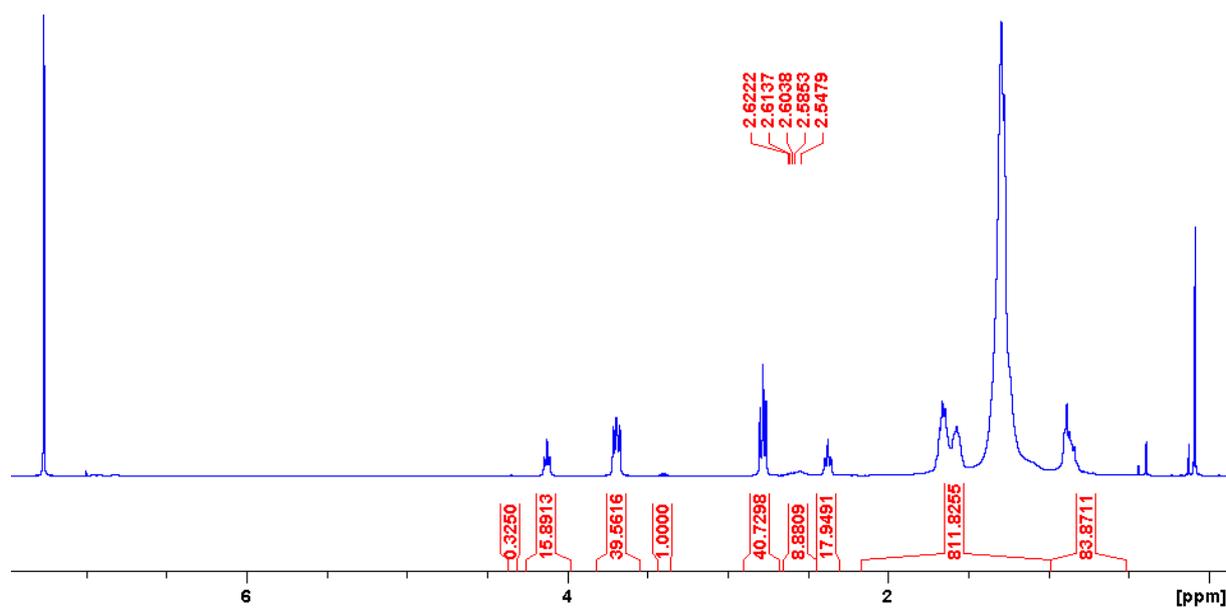


Figure 143 : RMN ^1H du $\text{PEs}_{5000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{3000}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

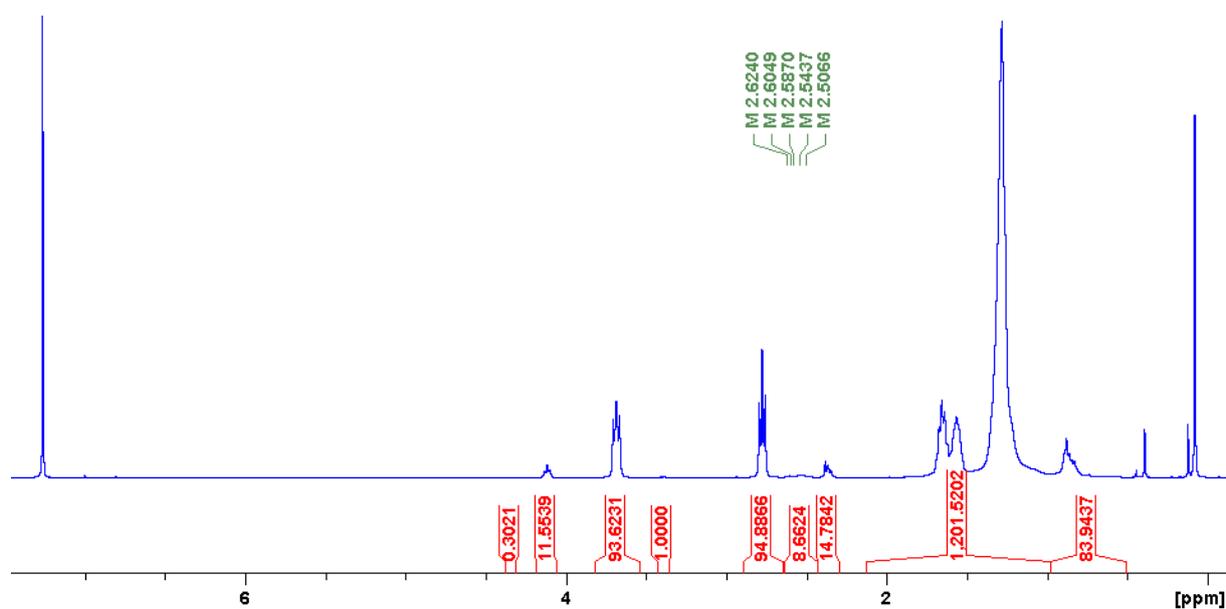


Figure 3-144 : RMN ^1H du $\text{PEs}_{5000}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{3000}$ dans CDCl_3/TFA (4/1 V/V)

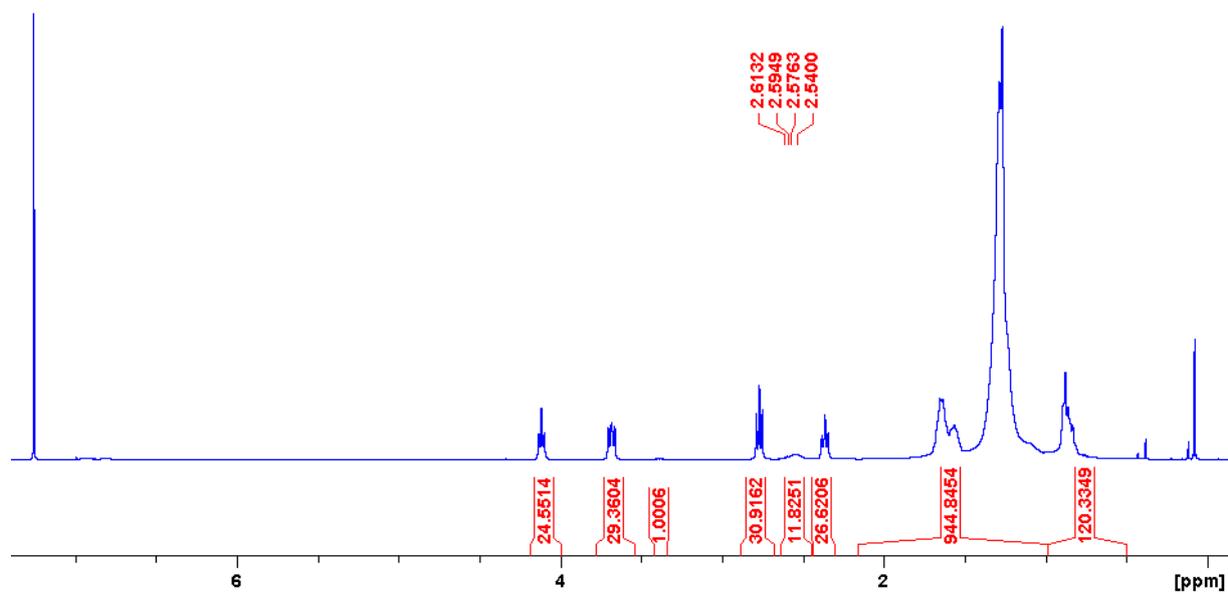


Figure 3-145 : RMN 1H du PES₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₃₀₀₀ dans CDCl₃/TFA (4/1 V/V)

Annexe 2 : rhéologie

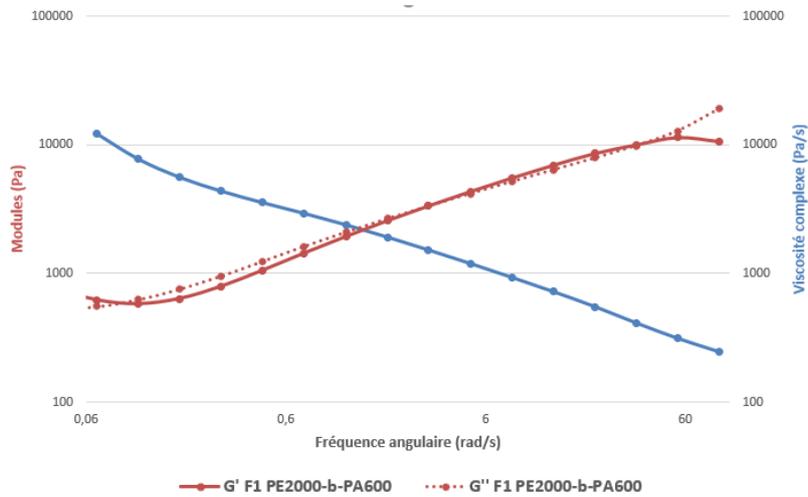


Figure 3-146 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$

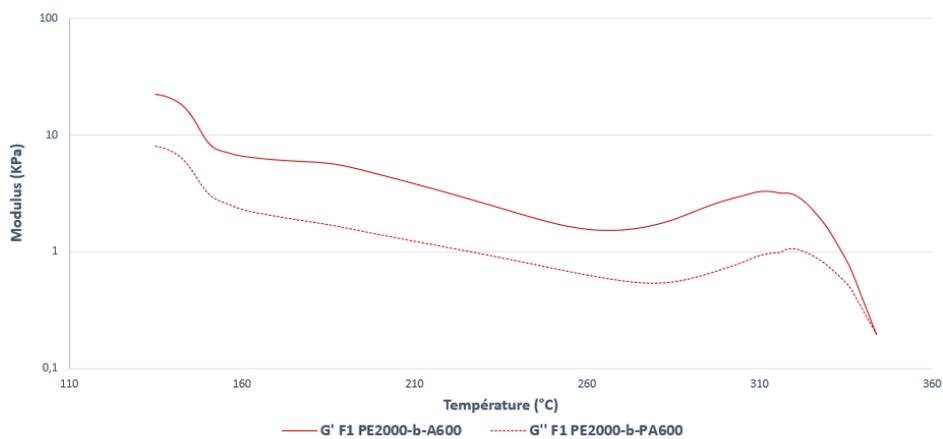


Figure 3-147 : Rhéologie en température du $PE_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$

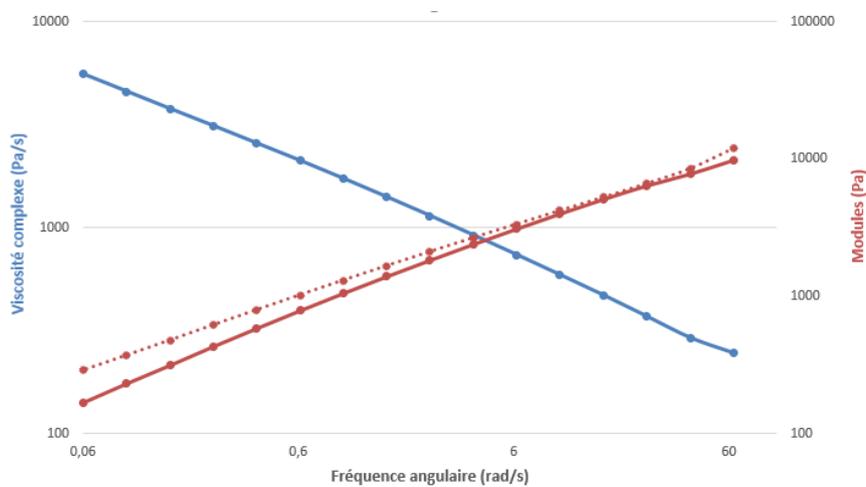


Figure 3-148 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$

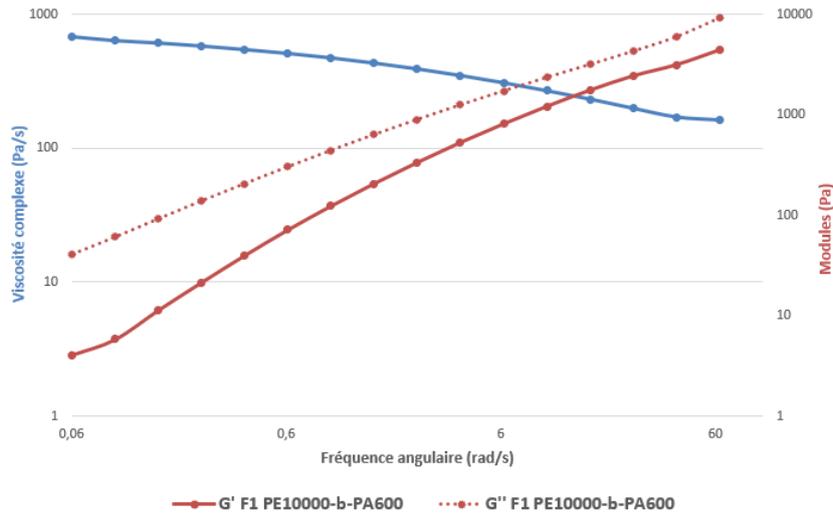


Figure 3-149 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$

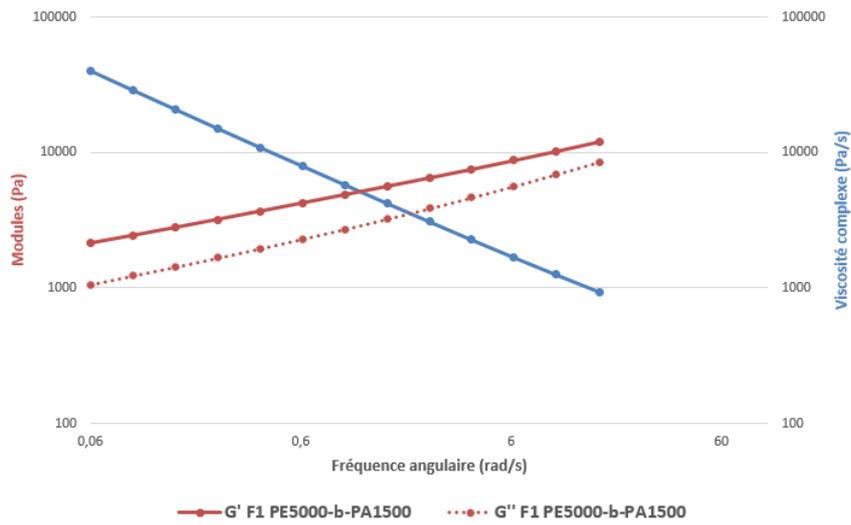


Figure 3-150 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$

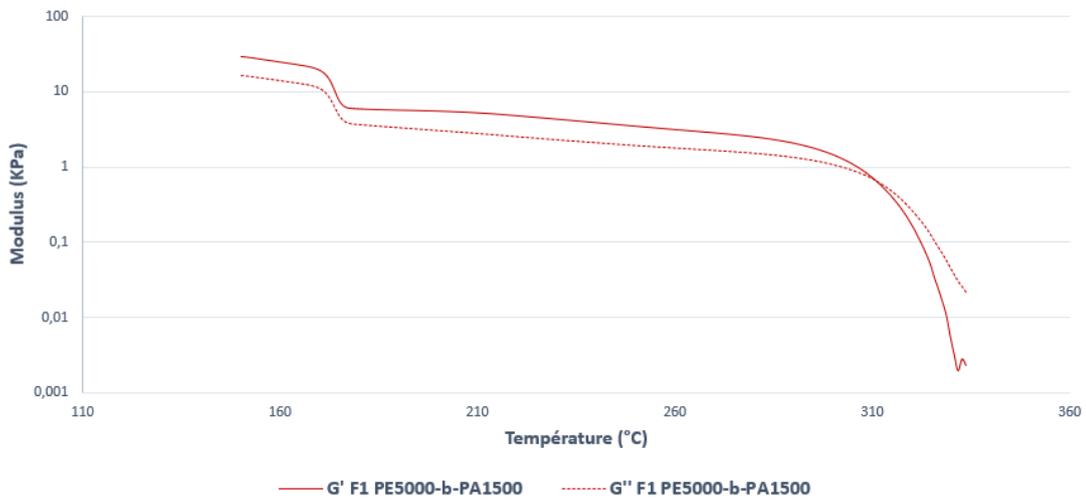


Figure 3-151 : Rhéologie en température du $PE_{5000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$

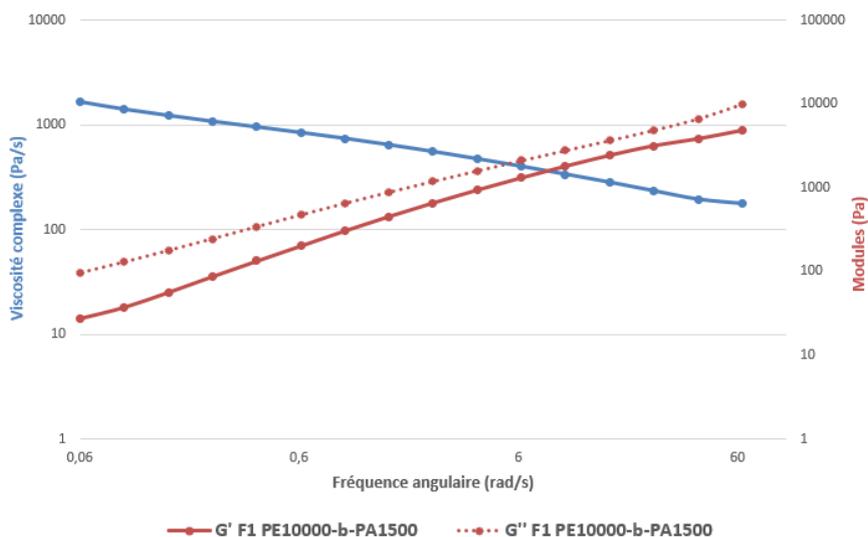


Figure 3-152 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$

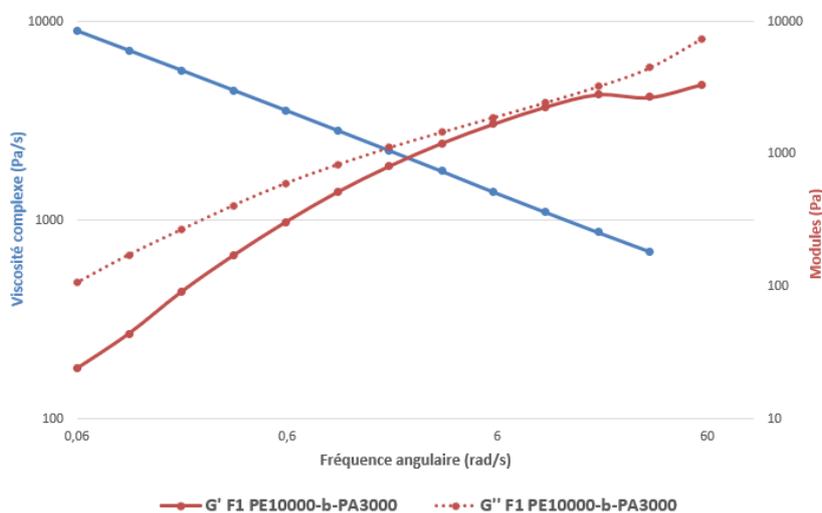


Figure 3-153 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{3000}$

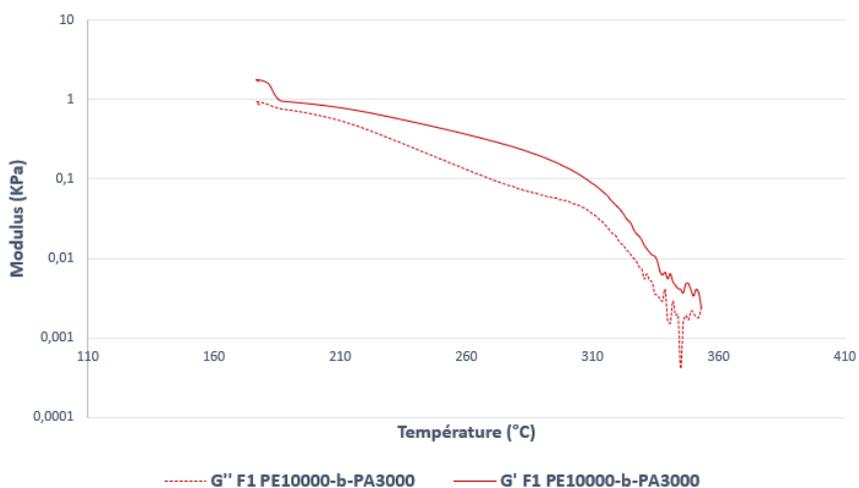


Figure 3-154 : Rhéologie en température du $PE_{10000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{3000}$

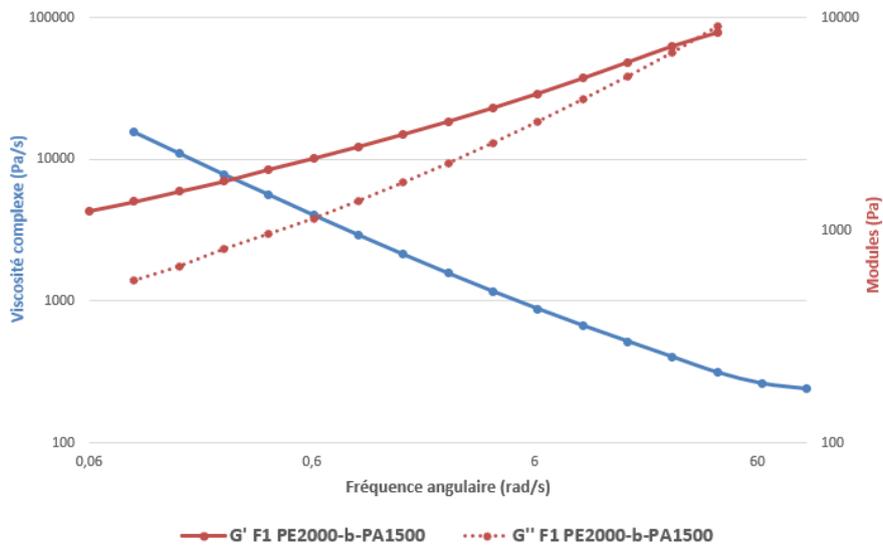


Figure 3-155 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{1500}$

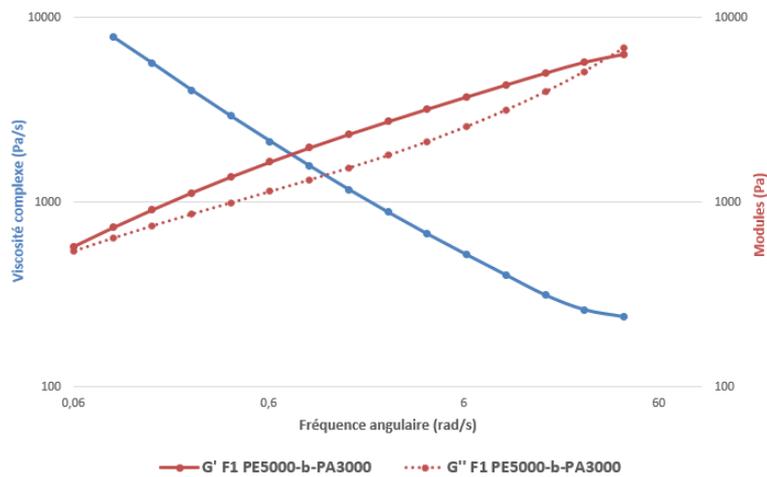


Figure 3-156 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$

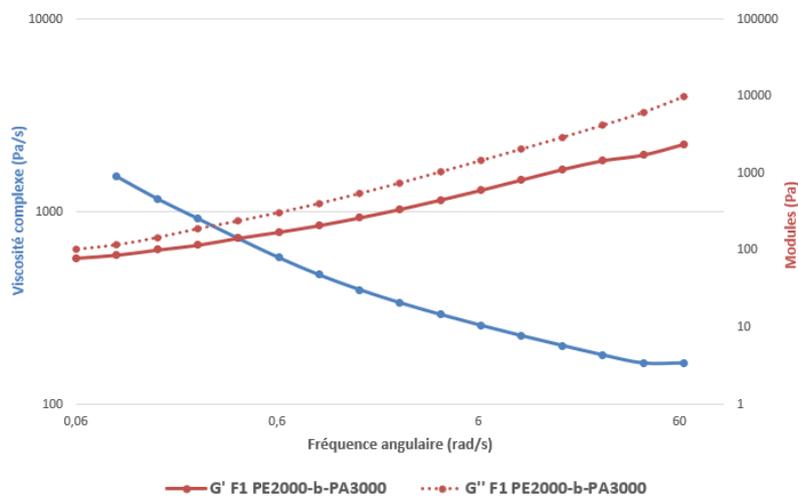


Figure 3-157 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-O-(CO)-PA-11_{3000}$

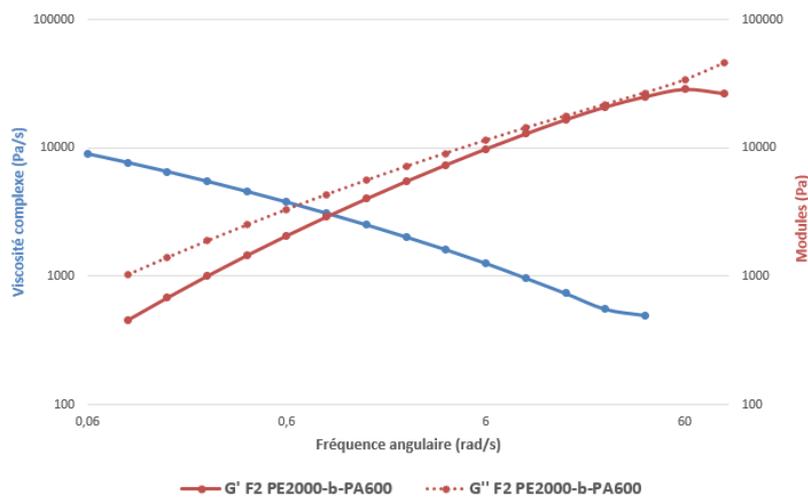


Figure 3-158 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$

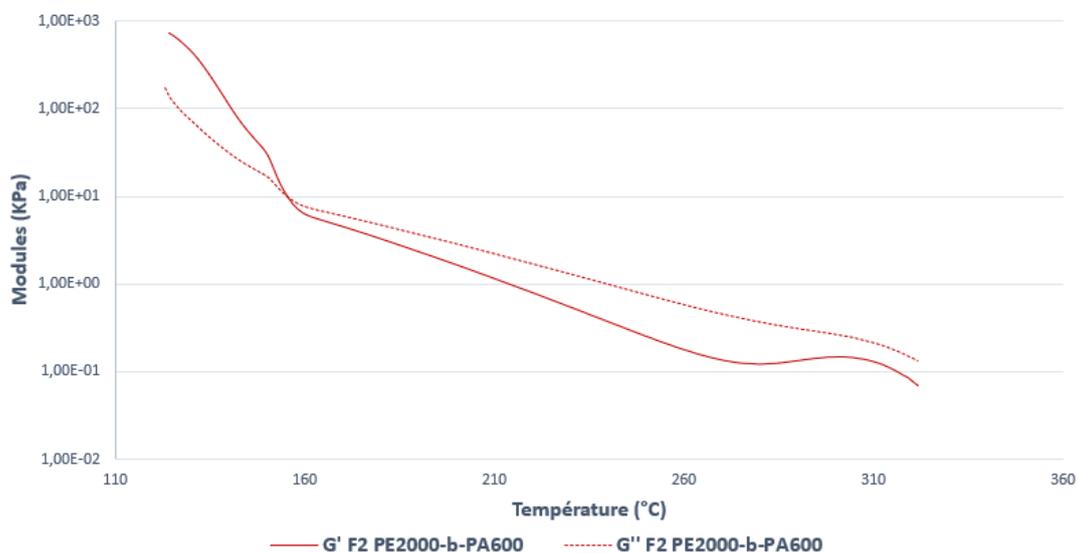


Figure 3-159 : Rhéologie en température du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$

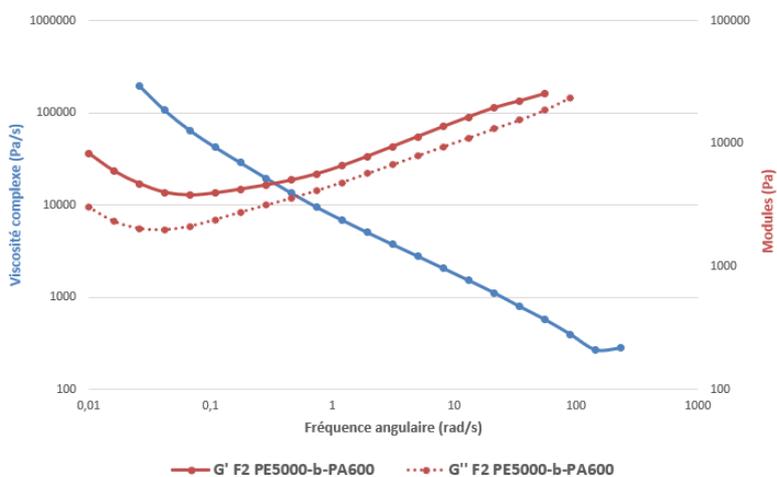


Figure 3-160 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$

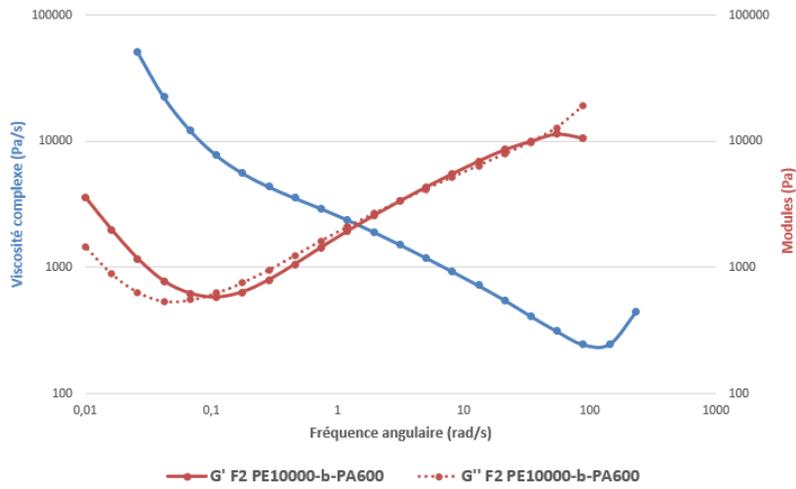


Figure 3-161 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}(CO)-HN-PA-11_{600}$

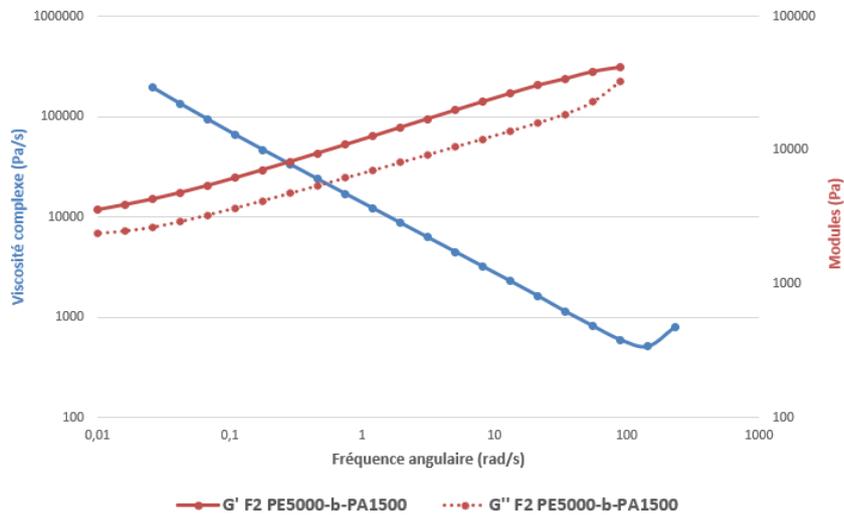


Figure 3-162 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}(CO)-HN-PA-11_{1500}$

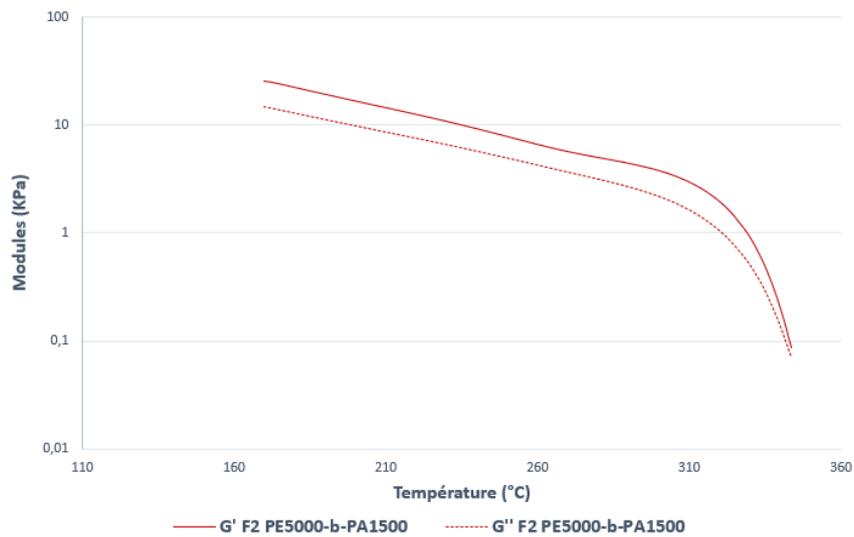


Figure 3-163 : Rhéologie en température du $PE_{5000}(CO)-HN-PA-11_{1500}$

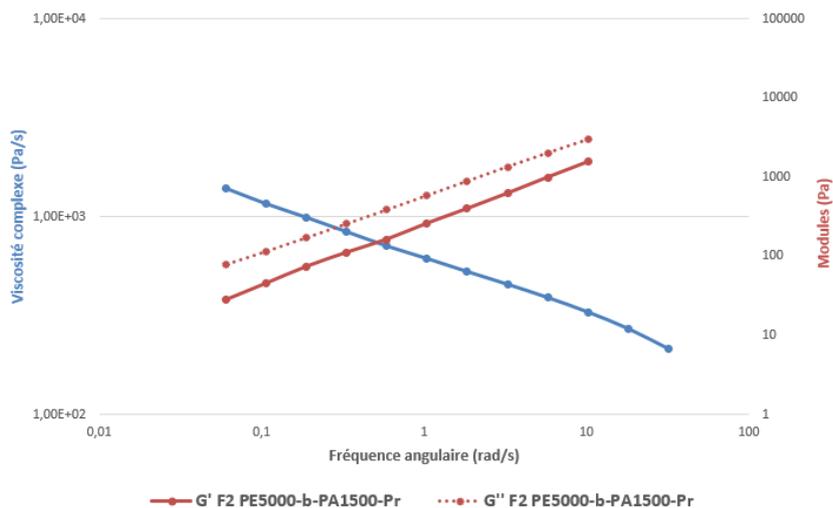


Figure 3-164 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}-(CO)-HN-PA-11_{1500}-Pr$

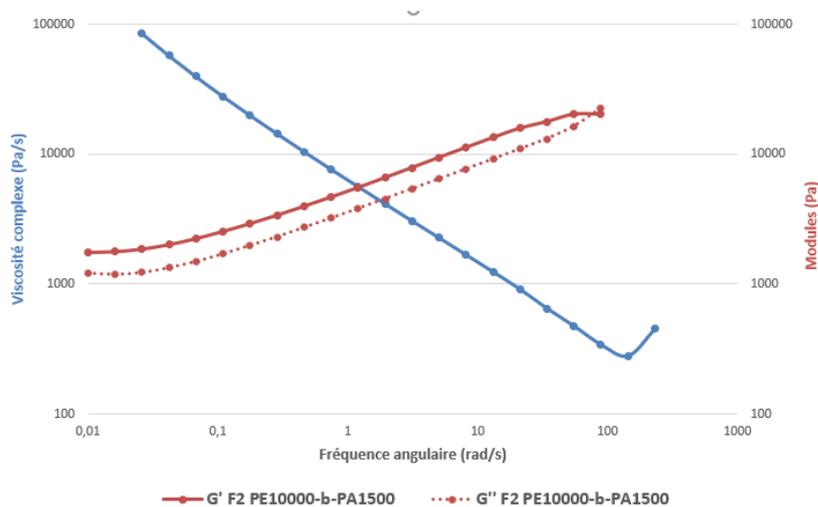


Figure 3-165 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}-(CO)-HN-PA-11_{1500}$

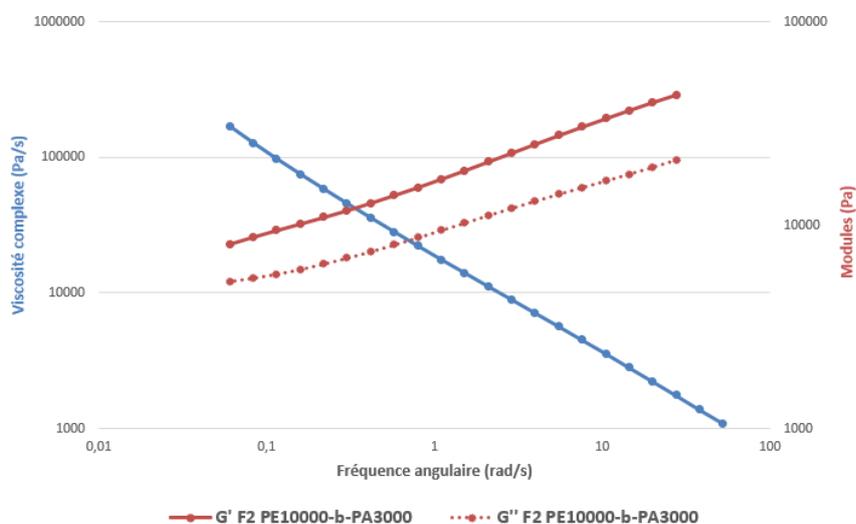


Figure 3-166 : Rhéologie en fréquence du $PE_{10000}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$

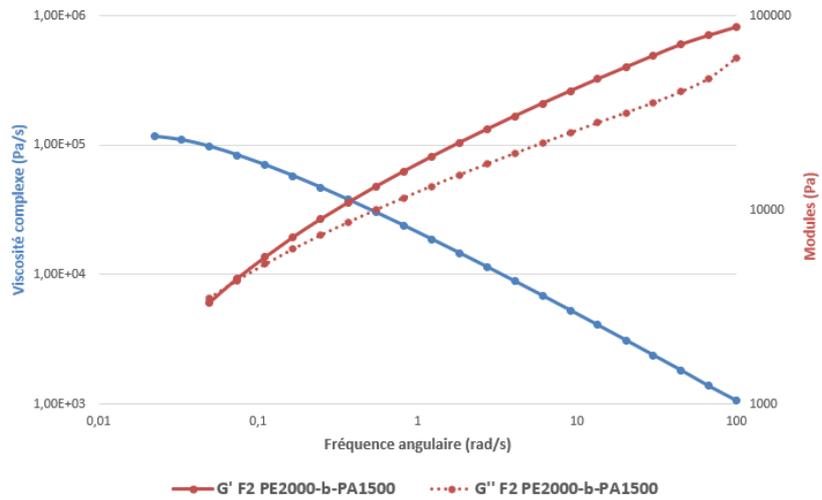


Figure 3-167 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{1500}$

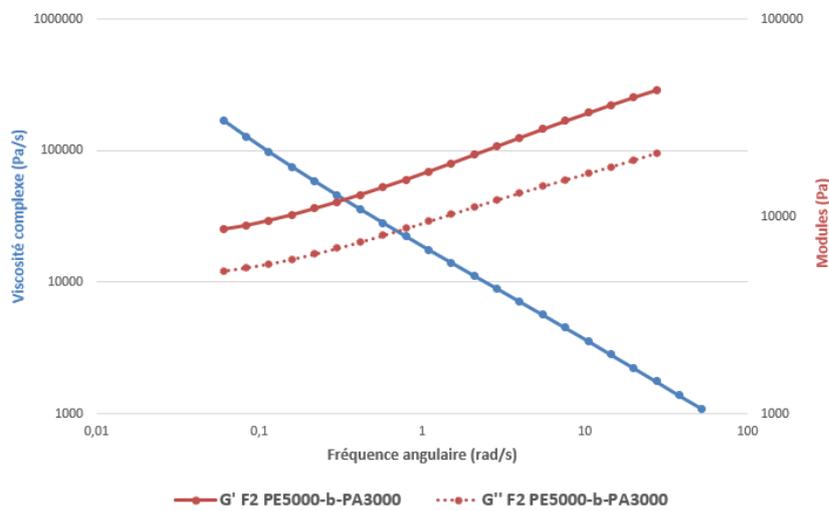


Figure 3-168 : Rhéologie en fréquence du $PE_{5000}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$

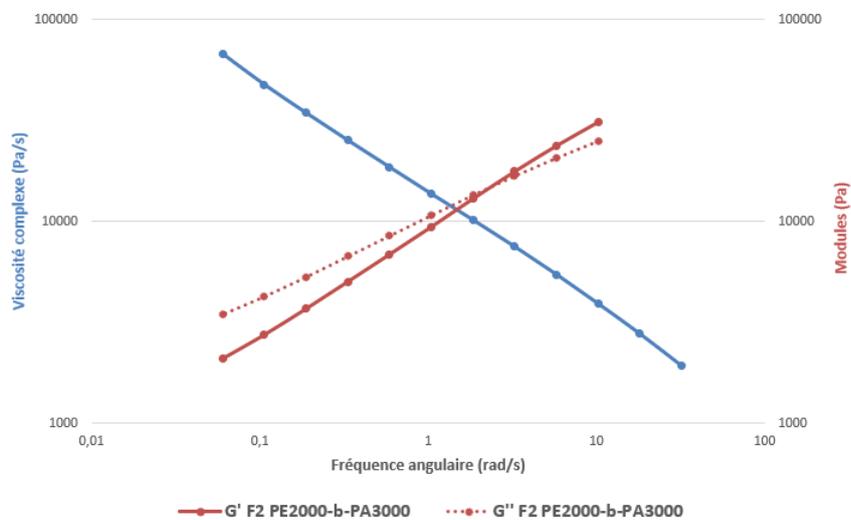


Figure 3-169 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$

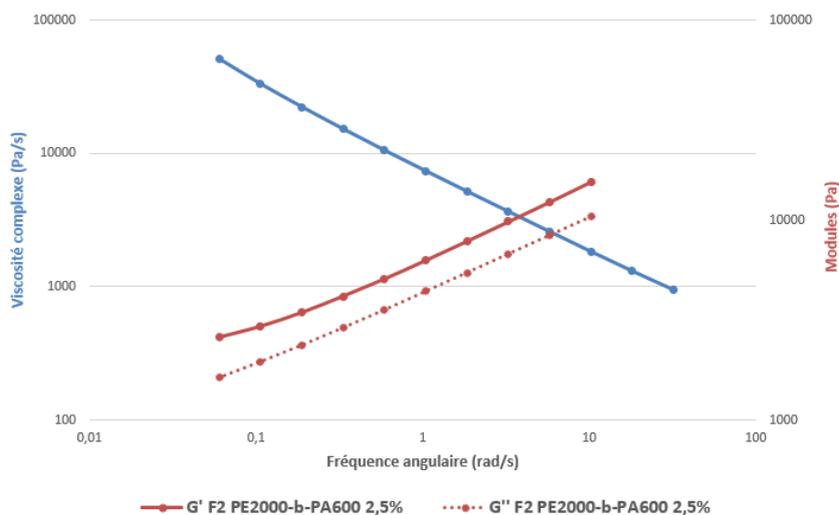


Figure 3-170 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}-2,5\%$

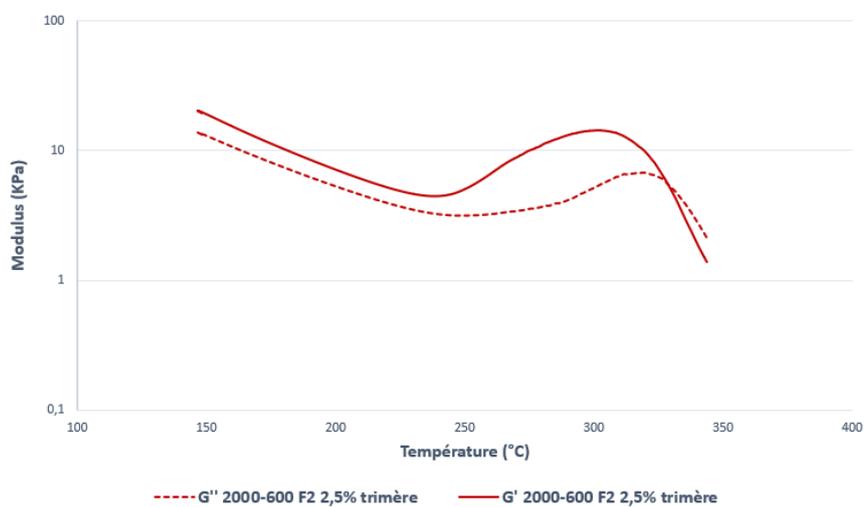


Figure 3-171 : Rhéologie en température du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}-2,5\%$

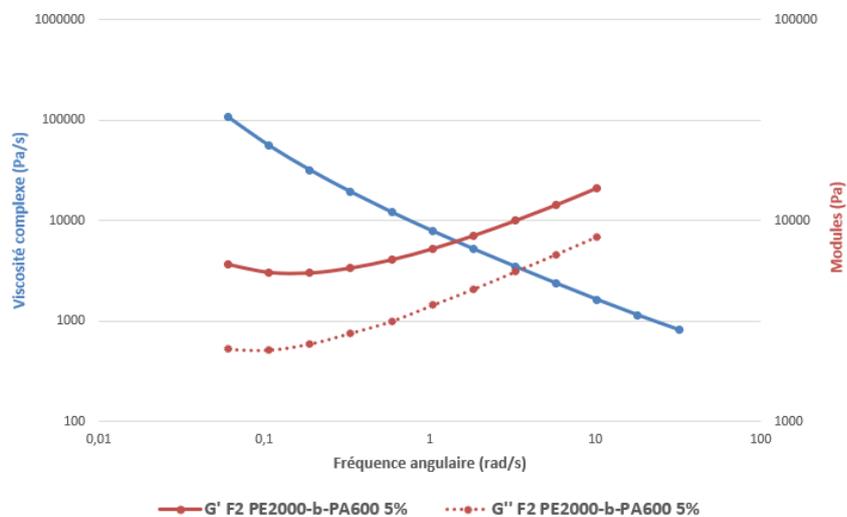


Figure 3-172 : Rhéologie en fréquence du $PE_{2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}-5\%$

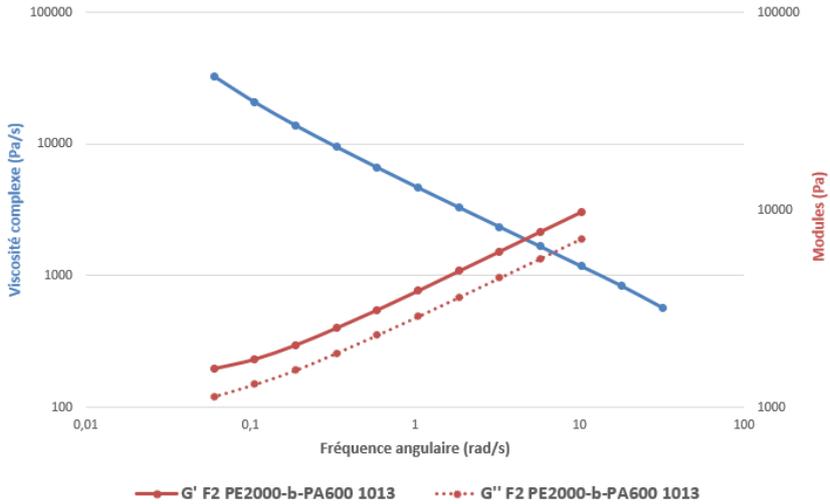


Figure 3-173 : Rhéologie en fréquence du PEs₂₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-1013

***CHAPITRE 4 : Synthèse de PEsBA : influence du
procédé de synthèse sur les propriétés
morphologiques et mécaniques.***

CHAPITRE 4 : Synthèse de PEsBA par différents procédés et leurs influences sur les propriétés..... 211

Introduction 213

I. Synthèses et caractérisations de copolymères type PEsBA 1 sans synthèse des pré-polymères souples HO-PEs-OH (SPS F1) 214

I.1. Synthèse des copolymères de type PEsBA 1 sans synthèse des pré-polymères souples HO-PEs-OH
214

I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères PEsBA SPS F1 215

I.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA SPS F1..... 223

Conclusion sur les PEsBAs SPS F1 228

II. Synthèse et caractérisation des PEsBA SPS F2 230

II.1. Synthèse des PEsBA SPS F2..... 230

II.2. Caractérisations structurales et morphologiques des PEsBA SPS F2 232

II.3. Caractérisations mécaniques des PEsBA SPS F2..... 239

II.4. Conclusion sur les PEsBA SPS F2..... 243

III. Copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères..... 245

III.1. Synthèse de copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères 245

III.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères UE type PEsBA 246

III.3. Caractérisations mécaniques des copolymères UE type PEsBA..... 252

Conclusions sur les copolymères UE 256

Conclusions sur les différents procédés 257

IV. Partie expérimentale 259

V. Références 263

Introduction

Sur la base des résultats présentés dans le chapitre 3, cette partie est consacrée à la synthèse de PEsBAs sans réaliser au préalable la synthèse des pré-polymères souples HO-PEs-OH et HOOC-PEs-COOH, et même sans réaliser au préalable la synthèse des deux types de pré-polymères souple et rigide, ce qui revient à élaborer des copolymères statistiques possédant une répartition plus ou moins aléatoire de ces motifs. Néanmoins, la cinétique des réactions mises en jeu (estérification et amidification) peut induire une certaine structuration. L'objectif est ainsi de comparer la morphologie et les propriétés de ces copolymères statistiques à celles des copolymères multi-blocs décrits précédemment et de s'affranchir de l'étape de synthèse des pré-polymères. En effet, comme précédemment évoqué dans le chapitre bibliographique, la synthèse d'un TPE *Pebax*® se réalise sans synthèse préalable de pré-polymères, le polyéther, PTMG, étant acheté par Arkema et directement utilisé. Sur un plan technique, cette synthèse peut également permettre de réduire la viscosité du milieu et ainsi d'obtenir des copolymères de masse molaire plus élevée en comparaison de la voie 'pré-polymères' (chapitre 3).

Plusieurs stratégies ont ainsi été envisagées :

- Polycondensation entre les *Pripol*® 2033 diol et 1009 diacide, avec le pré-polymère rigide HOOC-PA11-COOH, pour conduire à des copolymères proches de ceux de la famille 1,
- Polycondensation entre les *Pripol*® 2033 diol et 1009 diacide et le pré-polymère rigide H₂N-PA11-NH₂, pour conduire à des copolymères proches de ceux de la famille 2,
- Polycondensation directe entre les *Pripol*® 2033 diol et 1009 diacide, l'acide 11-aminoundécanoïque et l'acide sébaïque,
- Polycondensation directe entre les *Pripol* 2033® diol et 1009 diacide, l'acide 11-aminoundécanoïque et la décane 1,10-diamine.

Les deux procédés équivalents développés dans les deux premiers points seront référencés comme procédé 2. Les deux équivalents suivants seront référencés en tant que procédé 3. Quelle que soit la stratégie choisie, des copolymères comportant aux alentours de 77% en phase souple et 23% en phase rigide ont été visés.

I. Synthèses et caractérisations de copolymères type PEsBA 1 sans synthèse des pré-polymères souples HO-PEs-OH (procédé 2)

I.1. Synthèse des copolymères de type PEsBA 1 via le procédé 2

La synthèse de ces copolymères est représentée Figure 4-174, La question de la réactivité relative des fonctions acide du PA-11 et du *Pripol*® 1009 vis-à-vis des fonctions alcool du *Pripol*® 2033 sera déterminante sur la composition et la morphologie des copolymères obtenus en fin de réaction.

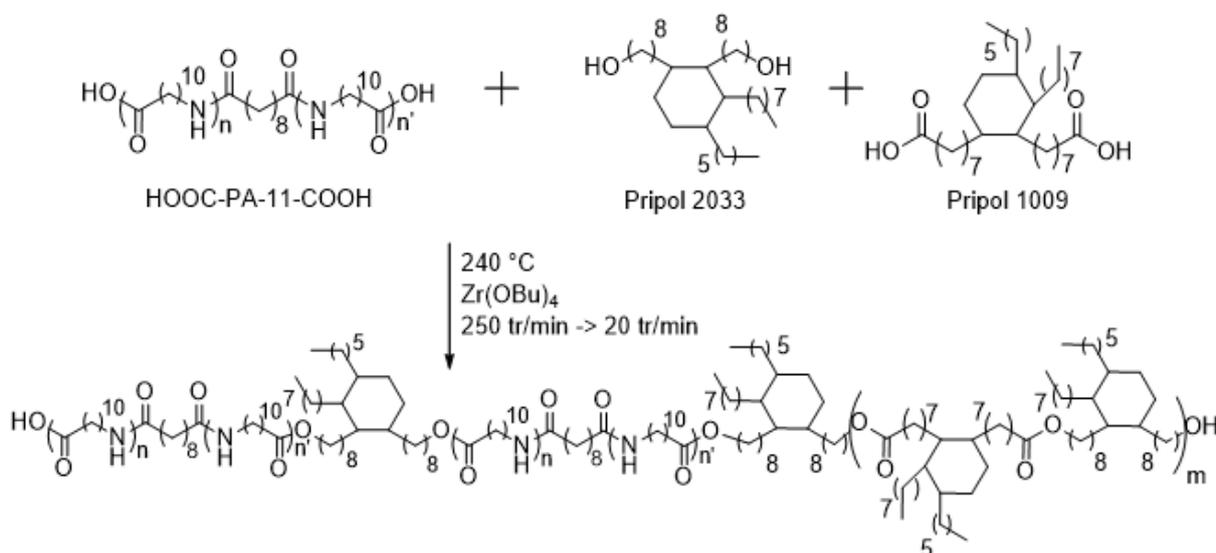


Figure 4-174 : Schéma de synthèse des copolymères de type PEsBA F1 issus du procédé 2

Type PEsBA 1	Pripol 1009 (28%) + 2033 (49 %) (2000)	Pripol 1009 (34%) + 2033 (43 %) (5000)	Pripol 1009 (37 %)+ 2033 (40 %) (10000)
PA11-COOH 600	77%		
	23%		
PA11-COOH 1500		77%	
		23%	
PA11-COOH 3000			77%
			23%

Tableau 4-19 : Composition des copolymères de type PEsBA F1 issus du procédé 2

Comme indiqué Tableau 4-19, trois copolymères issus de PA-11 de masses molaires variables pour un même rapport théorique entre phase souple/phase rigide 77/33 en masse ont été

élaborés. La réaction de polycondensation est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le chapitre 3. La réaction est catalysée par le $Zr(OBu)_4$ (0,15 % en masse) et celui-ci est introduit une fois que le risque d'hydrolyse est faible. La réaction est toujours suivie grâce au couple lié à la rotation de l'ancre dans le mélange. Comme précédemment, l'effet Weissenberg oblige à baisser la vitesse de rotation au fur et à mesure que le couple augmente. La réaction est stoppée pour une valeur du couple maximale au bout de 3h30 en moyenne ou lorsque le couple n'évolue plus. La réaction est alors d'une durée plus courte que la durée des deux étapes de synthèse des PEsBA 1 à partir des pré-polymères.

I.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères PEsBA réalisés via le procédé 2

I.2.1. Caractérisation par RMN des copolymères type PEsBA F1 réalisés via le procédé 2.

Les copolymères synthétisés par le procédé 2 ne sont pas solubles dans les solvants usuels malgré le changement de procédé de synthèse. Afin de les solubiliser dans $CDCl_3$, ces derniers ont donc été modifiés chimiquement par réaction avec l'anhydride trifluoroacétique. Les spectres RMN de ces copolymères sont en tout point identiques à ceux des PEsBA 1 (cf. chap. 3), les RMN de ces copolymères sont regroupées en annexe. Comme précédemment, les rapports d'intégration des différents signaux des copolymères permettent d'estimer la valeur de M_n des copolymères ainsi que la nature et le taux des fonctions portées aux extrémités de chaîne. Les données sont rassemblées dans le

Tableau 3-6 et comparées aux résultats obtenus avec la famille PEsBA-1.

Le $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA_{11600}$ présente une masse molaire sensiblement plus importante que celle du $PE_{S2000}-O-(CO)-PA_{11600}$. En revanche, aucune différence n'est observée pour les copolymères issus des blocs polyamide de taille supérieure. A l'instar des résultats obtenus par la méthode pré-polymère, l'analyse des bouts de chaîne révèle que les fonctions acide résiduelles sont majoritaires en fin de réaction.

Les valeurs de pourcentages des proportions en fonctions ester des copolymères utilisant le même bloc rigide (600, 1500 ou 3000 g/mol) sont proches et en accord avec les valeurs théoriques (Tableau 4-2).

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^c	Proportion Pripol 1009 / 2033 (%)
PEs ₂₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	41000	0,034	0,015	15,7	25 / 49
Pes _{77%} -O-(CO)-PA-11 ₆₀₀	47000	0,031	0,011	18,1	25 / 49
PEs ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	34200	0,037	0,021	5,3	31 / 43
Pes _{77%} -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	30700	0,053	0,012	4,7	31 / 43
PEs ₁₀₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	29400	0,036	0,032	2,1	37 / 40
Pes _{77%} -O-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	26200	0,050	0,026	2	37 / 40
PEBA PA-11	22000	0,032	0,059	8,5	/
Pebax 2533	35000	/	/	13,5	/

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage théorique de fonctions ester dans le copolymère / pourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amide et ester, ^cnombre d'unités de répétition.

Tableau 4-20: Résultats RMN des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

Le PEs_{77%}-O-(CO)-PA11₆₀₀ présente une masse molaire sensiblement plus importante que celle du PEs₂₀₀₀-O-(CO)-PA11₆₀₀. En revanche, aucune différence n'est observée pour les copolymères issus des blocs polyamide de taille supérieure. A l'instar des résultats obtenus par la méthode pré-polymère, l'analyse des bouts de chaîne révèle que les fonctions acide résiduelles sont majoritaires en fin de réaction.

Les valeurs de pourcentages des proportions en fonctions ester des copolymères utilisant le même bloc rigide (600, 1500 ou 3000 g/mol) sont proches et en accord avec les valeurs théoriques (Tableau 4-2).

1.2.2. Etude thermique et cristallisation

Tous les copolymères ont été analysés en DSC, sans traitement, suite à leur synthèse et comparés à leur homologues PEsBA 1. La Figure 4-175, présente les thermogrammes correspondant au 2^{ème} cycle de chauffe et la Figure 4-176, les thermogrammes de

refroidissement. Les valeurs de T_g , T_c , T_f , et leurs enthalpies associées sont rassemblées dans le Tableau 3-7.

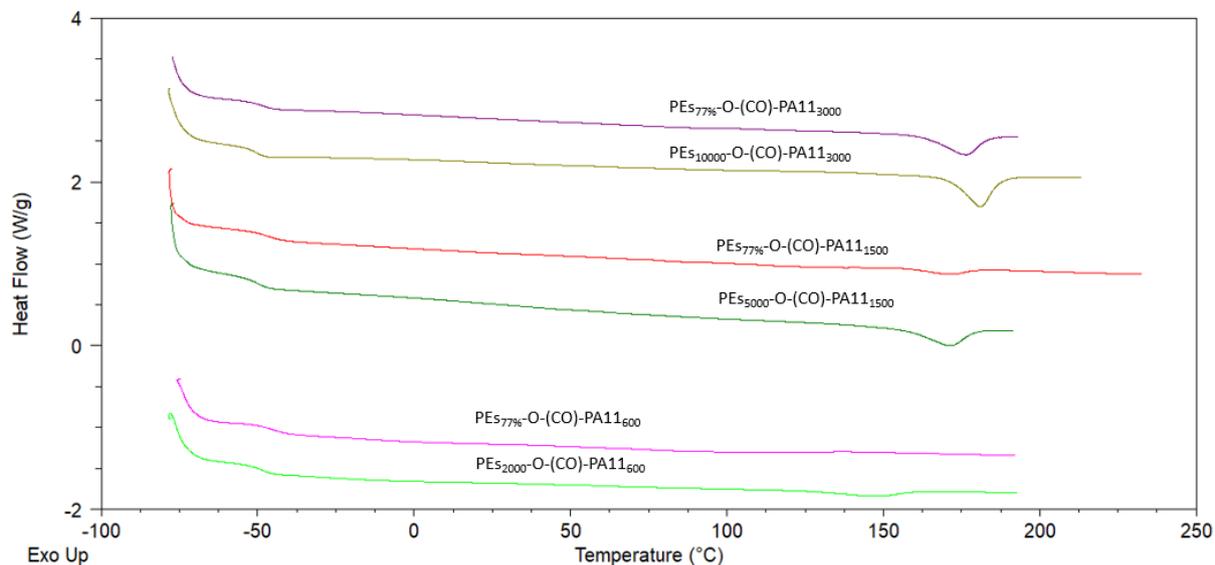


Figure 4-175: Thermogrammes (2ème chauffe à 20°C/min) des copolymères types PEsBAs F1 issus du procédé 2

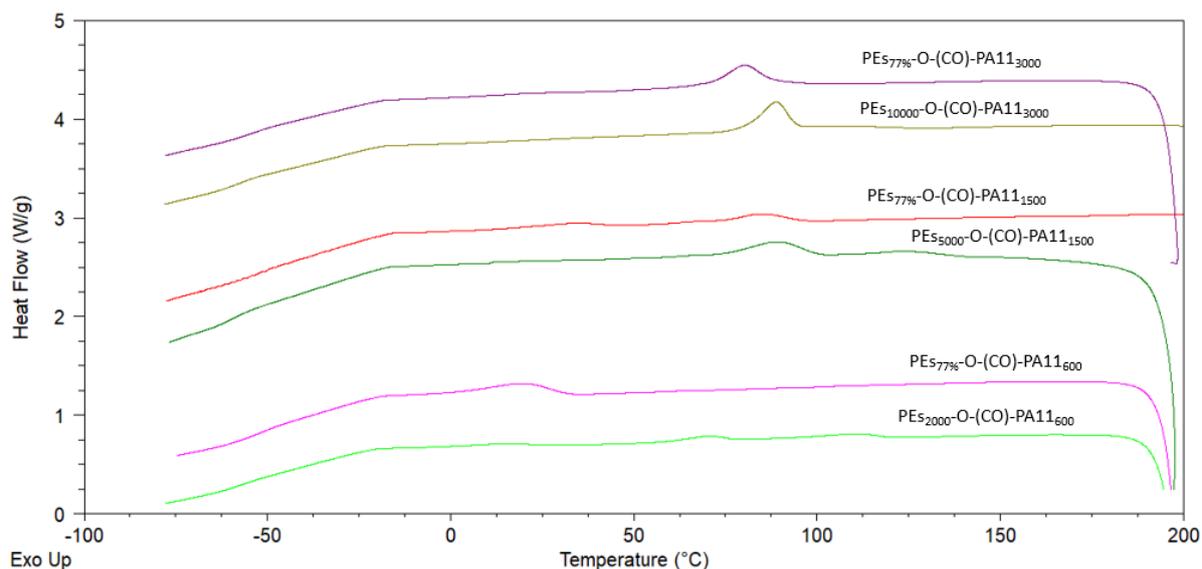


Figure 4-176: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des copolymères type PEsBAs F1 issus du procédé 2.

Les analyses par DSC révèlent que cette voie de synthèse entraîne une réduction de la phase cristalline des copolymères statistiques, par comparaison à ceux élaborés selon la voie ‘pré-polymères’. La température de fusion du copolymère PE_{577%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀, égale à 100 °C environ, est bien plus basse que celle du PE_{52000%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (143°C). Cette baisse traduit une diminution de la taille des cristaux. Dans le cas des autres copolymères, PE_{577%}-O-(CO)-

Chapitre 4

PA-11₁₅₀₀ et PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀, les températures de fusion sont comparables à celles de leurs homologues mais, en revanche, l'enthalpie de fusion est abaissée montrant une diminution du taux de cristallinité.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ΦR/P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PES₂₀₀₀-O-(CO)-PA₁₁₋₆₀₀	-47	2/65/94	0,4/4/1	10/3	143	5,8
PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀	-46	20	9,1	8/3	104	4,7
PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA₁₁₋₁₅₀₀	-49	90	7,0	17/4	171	9,0
PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀	-46	32/84	2,1/4,2	12/3	170	6,0
PES₁₀₀₀₀-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀	-49	89	7,2	23/5	181	12,0
PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀	-48/13	80	9,5	17/4	177	9,5
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(ΦR)

Tableau 4-21: Résultats DSC des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

Les valeurs de T_g de la phase souple pour tous les copolymères restent comprises entre -49°C et -46°C selon les systèmes. Le mode de synthèse sans préparer au préalable les pré-polymères souples permet d'augmenter de façon modérée la valeur de la T_g de cette phase souple. En effet, par exemple la T_g du PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ est égale à -46 °C alors que celle du PES₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ est égale à -49 °C. Cela laisse penser à une certaine mixité des phases amorphes polyester et polyamide.

La baisse de la cristallinité accompagnée d'une légère augmentation de la T_g de la phase souple démontre une possible miscibilité de segments polyester et polyamide au sein de la phase souple amorphe. Une seule T_g est détectée en DSC pour les copolymères du procédé 2, hormis pour le PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ où une seconde T_g vers 13 °C est également détectée.

La Figure 4-177 présente les profils WAXS associés à l'intégration azimutale des images obtenues lors de l'irradiation des PEsBA réalisés par le deuxième procédé. Ces profils sont en

accord avec les analyses DSC et rendent bien compte d'une baisse de cristallinité de ces copolymères. A noter que tous les copolymères, comme les PEsBA 1, cristallisent dans le mode α (pic à 7, 20 et 23 °).

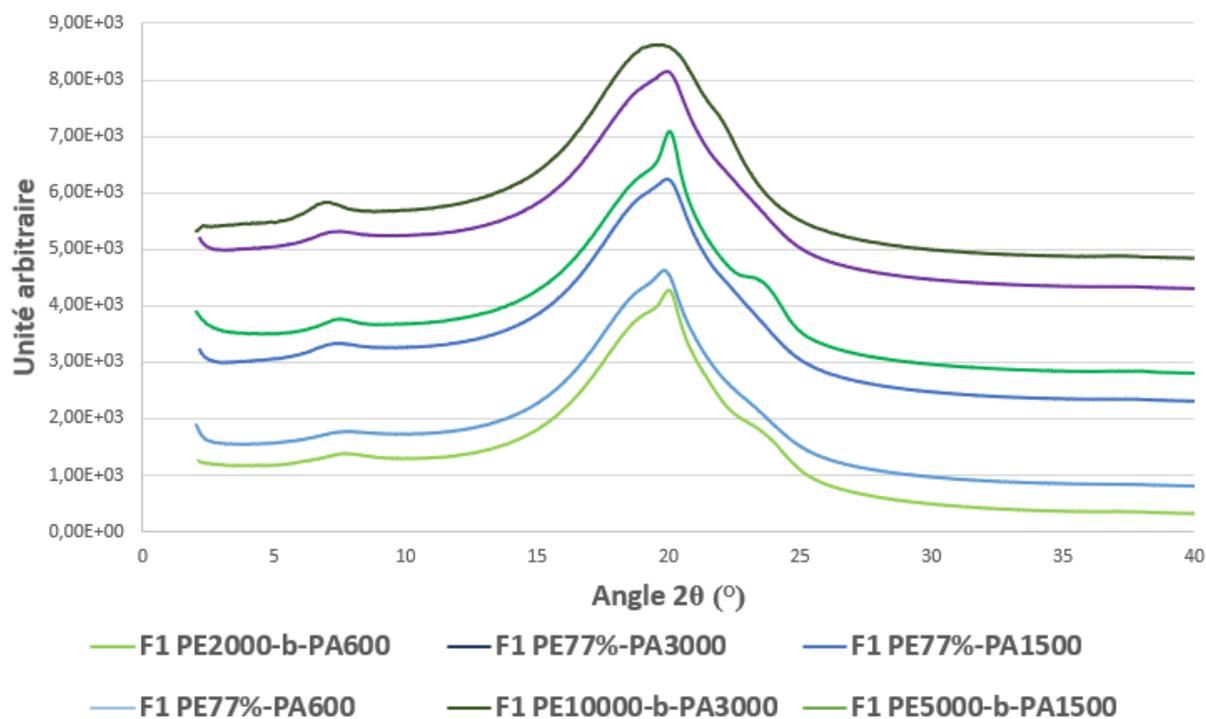


Figure 4-177 : Profils WAXS des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

1.2.3. AFM et TEM

Seul le copolymère PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ a été analysé en TEM et en AFM et peut ainsi être comparé au PE_{S5000}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀, Figure 4-178. Des différences significatives sur le plan morphologique sont observables.

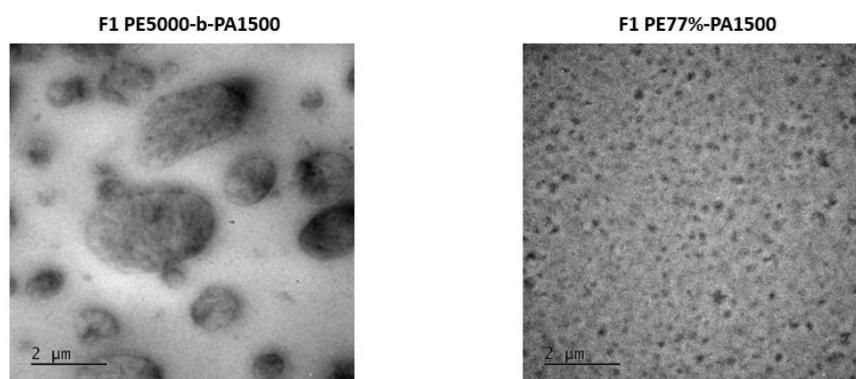


Figure 4-178 : Images obtenues en TEM par contraste à l'iode

Chapitre 4

Le mode de synthèse autorisant la possibilité de varier le nombre et donc la taille des zones souples semble permettre de limiter l'organisation en domaines (rigide et souple) plus grands. En effet, la taille des domaines rigides du $\text{PE}_{5000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$ est de l'ordre du micromètre en moyenne alors que celle du $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$ est de quelques dizaines de nanomètre.

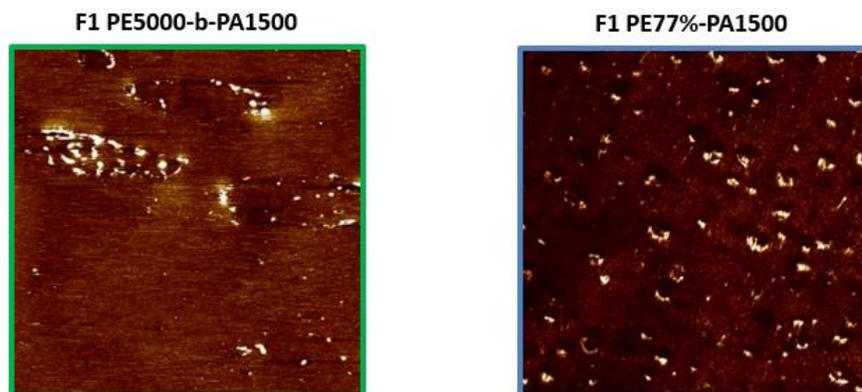


Figure 4-179 : Images de phase (4 µm) obtenues en AFM

L'analyse AFM, Figure 4-179, conforte l'analyse TEM et révèle des zones cristallines (en blanc) de petites dimensions et plutôt uniformément réparties au sein de l'échantillon.

1.2.4. Rhéologie des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

Comme cela a été fait dans le chapitre précédent, le comportement rhéologique en fondu de ces copolymères a été étudié. Tous les copolymères type PEsBA 1 issus du procédé 2, présentent un comportement différent de celui de leurs homologues PEsBA 1. En effet, la comparaison des modules de conservation et de perte en fréquence à 220 °C entre le $\text{PE}_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ et le $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ (Figure 4-180) révèle cette différence. Le profil rhéologique en fondu du copolymère $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ est typiquement celui d'un polymère thermoplastique avec des valeurs de G'' toujours supérieures à celles de G' (courbe bleu). Pour rappel, le comportement rhéologique du copolymère $\text{PE}_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ (courbe verte) laissait supposer un fort enchevêtrement et/ou la formation de ramifications. Ce résultat peut surprendre car les masses molaires de ces deux copolymères sont comparables et lors de la synthèse du $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$, la probabilité d'avoir la formation de ramification est la même que pour la synthèse du $\text{PE}_{2000}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$. Cependant La température de fusion du $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$ est plus basse de 40 °C par rapport au

PE_{S2000}-O-(CO)-PA-11₆₀₀. A 220 °C les chaînes du PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ seront plus désenchevêtrées.

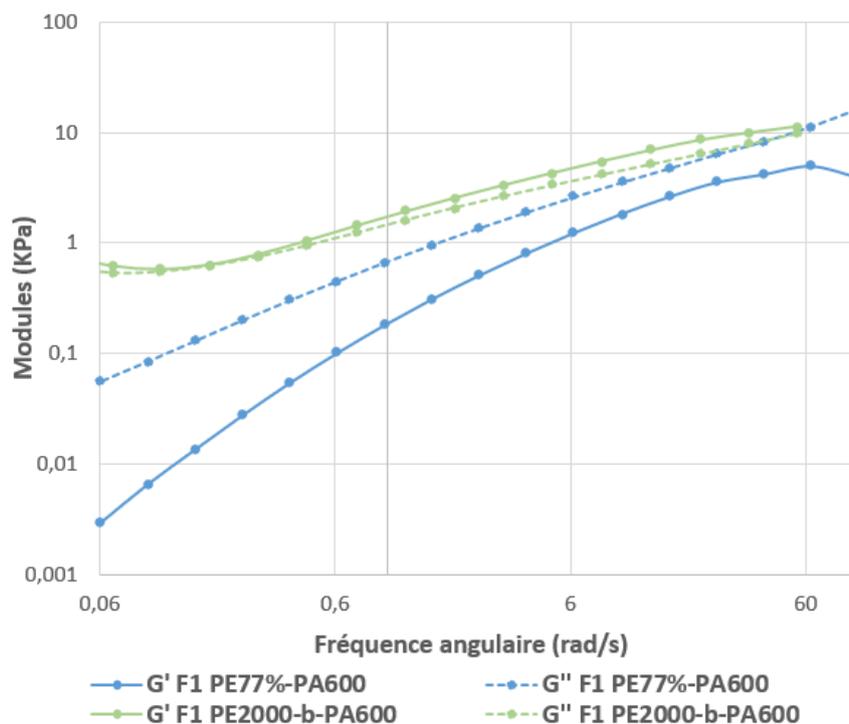


Figure 4-180 : Rhéologie en fréquence à 220 °C de deux copolymères de type PEsBA

Les copolymères PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ et le PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ sont aussi liquides une fois la température de fusion des phases cristallines dépassée. Cependant lors de leur test rhéologique, il semble qu'une post-polymérisation ait lieu car des bulles apparaissent (condensation d'eau). Les valeurs obtenues ne sont alors pas complètement comparables à celles obtenues dans le cas des autres copolymères. Néanmoins leur analyse est reportée en annexe.

Enfin, afin de comparer les copolymères PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ aux autres copolymères PEsBA 1, les viscosités complexes des copolymères ont été étudiées en fonction de la fréquence à 220 °C (Figure 4-181). A faible fréquence, pour le PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ un plateau newtonien est remarqué. Ceci exprime l'état liquide du copolymère, c'est-à-dire que ses chaînes sont désenchevêtrées. A l'instar de ce qui a été vu pour les modules G' et G'', la différence avec le copolymère PE_{S2000}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ est très importante. Pour des compositions similaires et une masse molaire similaire également, une viscosité complexe comparable est attendue. Une morphologie différente et une T_f plus faible du PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ peuvent être à l'origine de ces différences.

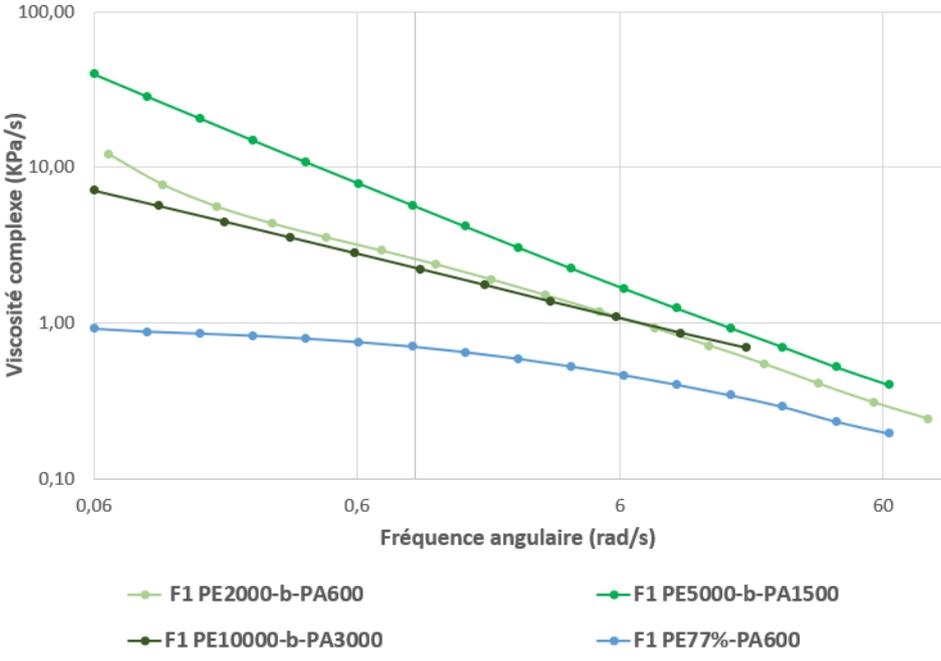


Figure 4-181 : Viscosités complexes du copolymère type PEsBA F1 issu du procédé 2 comparé aux PEsBA F1 de mêmes proportions massiques

I.3. Caractérisations mécaniques des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

I.3.1. Analyse DMA des copolymères type PEsBAs F1 issus du procédé 2

Comme cela a été fait pour les PEsBA, des barreaux ont été découpés et séchés sous vide à 70 °C pendant 18 h, précédant le test.

Sur la Figure 4-182, des différences entre les courbes du module d'élasticité de ces nouveaux copolymères par rapport aux PEsBA 1 sont notables. En effet, même si la chute des modules est constatée au-delà de la T_g de la phase souple, celle-ci est moins importante et, finalement, tous les copolymères issus du procédé 2 sont plus rigides au plateau caoutchoutique malgré un taux de cristallinité plus faible comme il est également possible de le remarquer dans le Tableau 4-22.

De plus en comparaison des PEsBA 1, il est possible d'observer un plateau caoutchoutique de ces copolymères. Ces améliorations sont en accord avec l'analyse de la morphologie du PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀.

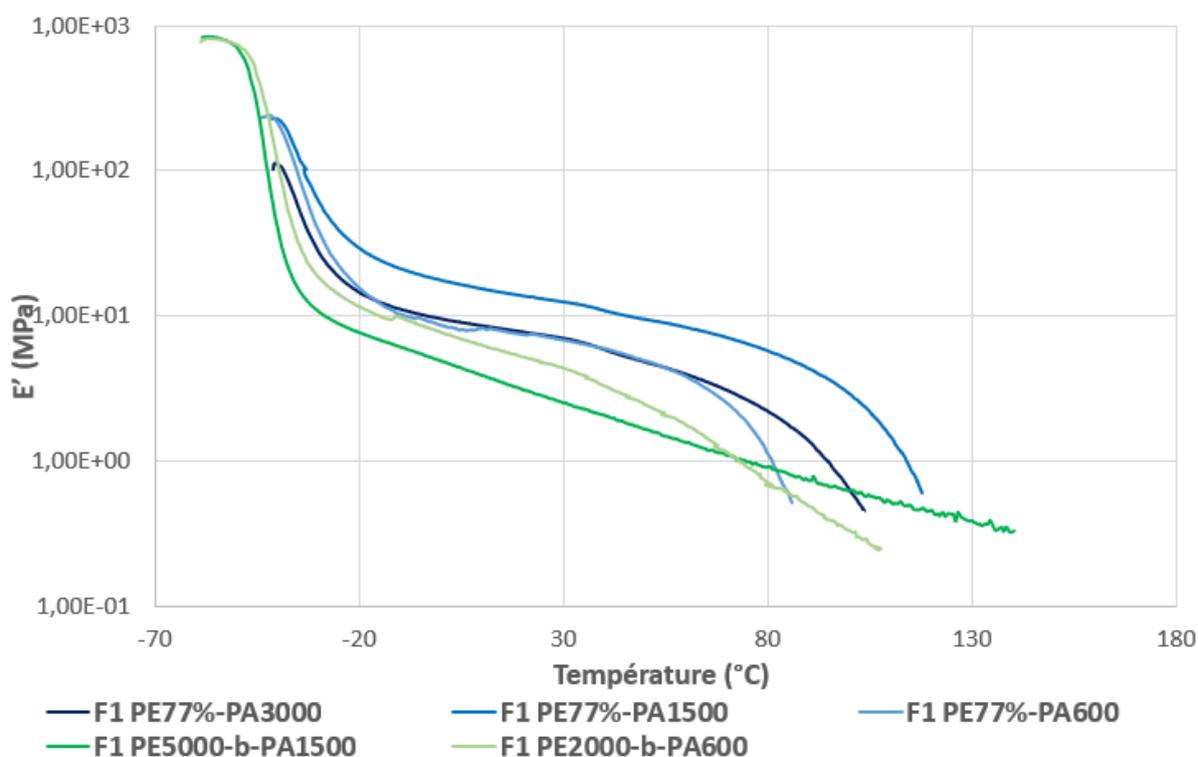


Figure 4-182: Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des copolymères du procédé 2 (3°C/min)

Chapitre 4

Comme discuté précédemment, la plus petite taille des domaines semble conférer au matériau de meilleures propriétés mécaniques. Néanmoins, en raison de la faible température de fusion du copolymère $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{600}$, la chute de son module intervient à température relativement basse (environ $65^{\circ}C$). L'utilisation d'un pré-polymère rigide de taille plus élevée permet d'observer ce phénomène à une température plus élevée.

De façon prévisible, les modules chutent drastiquement lorsque la température approche la température de fusion des copolymères issus du procédé 2, indiquant le comportement plus liquide de ces copolymères en fondu.

Les valeurs du facteur de perte en fonction de la température des copolymères issus du procédé 2 comparés aux PEsBA 1, et aux PEBA sont visibles Figure 4-183. En accord avec les résultats vus en DSC, des valeurs plus élevées de T_g de la phase souple sont observables pour ces nouveaux copolymères. De même, l'intensité des pics de $\tan \delta$, sont plus faibles pour les copolymères issus du 2nd procédé ce qui est en accord avec une rigidité plus importante observée pour ces systèmes par rapport aux PEsBA F1.

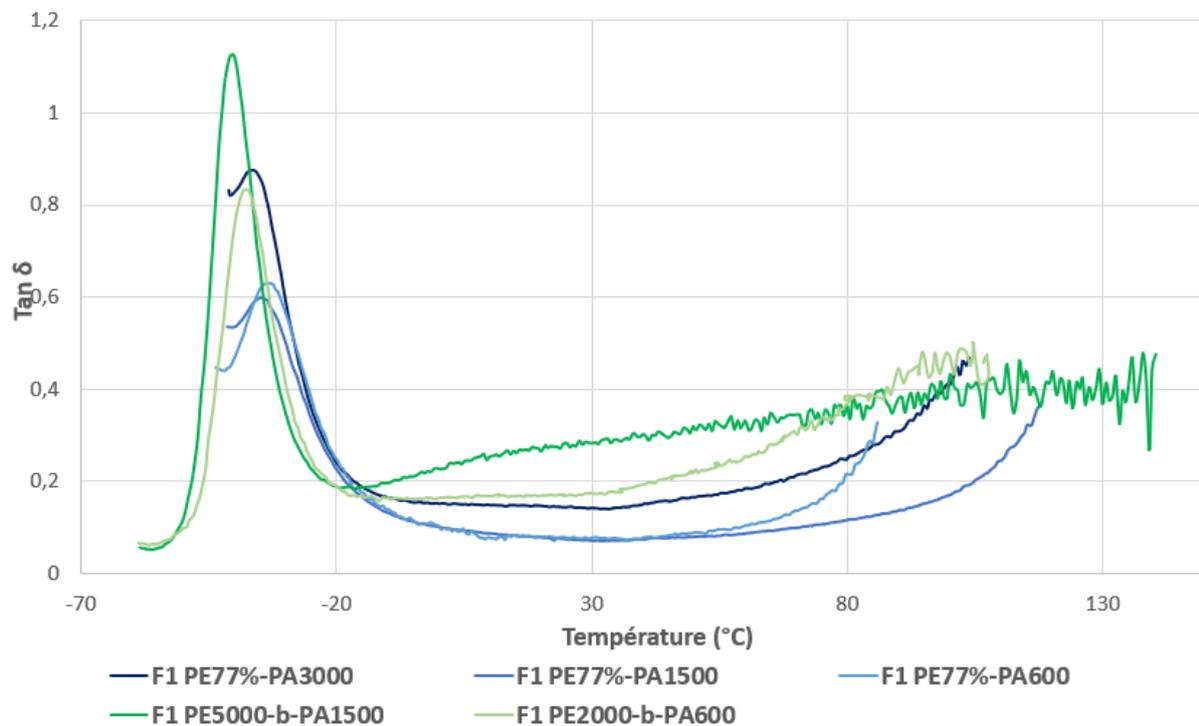


Figure 4-183: $\tan \delta$ obtenus par DMA des copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

A température ambiante, et sur une longue plage de température, les copolymères du 2nd procédé se révèlent beaucoup plus dynamique que leurs homologues PEsBA 1, ce qui confirme la différence de morphologie de ces systèmes. Le copolymère $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ est

moins dynamique que les autres, malgré un taux de cristallinité plus élevé en raison de sa faible masse molaire i.e. son faible nombre d'unité de répétition (Tableau 4-22).

Contrairement à ce qui a pu être observé avec la famille PEsBA 1 (et également PEsBA 2) et en accord avec l'analyse DSC, la T_g de la phase rigide PA-11 ne semble pas être visible. Il est donc possible qu'il n'y ait finalement que deux phases. Une phase amorphe, comprenant le mélange amorphe polyester et polyamide et une phase cristalline du PA-11. La morphologie observée en TEM et AFM semble être en accord avec ce résultat.

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
PEs2000-O-(CO)-PA11-600	4,8	0,17	0,16
PEs77%-O-(CO)-PA-11600	7,2	0,08	0,07
PEs5000-O-(CO)-PA11-1500	2,8	0,28	0,19
PEs77%-O-(CO)-PA-111500	13	0,08	0,07
PEs10000-O-(CO)-PA-113000	/	/	/
PEs77%-O-(CO)-PA-113000	7,2	0,14	0,14
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 4-22 : Tableau récapitulatif des résultats DMA des copolymères type 1 réalisés grâce au procédé 2

Néanmoins, le cas du PEs77%-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀ est un peu différent dans la mesure où une T_g vers 20 °C semble être distinguée, en accord avec le résultat obtenu en DSC. Pour celui-ci, il existe une ségrégation des phases amorphes polyester et polyamide tels les PEsBA 1.

1.3.2. Tests contraintes-déformation des copolymères type PEsBAs F1issus du procédé 2

Des essais en traction ont été réalisés sur au moins trois éprouvettes normalisées (H3) pour chaque copolymère suite à leur mise en forme sous presse. Les éprouvettes sont séchées sous vide pendant 18h à 70°C avant de réaliser ces tests. La courbe moyenne est conservée pour

Chapitre 4

comparaison et elles sont rassemblées Figure 4-184. La comparaison avec le copolymère $PE_{S10000}-O-(CO)-PA_{113000}$, n'ayant pas été mis en forme, n'est pas réalisable.

Chaque copolymère issu du 2nd procédé possède une déformation et une contrainte à la rupture supérieures à celles de leurs homologues PEBA 1 (Tableau 4-23). A nouveau, cela peut s'expliquer par la différence de morphologie. En effet, le résultat du $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{1500}$, dont la morphologie a été analysée, illustre bien ce phénomène.

En accord avec l'analyse DMA, le copolymère $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{1500}$ présente une contrainte et un allongement à la rupture les plus élevés. Là encore, ceci pourrait s'expliquer par la morphologie, car les différences de masses molaires ou de cristallinité ne permettent pas d'expliquer ce comportement exceptionnel. De plus, et également sur les $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{600}$, des phénomènes de glissement (entouré en rouge sur la figure), visibles sous forme de décrochement des courbes de traction, ont malheureusement pu être observés, phénomène qui peut générer une incertitude aux valeurs mesurées. Cela n'a pas d'influence significative pour des déformations inférieures à 700 %.

A *contrario*, les performances mécaniques du $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{3000}$ sont moins bonnes en raison de son faible nombre d'unité de répétition.

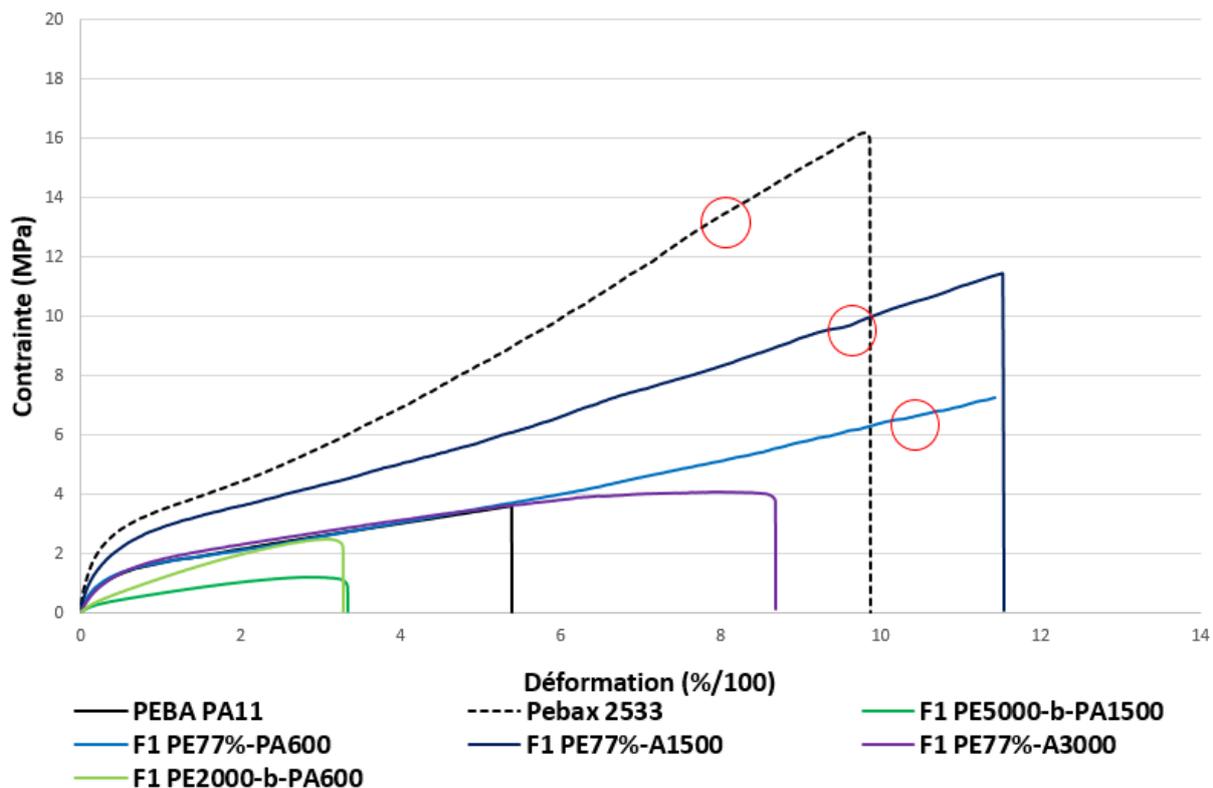


Figure 4-184: Tests en traction (50mm/min) des copolymères PEBA F1 issus du procédé 2

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PEs2000-O-(CO)-PA11-600	2,4	1,0	330
PEs77%-O-(CO)-PA-11600	5,3	7,2	1130
PEs5000-O-(CO)-PA11-1500	1,6	2,8	330
PEs77%-O-(CO)-PA-111500	9	11,5	1150
PEs10000-O-(CO)-PA-113000	/	/	/
PEs77%-O-(CO)-PA-113000	4,7	3,9	870
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 4-23 : Récapitulatif des résultats contraintes-déformations des copolymères de type 1 réalisés via le procédé 2

Conclusion sur les copolymères type PEsBA F1 issus du procédé 2

Dans cette partie, de nouveaux élastomères thermoplastiques ont été synthétisés par polycondensation entre les pré-polymères HOOC-PA11-COOH de tailles définies et les *Pripol* 2033 diol et 1009 diacide. Ce mode de synthèse doit ainsi permettre la formation de domaines souples de tailles variables au sein du matériau. A l'exception du cas PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀, le procédé n'a pas permis d'accroître de manière significative les masses molaires en comparaison de la famille PEsBA 1.

La cristallinité de ces nouveaux copolymères est très impactée par ce procédé. De manière générale, le taux de cristallinité de ces nouveaux copolymères est plus bas que celui des PEsBA F1. Pour les blocs rigides plus longs (PA11 de 1500 et 3000 g/mol), la température de fusion est sensiblement égale aux PEsBA F1 (170 °C et 177 °C, respectivement). La température de fusion du copolymère PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀ est assez basse par rapport au PEs₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (vers 100 °C), en accord avec une plus petite taille des cristaux.

C'est aussi ce qui est constaté en TEM et AFM pour le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀. En effet, des domaines rigides plus petits et mieux dispersés dans la matrice amorphe sont observés. Le procédé utilisé contraint le copolymère à moins d'organisation des phases. Pour les copolymères utilisant les blocs rigides les plus petits (600 et 1500 g/mol), à savoir les PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₆₀₀, et PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀, une seule T_g est observé (DSC et DMA). En revanche pour le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀, d'après les résultats en DMA, il y a une ségrégation des phases amorphes polyester et polyamide, comme pour les PEsBA décrits dans le chapitre précédent.

Tous les copolymères sont liquides une fois la température de fusion du bloc PA-11 dépassée. Les copolymères semblent moins impactés par les effets constatés des trimères dans le chapitre 3. Cela se ressent particulièrement sur la déformation à la rupture importante pour les copolymères réalisés sans la synthèse du pré-polymère souple par rapport aux PEsBA F1. Cela peut provenir de la morphologie différente (bi-phasique) plutôt que tri-phasique.

La morphologie différente de ces copolymères, semble être la raison de l'amélioration des propriétés constatées. En effet, notamment pour le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀, dont la masse molaire et la cristallinité sont quasiment égales à celles de son homologue PEs₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀, qui a pourtant des modules élastiques et d'Young bien plus élevés, un effet bien plus

dynamique et enfin une contrainte à la rupture bien supérieures sont observées. Le procédé a globalement permis d'améliorer totalement les propriétés mécaniques et particulièrement sur le facteur de perte dont les valeurs se rapprochent de celles des PEBA étudiés, alors que les mêmes monomères sont utilisés et dans les mêmes proportions, comme il est possible de voir sur la Figure 4-185. Ces résultats sont très importants pour la compréhension concernant l'obtention de faibles valeurs de facteur de perte à T ambiante.

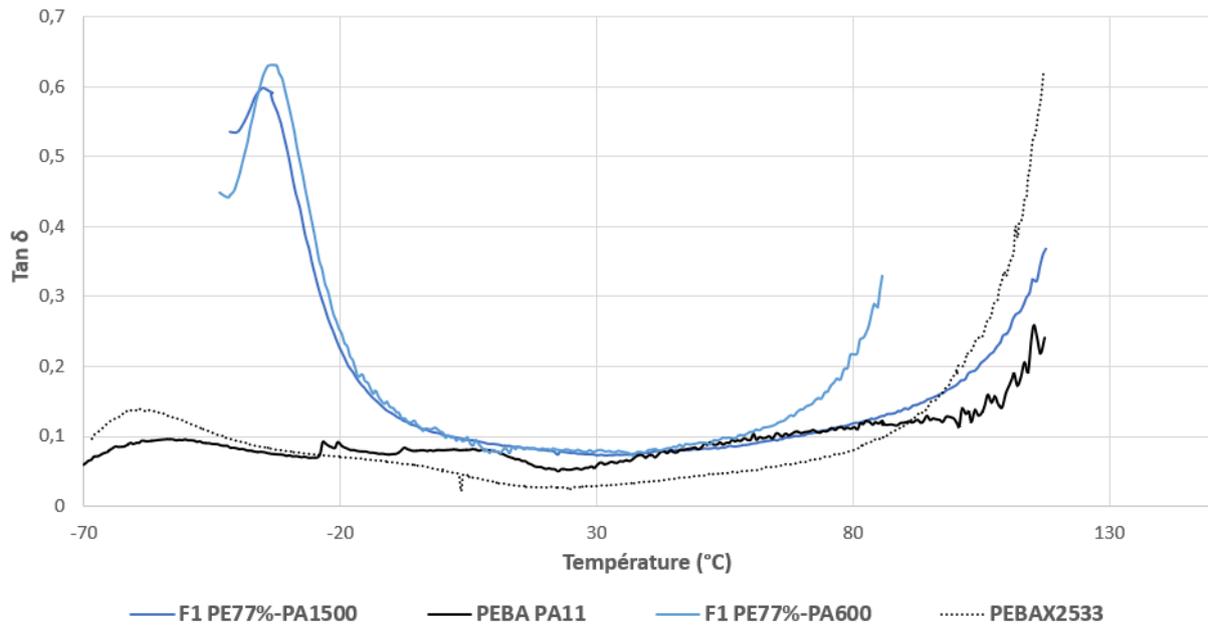


Figure 4-185 : Facteurs de perte des copolymères type PEBA F1 issus du procédé 2 comparés à ceux des PEBA

II. Synthèse et caractérisation des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

II.1. Synthèse des copolymères PEsBA F2 issus du procédé 2

Selon la même stratégie que présentée dans le paragraphe précédent, une série de PEsBA 2 sans synthèse du pré-polymère souple a été préparée à partir du H₂N-PA11-NH₂ et des *Pripol*® 2033 diol et 1009 diacide comme indiqué Figure 4-186.

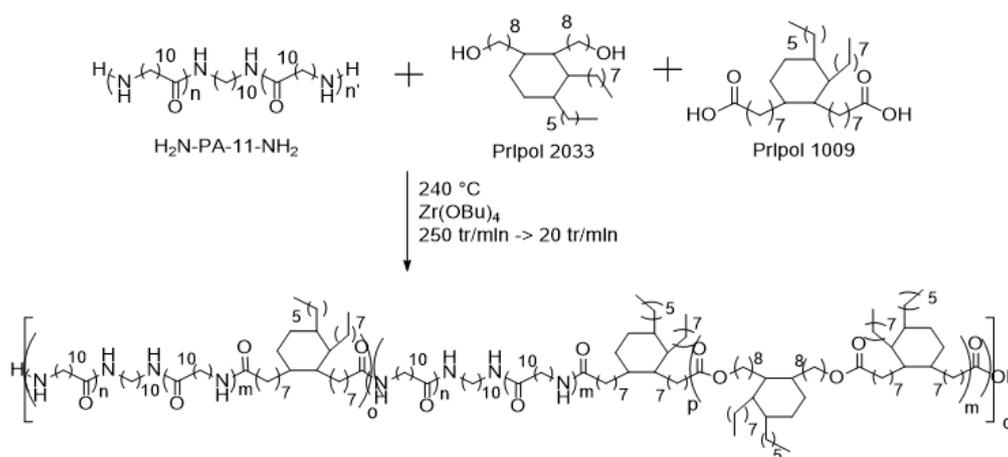


Figure 4-186: Schéma de synthèse des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

Type PEsBA 2	Pripol 1009 (29 %) + 2033 (46%) (2000)	Pripol 1009 (43%) + 2033 (34%) (5000)	Pripol 1009 (41%) + 2033 (36%) (10000)
PA11-NH ₂ 600	77%		
PA11-NH ₂ 1500		77%	
PA11-NH ₂ 3000			77%

Tableau 4-24 : Composition des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

A la manière des premiers copolymères étudiés au début du chapitre, les monomères *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol sont introduits dans les mêmes proportions que lors de la synthèse d'un pré-polymère polyester, en respectant le ratio phase souple/phase rigide de 77/23 % en masse. A nouveau, 3 copolymères statistiques ont été synthétisés à partir des H₂N-PA11-NH₂ de masse molaire 600, 1500 et 3000 g/mol.

Le procédé de synthèse est le même que pour les premiers copolymères synthésés. Le catalyseur est introduit dès que la quantité d'eau formée est assez faible pour qu'il n'y ait pas de risque d'hydrolyse. Comme précédemment, le couple est suivi et la réaction est arrêtée lorsque le couple n'évolue plus. En moyenne la réaction dure 3 h soit une demie heure de moins que pour le type 1.

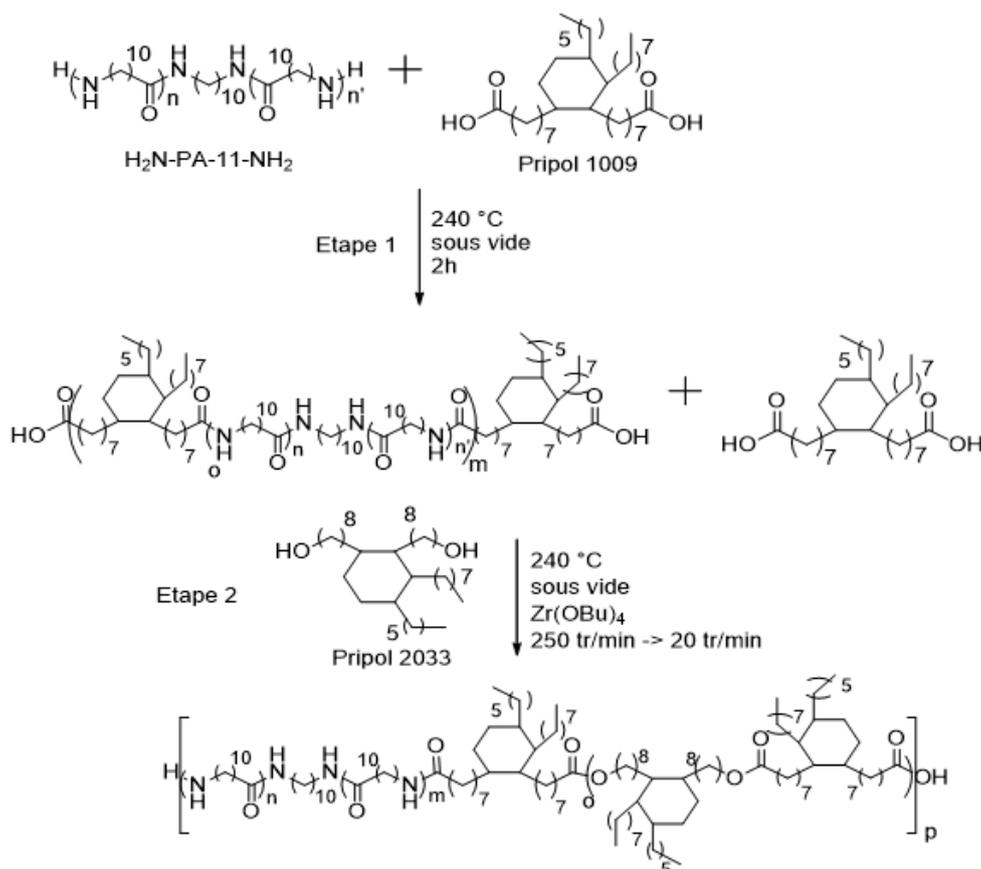


Figure 4-187 : Synthèse du $\text{PEs}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}\text{-SPS-PU}$

A la différence du système précédent, deux types de polycondensation peuvent intervenir simultanément, à savoir la réaction d'estérification entre le *Pripol*® diol 2033 diol et le *Pripol*® diacide 1009 et la réaction d'amidification entre le *Pripol*® 1009 et le pré-polymère PA11 diamine. Les résultats précédents ont montré que la réaction d'amidification est plus rapide que celle d'estérification, point qui peut affecter la structuration et donc la morphologie des copolymères. Afin d'anticiper cette situation où une majorité de fonctions acide du *Pripol*® 1009 réagissent en premier avec les fonctions amine du PA-11, il a été décidé, dans un cas, de procéder à la manière de la synthèse d'un TPU. Dans ce cas, le *Pripol*® 2033 diol a été introduit dans un second temps, tel un extenseur de chaîne, suite à une première étape de réaction entre le *Pripol*® 1009 diacide et le $\text{H}_2\text{N-PA11-NH}_2$ de 600 g/mol. Dans ce cas, tous les réactifs sont

Chapitre 4

introduits dans les mêmes proportions que pour le F2 PES_{77%}-PA600 mais, pour le distinguer de son homologue, le copolymère ainsi synthétisé sera noté PES_{77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-PU. Sa synthèse est décrite Figure 4-187.

II.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères type PESBA F2 issus du procédé 2

II.2.1. Analyse RMN

A l'instar de tous les copolymères étudiés, ces copolymères ne sont pas solubles dans les solvants usuels, mais leur réaction avec l'anhydride trifluoroacétique permet leur solubilisation dans le chloroforme deutéré afin de réaliser les analyses RMN.

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^c	Proportion Pripol 2033/1009
PES ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	38700	0,03	0,02	0	14,8	29 % / 46 %
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	44500	0,03	0,01	0	17,1	29 % / 46 %
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ -PU	72000	0,01	0,01	0	27,7	29 % / 46 %
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	32000	0,01	0,02	0,03	5,0	34 % / 43 %
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	38300	0,03	0,02	0	5,9	34 % / 43 %
PES ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	21700	0,06	0	0,03	1,7	36 % / 41 %
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	35300	0,02	0,03	0	2,7	36 % / 41 %

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amide et ester, ^cnombre d'unités de répétition.

Tableau 4-25: Résultats RMN des copolymères type PESBA F2 issus du procédé 2.

Via les rapports d'intégration des différents signaux, la valeur de M_n des copolymères ainsi que la nature et le taux des extrémités de chaîne ont pu être déterminés ; les données sont rassemblées dans le Tableau 4-25. Les fonctions terminales alcool ont elles aussi été comptabilisées pour le calcul de la masse molaire. Les spectres RMN de ces copolymères

statistiques sont en tout point identiques à ceux des PEsBA 2, décrits dans le chapitre 3. Ils sont indiqués en annexe.

De manière générale, ce procédé de synthèse permet d'obtenir des copolymères de masses molaires plus élevées que ceux de la famille PEsBA F2, quelle que soit la taille du bloc PA-11. Le copolymère synthétisé en 2 étapes, à la manière d'un TPU, PEs_{77%}-(CO)-NH-PA11₆₀₀-PU, est celui qui présente la masse molaire la plus élevée (>70000 g/mol). Le fait d'utiliser le *Pripol*® 2033 diol en tant qu'extendeur de chaîne, impliquerait une réactivité moins importante, laissant moins la possibilité de former des ramifications, ce qui peut expliquer l'obtention d'une masse molaire plus élevée.

Comme indiqué dans le Tableau 4-25, l'analyse des bouts de chaîne des copolymères issus du 2nd procédé montre que toutes les fonctions amine ont disparu, quelle que soit la taille du PA-11, démontrant à nouveau que la réaction d'amidification est plus rapide que celle d'estérification. En effet une étude cinétique réalisée pour la synthèse du copolymère PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, montre qu'après 10 min, le signal correspondant aux protons des fins de chaîne amine n'est quasiment plus visible sur le spectre comme il est possible de le remarquer sur la Figure 4-188. Néanmoins, des fonctions ester sont aussi apparues donc il est possible que la structure soit tout de même différente d'un copolymère réalisé en deux étapes comme le PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-PU.

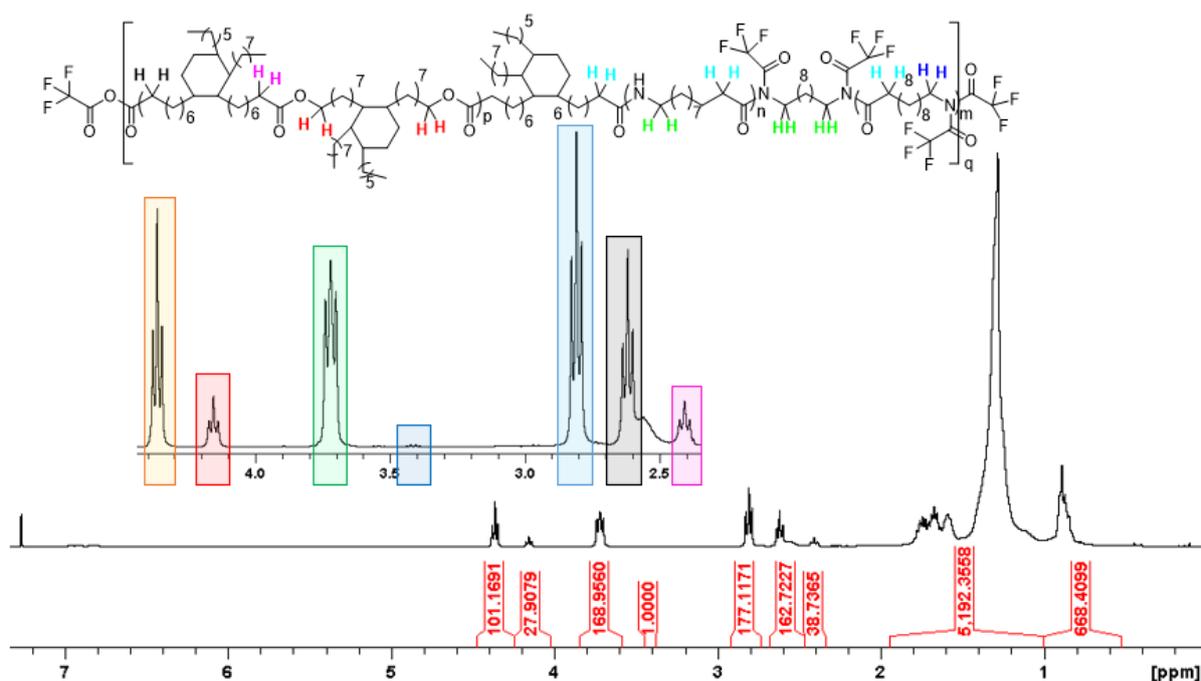


Figure 4-188 : RMN ¹H du PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ après 10 min de réaction

II.2.2. Etude thermique et cristallinité

Les thermogrammes de seconde chauffe et refroidissement des copolymères sont rassemblés Figure 4-189, et Figure 4-190, respectivement. Pour plus de clarté, les valeurs associées sont retranscrites dans le Tableau 4-26: Résultats DSC des copolymères type PEsBA F2.

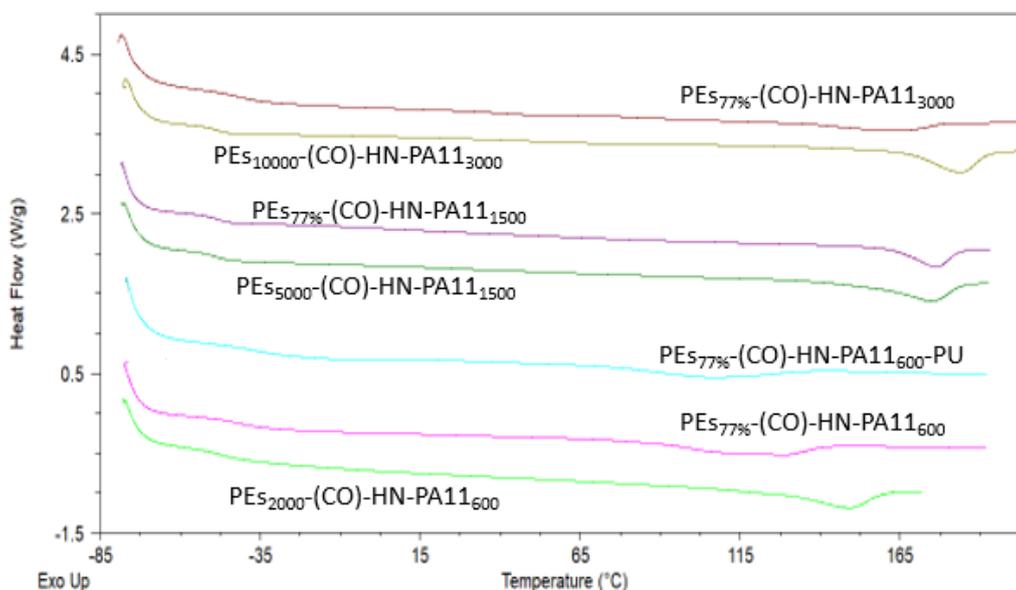


Figure 4-189: Thermogrammes (2ème chauffe à 20°C/min) des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

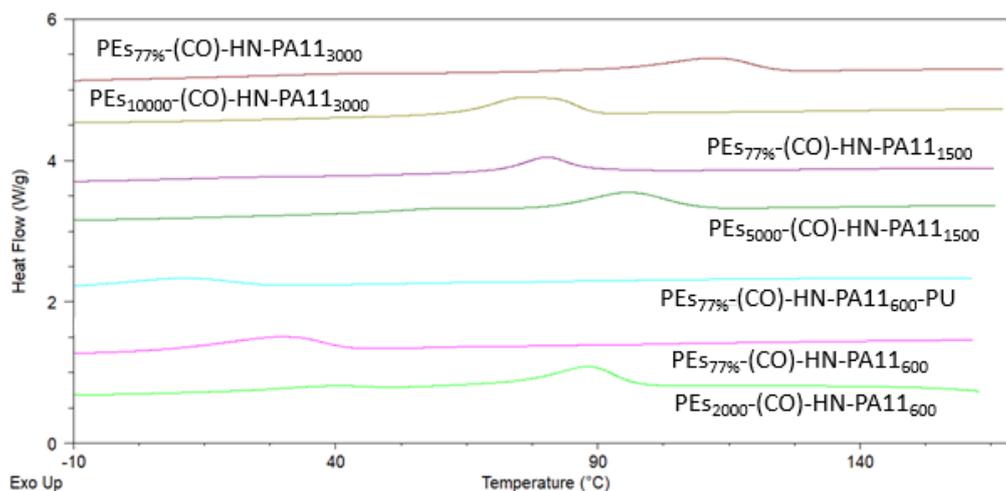


Figure 4-190: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

La température de fusion de chaque copolymère issu du 2nd procédé est plus faible que celle de leurs homologues PEsBA2, avec une température minimale de 106 °C pour le PEs77%-(CO)-NH-PA-11600-PU. Pour ce dernier, il est possible que la présence unique du *Pripol*® 1009

diacide entre chaque bloc rigide, contrairement à l'association de quelques unités ester formées par les liens entre deux *Pripol*®, limite la cristallisation du PA-11. A la température de réaction (240 °C), l'acidolyse du PA-11 par le *Pripol*® 1009 peut également se produire. Les copolymères synthétisés possèdent également des enthalpies de fusion plus faibles et donc des taux de cristallinité plus faibles que ceux des PEsBA2.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ΦR/P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PEs2000-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	-47	37/88	2,1/13,9	33/8	147	17,0
PEs77%-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	-42	29	13,0	31/7	127	15,1
PEs77%-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-PU	-36	10	7,6	24/6	106	10,8
PEs5000-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	-49	59/96	1,4/11,4	31/7	175	16,3
PEs77%-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	-48	21/80	0,7/9,0	15/5	147	13,7
PEs10000-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	-49/49	75	14,0	30/7	184	15,4
PEs77%-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	-42	111	13,2	27/7	163	13,7
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(ΦR)

Tableau 4-26: Résultats DSC des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

A l'image des températures de fusion, les températures de cristallisation sont toutes plus basses que celles de leurs homologues de la famille F2, hormis pour le PEs77%-(CO)-NH-PA11₃₀₀₀ qui à une température de cristallisation de 111°C. A nouveau, il est envisageable que ce mode de synthèse perturbe la cristallisation du PA-11.

De façon corollaire, une augmentation nette de la T_g de la phase souple est observée, à l'exception du copolymère PEs77%-(CO)-NH-PA11₁₅₀₀. Ceci veut dire qu'il y a un mélange plus important des phases amorphes polyester et polyamide. Pour tous les copolymères, il n'a pas été possible d'observer la transition vitreuse de la phase rigide.

Chapitre 4

Les profils WAXS des différents copolymères sont présentés Figure 4-191. De manière générale, les copolymères issus du 2nd procédé sont moins cristallins surtout pour le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ par rapport au PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, en accord avec les résultats de DSC. Pour le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀, l'apparition de la phase cristalline α (pics à 7, 20 et 23 °) est clairement visible, alors que pour le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA11₁₅₀₀ celle-ci disparaît au profit de la phase γ (pics à 6, 12 et 21 °) comparé au PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀. La température de cristallisation du PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ étant proche de la température ambiante, le taux de cristallisation peut alors rapidement changer en fonction de la température de la pièce. A noter que le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-PU n'a pas été ajouté car est équivalent au PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀.

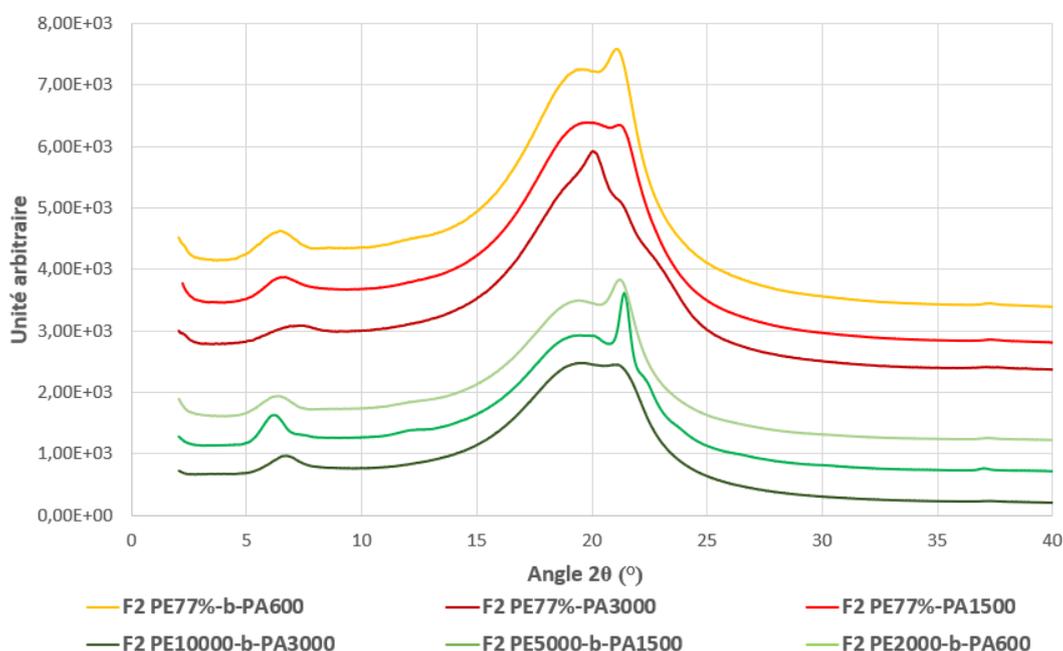


Figure 4-191: Résultats obtenus en WAXS des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

II.2.3. AFM et TEM

Seul le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ a été analysé en TEM et AFM car le nombre d'échantillon analysable est limité par le temps machine. Il a été décidé de se focaliser sur le copolymère central du Tableau 4-24. L'analyse en TEM (Figure 4-192) révèle des morphologies similaires entre le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ et son homologue PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, laissant supposer que la microstructure des PEsBA F2 et de ceux issus du 2nd procédé sont très voisines.

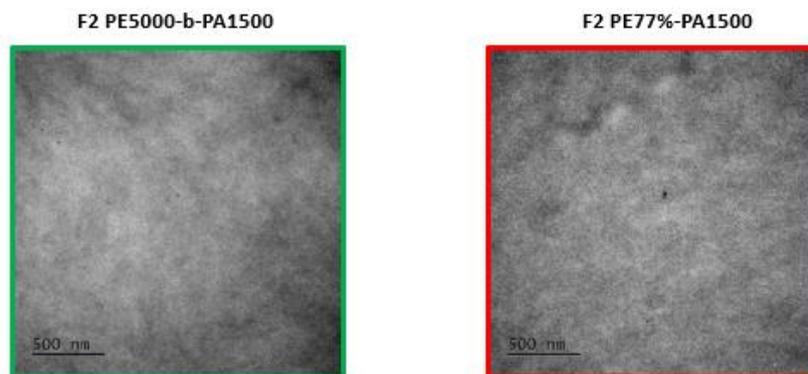


Figure 4-192 : Images obtenues en TEM des copolymères F2 PE5000-b-PA1500 et F2 PE77%-PA1500

A *contrario*, l'AFM (Figure 4-193), révèle des différences notables de morphologie. En effet, les domaines cristallins du copolymère PE_{87%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ paraissent beaucoup plus petits et mieux dispersés dans la matrice amorphe. La même observation avait été faite pour le type 1 dans la première partie du chapitre et cette analyse semble démontrer que la microstructure de ces copolymères est bien différente de celle de leurs homologues synthétisés par la voie 'pré-polymères'.

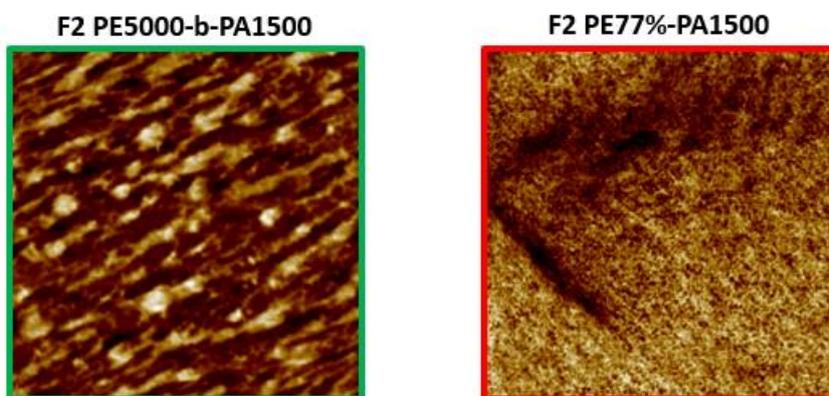


Figure 4-193 : Images obtenues en AFM des copolymères F2 PE5000-b-PA1500 et F2 PE77%-PA1500 (carré d'un micron de côté)

II.2.4. Analyse Rhéologique des copolymères type PEsBA 2 issus du procédé 2

Comme précédemment, ces nouveaux copolymères ont été analysés en rhéologie, afin d'étudier le comportement des chaînes en fondu. Dans le but de tous les comparer, les viscosités complexes des copolymères, en fonction de la fréquence angulaire, sont rapportées Figure 4-194.

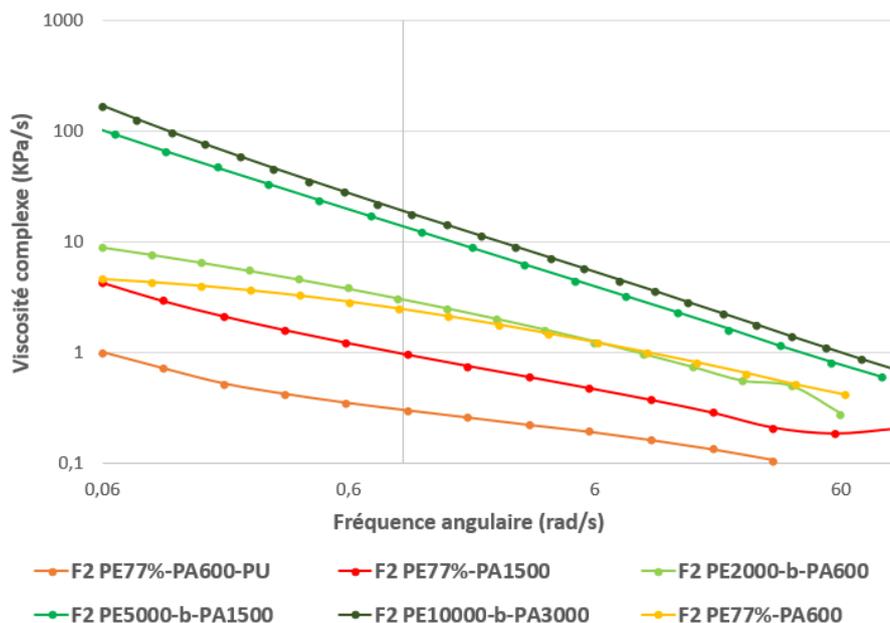


Figure 4-194: Viscosité complexe à différentes fréquences des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

Globalement, les copolymères type PEsBAs 2 issus du 2nd procédé possèdent des viscosités complexes plus basses que celles de leurs homologues PEsBA 2. L'apparition d'un plateau newtonien à haute fréquence pour le copolymère PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ démontre que ce copolymère s'écoule parfaitement. Pour les copolymères PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₆₀₀-PU et PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, un phénomène comparable à ce qui avait été observé pour le PEs₂₀₀₀-O-(CO)-PA-11₆₀₀ (PEsBA F1) est également observé ici. En effet, l'expérience est assez longue, ce qui laisse le temps aux copolymères de s'oxyder. Cela se manifeste par une remontée des viscosités complexes à faible fréquence. A l'instar des deux copolymères PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀, l'apparition de bulles et une viscosification a été observée pour le copolymère PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ ; son analyse est rapportée en annexe.

Caractérisations mécaniques des copolymères issus du procédé 2 type PEsBA F2

II.2.5. Analyse par DMA

A nouveau, des barreaux découpés suite à leur mise en forme, sont séchés sous vide 18h avant leur analyse en DMA.

La Figure 4-195 présente les valeurs du module d'élasticité en fonction de la température. Tous les copolymères issus du 2nd procédé possèdent quasiment le même module (Tableau 4-27) révélant, à nouveau, l'effet du procédé qui semble 'homogénéiser' la microstructure de ces copolymères statistiques. Excepté pour le PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-PU, un plateau caoutchoutique est remarqué pour chaque copolymère comparable à celui du PEs₂₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀. L'effet de la masse molaire plus élevée dans ce cas et de la morphologie spécifique de ces copolymères, comme discuté pour les copolymères type PEsBA F1 issus du 2nd procédé, peut expliquer ce comportement.

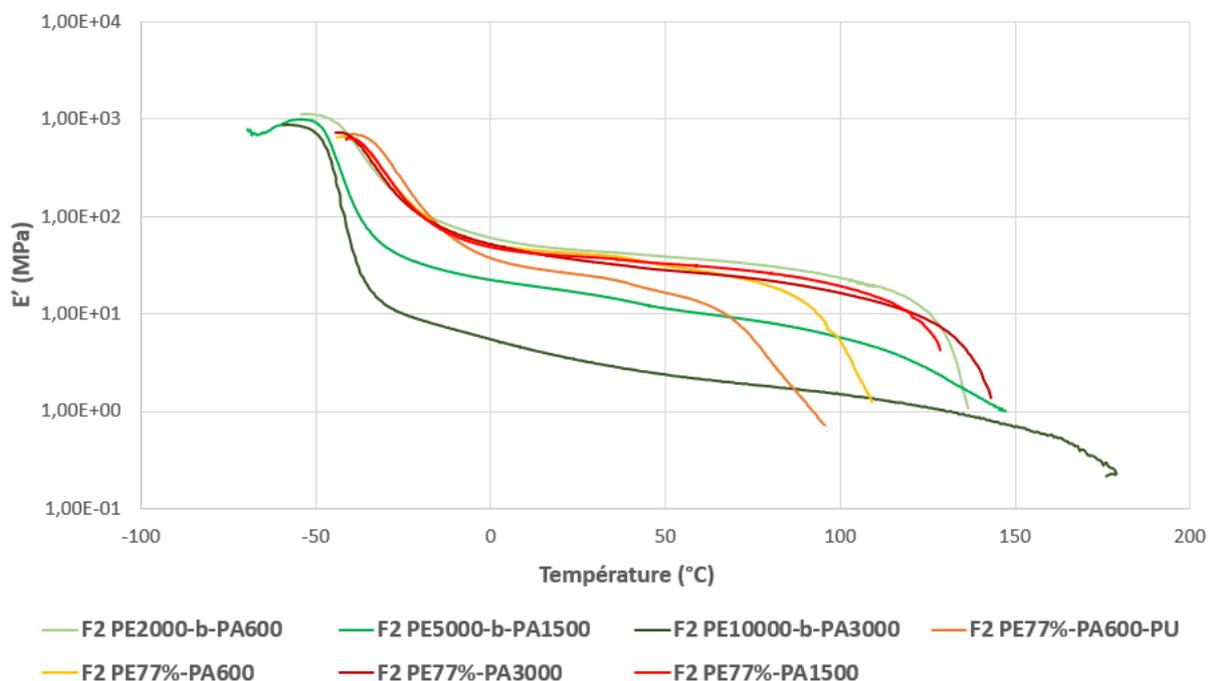


Figure 4-195: Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

Par ailleurs, le copolymère PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-PU, présente un module d'élasticité plus faible, dû à un taux de cristallinité plus faible du PA-11. Enfin, et contrairement aux cas des

Chapitre 4

copolymères PEsBA F2 PEs₅₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ et PEs₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀, la chute drastique des modules, au-delà de la température de fusion du bloc PA-11, reflète, de façon logique, l'écoulement du copolymère.

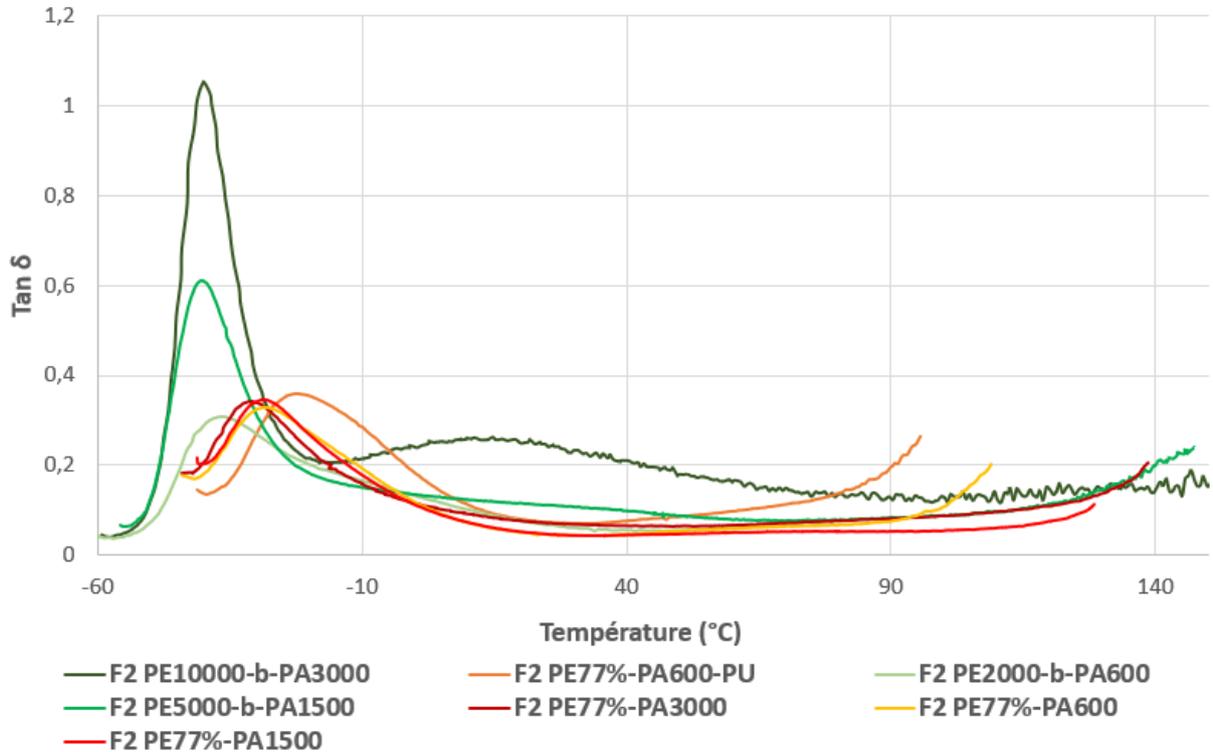


Figure 4-196 : Tan δ obtenus par DMA des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

Les variations des facteurs de perte en fonction de la température sont rapportées Figure 4-196 : Tan δ obtenus par DMA des copolymères type PEsBA F2. Pour plus de clarté, un zoom est rajouté dans la zone d'intérêt. A l'exception du copolymère PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-PU, tous les copolymères issus du procédé 2 sont plus dynamiques que leurs homologues PEsBA 2 car présentent un facteur de perte plus bas. La T_g de la phase PA-11 n'est pas observé, confirmant une probable morphologie bi-phasique de ces copolymères.

A nouveau, l'effet combiné d'une masse molaire plus élevée (nombre d'unité de répétition supérieur et d'un meilleur contrôle de la microstructure permet d'expliquer ce comportement. Ces résultats sont très intéressants car il nous permettent d'avoir une meilleure compréhension pour l'obtention de faibles facteurs de perte : en effet, dans le cas des copolymères PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ et PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀, des valeurs du facteur de perte proches de 0,04 sont obtenues.

Entrées	E' à 25°C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
PE _{S2000} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	45	0,07	0,05
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	39	0,05	0,04
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀ -PU	25	0,07	0,06
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	17	0,11	0,08
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	39	0,05	0,04
PE _{S10000} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	3,1	0,24	0,12
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	39	0,07	0,05
Pebax 2533	13	0,05	0,05
PEBA PA-11	20	0,02	0,02

Tableau 4-27 : Récapitulatif résultats DMA des copolymères de type 2 réalisés par le procédé 2

II.2.6. Tests contrainte-déformation des PE_{SBA} SPS F2

Le même procédé d'échantillonnage a été effectué sur ces copolymères avant leur analyse au dynamomètre.

La Figure 4-197, permet de voir que les modules d'Young de ces nouveaux copolymères sont tous très proches de celui du copolymère PE_{S2000}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀ sauf dans le cas du PE_{S77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-PU dont le module est plus faible (Tableau 4-28). Ces résultats sont en accord avec les résultats observés en DMA.

En revanche, le copolymère PE_{S77%}-(CO)-HN-PA-11₆₀₀-PU possède la contrainte et la déformation à la rupture les plus élevées de tous les copolymères. Ce résultat est en accord avec la très faible viscosité complexe constatée en rhéologie.

Chapitre 4

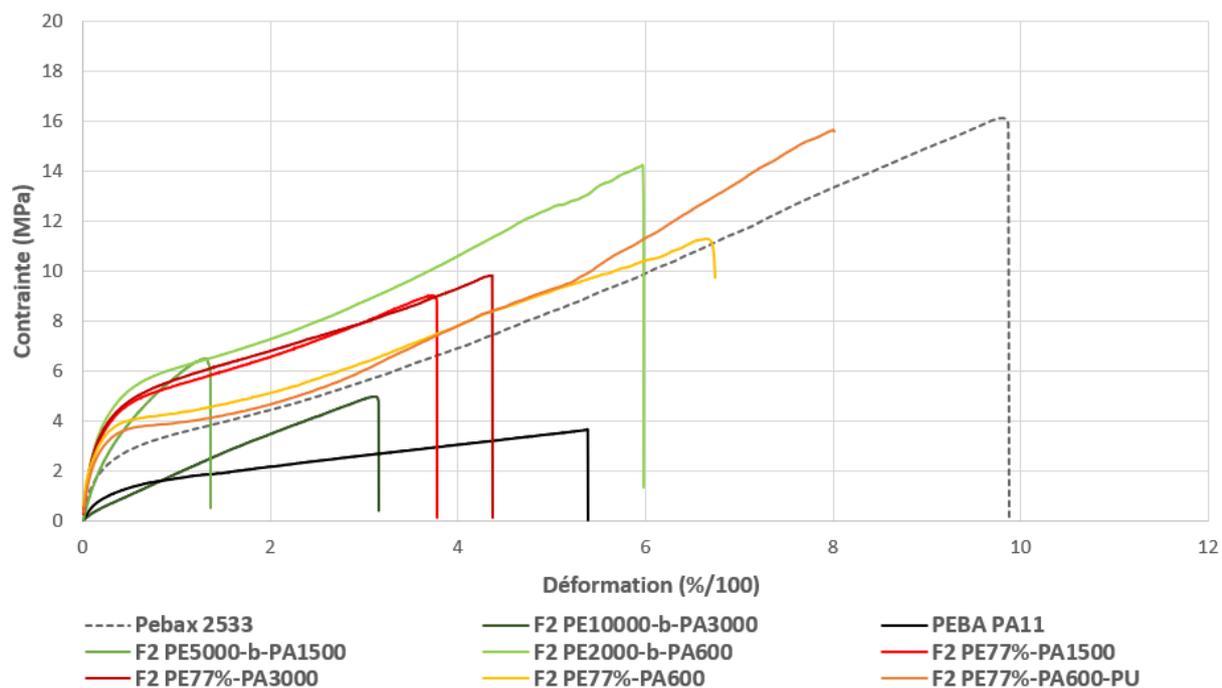


Figure 4-197: Tests en traction (50mm/min) des copolymères type PEBA F2 issus du procédé 2

Entrées	E	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PEs2000-(CO)-NH-PA-11600	28	14	600
PEs2000-(CO)-NH-PA-11600-SPS	30	11	670
PEs2000-(CO)-NH-PA-11600-SPS-PU	21	16	800
PEs5000-(CO)-NH-PA-111500	15	6,3	140
PEs5000-(CO)-NH-PA-111500-SPS	25	9	380
PEs10000-(CO)-NH-PA-113000	3,9	5,0	320
PEs10000-(CO)-NH-PA-113000-SPS	30	10	440
Pebax 2533	7	3,6	540
PEBA PA-11	14	16	990

Tableau 4-28 : Récapitulatif résultats contraintes-déformation des copolymères type 2 réalisés via le procédé 2

II.3. Conclusion sur les copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2

Dans cette partie, de nouveaux élastomères thermoplastiques ont été synthétisés par polycondensation entre les pré-polymères $H_2N-PA11-NH_2$ de tailles définies et les *Pripol* 2033 diol et 1009 diacide. A l'instar des copolymères de type PEsBAF1, ce mode de synthèse permet la formation de domaines souples de tailles variables au sein du matériau. En revanche, contrairement aux copolymères de type F1, les type F2 issus du 2nd procédé possèdent des masses molaires supérieures.

Là encore, la cristallinité de ces nouveaux copolymères est très impactée par ce procédé. De manière générale les taux de cristallinité des copolymères issus du procédé 2 type PEsBA F2 sont plus bas que ceux de leurs homologues PEsBA F2. Leur température de fusion des copolymères sont plus basses également, indiquant une diminution de la taille des cristaux par rapport aux PEsBA F2.

C'est bien ce qui est constaté en TEM et AFM pour le $PE_{S77\%}-(CO)-HN-PA-11_{1500}$. En effet, des domaines rigides plus petits et dispersés dans la matrice amorphe sont observés. Le procédé utilisé contraint le copolymère à moins d'organisation des phases. Pour tous les copolymères, une seule T_g est observée quelle que soit l'analyse, DSC ou DMA. De plus, ces T_g sont plus élevées en accord avec une morphologie biphasique. En outre, les phases amorphes polyester et polyamide sont mélangées de manière apparemment homogène.

Comme dans le cas des copolymères de type F1, ce procédé 2 permet de réduire l'impact des ramifications sur le copolymère. En effet, une fois la température de fusion dépassée, les copolymères s'écoulent.

En DMA, des résultats très similaires voire meilleurs par rapport au $PE_{S2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$ sont obtenus pour ces copolymères issus du 2nd procédé. En effet, les copolymères sont globalement aussi rigides et possèdent un plateau caoutchoutique plus ou moins large selon leur température de fusion. Les copolymères sont autant voire plus dynamique que le $PE_{S2000}-(CO)-HN-PA-11_{600}$, résultat très intéressant pour la compréhension des systèmes dynamiques. En effet, comme il est possible de le remarquer sur la Figure 4-198, des valeurs plus basses que le PEBA contenant le PA-11 sont obtenues.

Chapitre 4

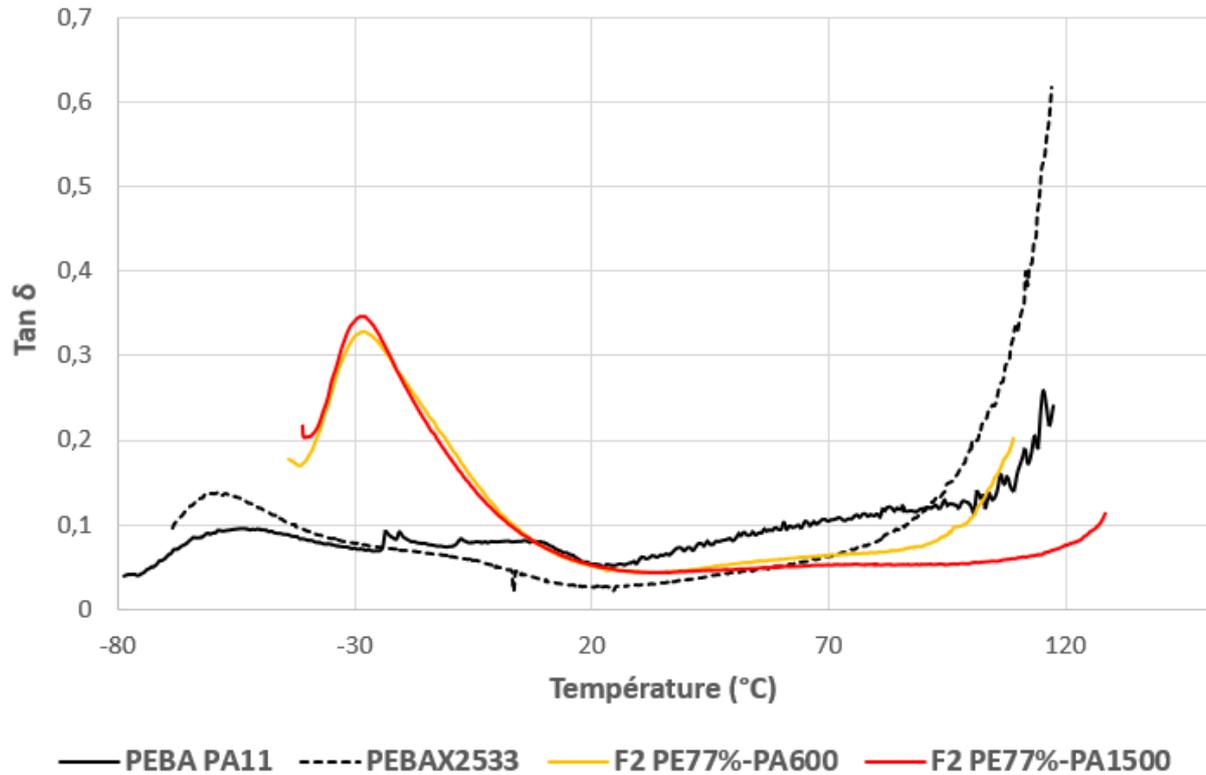


Figure 4-198 : Facteurs de pertes des copolymères type PEsBA F2 issus du procédé 2 comparés à ceux des PEBA

Les valeurs de facteur de perte ne sont néanmoins pas encore aussi faibles que celle du *Pebax*® 2533 contenant le PA-12 comme bloc rigide et le PTMG comme bloc souple ; la raison principale étant la cristallisation du PTMG, mais aussi la faible affinité entre ces deux blocs.

III. Copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères

III.1. Synthèse de copolymères de type PEsBA 1 et 2 sans synthèse des pré-polymères

Cette dernière partie décrit la synthèse de deux copolymères statistiques de type PEsBA sans synthèse préalable ni des pré-polymères souples, ni du PA-11 rigide. Des copolymères analogues à ceux des familles F1 et F2 respectivement et ayant les mêmes proportions que les copolymères PEsBA 5000-1500, (77% en masse de phase souple et 23 % en phase rigide) ont été synthétisés. Dans un cas, les monomères *Pripol* 1009 diacide et 2033 diol sont introduits dans les proportions de synthèse du pré-polymère HO-PEs-OH de 5000 g/mol d'une part, et l'acide amino-11-undécanoïque et l'acide sébacique sont introduits dans les mêmes proportions que pour la synthèse du pré-polymère HOOC-PA11-COOH de 1500 g/mol d'autre part. Le copolymère ainsi formé, en une seule étape (UE) sera noté PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%}. Dans un second cas, les monomères *Pripol*® sont introduits dans les proportions de la formation du pré-polymère HOOC-PEs-COOH 5000 g/mol d'une part et la décane diamine et l'acide amino-11-undécanoïque sont introduits dans les proportions de la synthèse du H₂N-PA11-NH₂ de 1500 g/mol, d'autre part. Le copolymère ainsi formé sera noté PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11_{23%}.

Type PEsBA 1	Pripol 1009 (34%) + 2033 (43 %) (5000)	Type PEsBA 2	Pripol 1009 (43 %)+ 2033 (34 %) (5000)
Acide amino-11-undécanoïque (20%) + acide sébacique (3%) (1500)	77%	Acide amino-11-undécanoïque (20%) + décane diamine (3%) (1500)	77%
23%		23%	

Tableau 4-29 : Composition des copolymères UE type PEsBA 1 et 2

La synthèse de ces copolymères reste identique à celle des copolymères précédents. La polymérisation est effectuée à 240 °C sous vide dynamique. Le catalyseur Zr(OBu)₄ est introduit une fois que la quantité d'eau formée est faible pour éviter son hydrolyse. La valeur du couple est suivie et la réaction est arrêtée lorsque le couple ne varie plus. Pour le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%} la réaction était de 3 h et moins longue que pour le PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11_{23%} qui était de 4h. Dans les deux cas, le gain de temps par rapport à une synthèse en plusieurs étapes (voie pré-polymère comme pour les PEsBA du chapitre 3) est considérable.

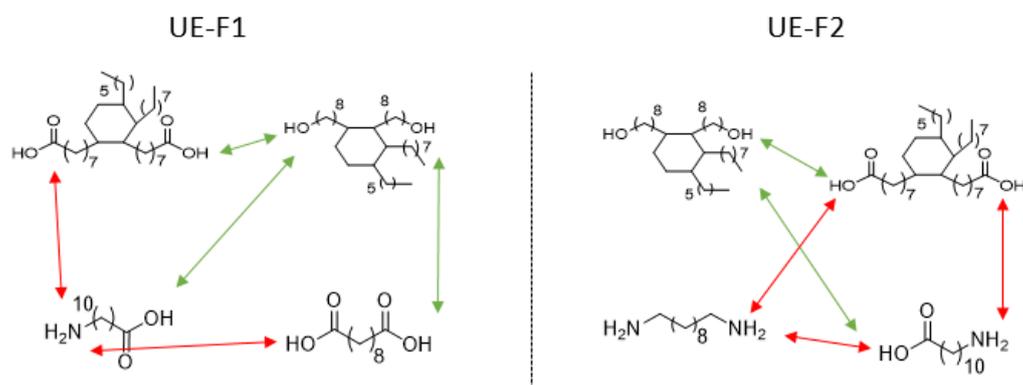


Figure 4-199 : Synthèse des copolymères UE type PEsBA

Comme présenté Figure 4-199, plusieurs réactions d'estérification et d'amidification peuvent se dérouler de façon simultanée au cours de ce procédé de synthèse, conduisant à la formation de copolymères présentant des microstructures encore différentes de celles des copolymères issus du procédé 2. Même si la connaissance fine de la microstructure de ces copolymères ne sera pas aisée, ces copolymères pourront être comparés aux $PE_{S77\%}-O-(CO)-PA-11_{1500}$ et $PE_{S77\%}-(CO)-HN-PA-11_{1500}$ ainsi qu'aux PEsBA $PE_{S5000}-O-(CO)-PA-11_{1500}$ et $PE_{S5000}-(CO)-HN-PA-11_{1500}$. Il sera également possible de comparer nos résultats à ceux de Park² décrivant la synthèse de copolymères obtenus par polycondensation de l'acide-amino-11-undécanoïque, en présence d'hexane diamine et du *Pripol*® 1009 diacide, et donc présentant une structure proche du $PE_{S77\%}-(CO)-HN-PA-11_{27\%}$.

III.2. Caractérisations structurales et morphologiques des copolymères UE type PEsBA

III.2.1. RMN des copolymères UE type PEsBA

Les copolymères ainsi synthétisés s'avèrent insolubles dans les solvants usuels, et doivent être dérivatisés par l'anhydride trifluoroacétique en vue de leur analyse par RMN. Les spectres RMN obtenus (en annexe) sont semblables à ceux obtenus pour chaque type de famille et révèlent la disparition totale des fonctions amine. Ce résultat confirme à nouveau que la réaction d'amidification est quasi totale. L'analyse des bouts de chaîne révèle la présence de fonctions hydroxyle et carboxyle. Les rapports d'intégration de ces fins de chaînes et de tous les autres protons ont permis de calculer une masse molaire moyenne. Pour faciliter la comparaison, les résultats obtenus dans les parties précédentes sont également rapportés dans le Tableau 4-30.

Il est possible de remarquer des différences notables entre les résultats obtenus pour les familles de type 1 et de type 2, respectivement. Dans le cas où les réactions d'estérification sont prépondérantes (famille 1) les masses molaires obtenues ne sont pas améliorées dans le procédé 'une étape' UE. En revanche, une augmentation des masses molaires est observée dans le cas de la famille 2 où les réactions d'amidification sont majoritaires, PES_{77%}-(CO)-NH-PA11_{23%} (48400 g/mol).

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[OH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^c	Proportion monomères (%) ^b
PES ₅₀₀₀ -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	27000	0,06	0,02	0	4,1	43 / 34 / 20 / 3
PES _{77%} -O-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	30700	0,05	0,01	0	4,7	43 / 34 / 20 / 3
PES _{77%} -O-(CO)-PA-11 _{23%}	24300	0,04	0,04	0	/	43 / 34 / 20 / 3
PES ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	32000	0,01	0,02	0,03	5,0	34 / 43 / 20 / 3
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	38300	0,03	0,02	0	5,9	34 / 43 / 20 / 3
PES _{77%} -(CO)-NH-PA-11 _{23%}	48400	0,04	0	0	/	34 / 43 / 20 / 3

^aCalculé par RMN, ^bpourcentage molaire calculé par RMN grâce aux intégrations des signaux correspondant aux fonctions amide et ester, ^bproportion massique des monomères Pripol 2033, 1009, acide amino-11-undécanoïque, et acide sébacique ou décane diamine, ^cnombre d'unités de répétition.

Tableau 4-30 : Résultats RMN des copolymères UE comparés aux autres PEsBA

III.2.2. Etude thermique et de cristallisation des copolymères UE type PEsBA

Tous les copolymères ont été analysés en DSC. Les thermogrammes de seconde chauffe sont indiqués Figure 4-200, et ceux de refroidissement sont Figure 4-201. Les valeurs de T_g, T_c, T_f et les enthalpies associées sont répertoriées dans le Tableau 4-31.

Comme il était prévisible au vu de la méthode de synthèse, les taux de cristallinité et les températures de fusion des PEsBA UE (89 °C pour le PES_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%} et 98 °C pour le PES_{77%}-(CO)-NH-PA-11_{23%}) sont les plus basses en comparaison de celles de leurs homologues au sein de chaque famille. Néanmoins, les copolymères conservent une certaine cristallinité.

Chapitre 4

De façon logique, les températures de cristallisation des copolymères UE sont elles aussi plus basses, autour de la température ambiante. Une seule température de cristallisation est détectée pour les deux copolymères UE, contrairement à ce qui a pu être observé précédemment.

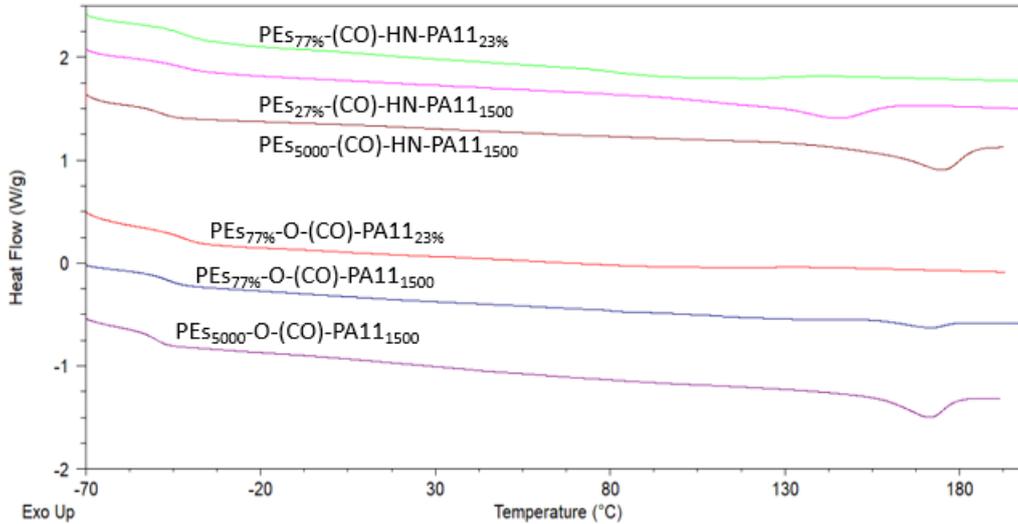


Figure 4-200 : Thermogrammes de chauffe (20°C/min) des copolymères UE de type PEsBA

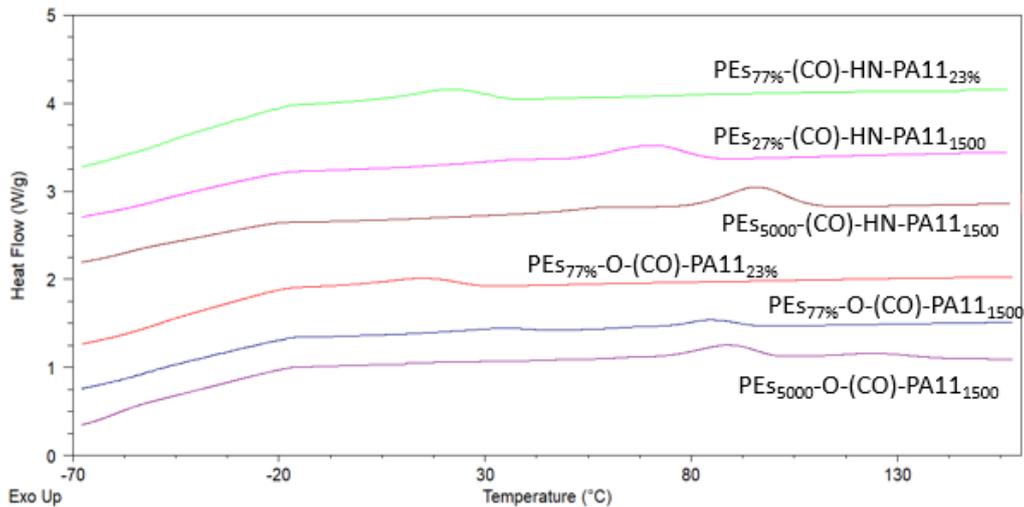


Figure 4-201 : Thermogrammes de refroidissement (20°C/min) des copolymères UE de type PEsBA

De façon corollaire à la baisse de la cristallinité, les températures de transition vitreuse des copolymères UE sont plus élevées pour atteindre la valeur de -42°C, valeur identique pour les deux familles. Cette augmentation de la valeur de T_g et l'absence de T_g de la phase amorphe PA-11 confirme une miscibilité des zones amorphes et laisse supposer, comme pour les copolymères issus du procédé 2, une morphologie bi-phasique pour ces copolymères.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _{cPR} /P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PEs5000-O-(CO)-PA111500	-49	90	7,0	17/4	171	9,0
PEs77%-O-(CO)-PA111500	-46	32/84	2,1/4,2	14/3	170	7,5
PEs77%-O-(CO)-PA1123%	-42	14	6,2	8/2	92	3,8
PEs5000-(CO)-NH-PA111500	-49	59/96	1,4/11,4	31/7	175	16,3
PEs77%-(CO)-NH-PA111500	-48	21/80	0,7/9,0	19/4	177	9,9
PEs77%-(CO)-NH-PA1123%	-42	21	8,9	15/4	98	7,0
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(PR)

Tableau 4-31 : Résultats DSC des copolymères UE de type PEsBA

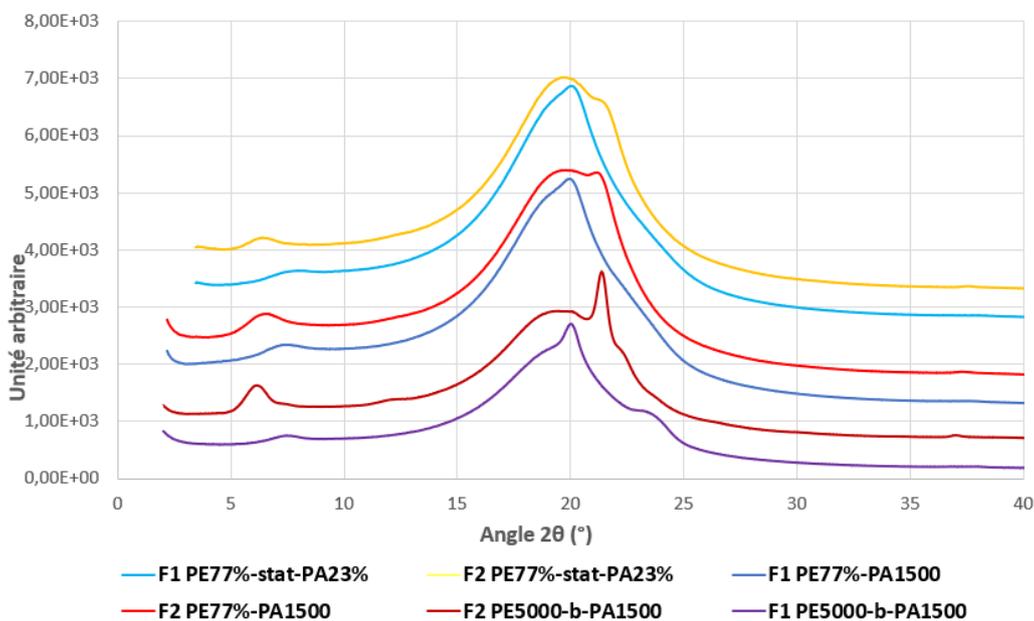


Figure 4-202 : Profils WAXS des copolymères UE type PEsBA

L'analyse en WAXS des copolymères UE (Figure 4-202), confirme la baisse de cristallinité par rapport à celle des PEsBA 1 et 2, comme cela a pu être également observé en DSC. Contrairement aux PEsBA 2, un seul type de cristallisation est visible pour le copolymère

Chapitre 4

PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11_{23%}, en effet seule la cristallisation dans le mode γ est remarquée. Pour les copolymères de type 1, c'est toujours la cristallisation dans le mode α qui est observé.

A noter que ces copolymères n'ont pas été analysés en SAXS, AFM et TEM. Cependant il est possible d'émettre l'hypothèse que la morphologie des PE_{SBA} UE se rapproche de celle des SPS avec des domaines cristallins encore plus petits et dispersés de façon homogène au sein d'une matrice amorphe.

III.2.3. Rhéologie des PE_{SBA} UE

Les copolymères UE ont été étudiés en fondu pour évaluer leur comportement rhéologique. Les viscosités complexes des copolymères sont rapportées Figure 4-203, afin de pouvoir les comparer à tous les autres copolymères comportant les mêmes proportions de monomères.

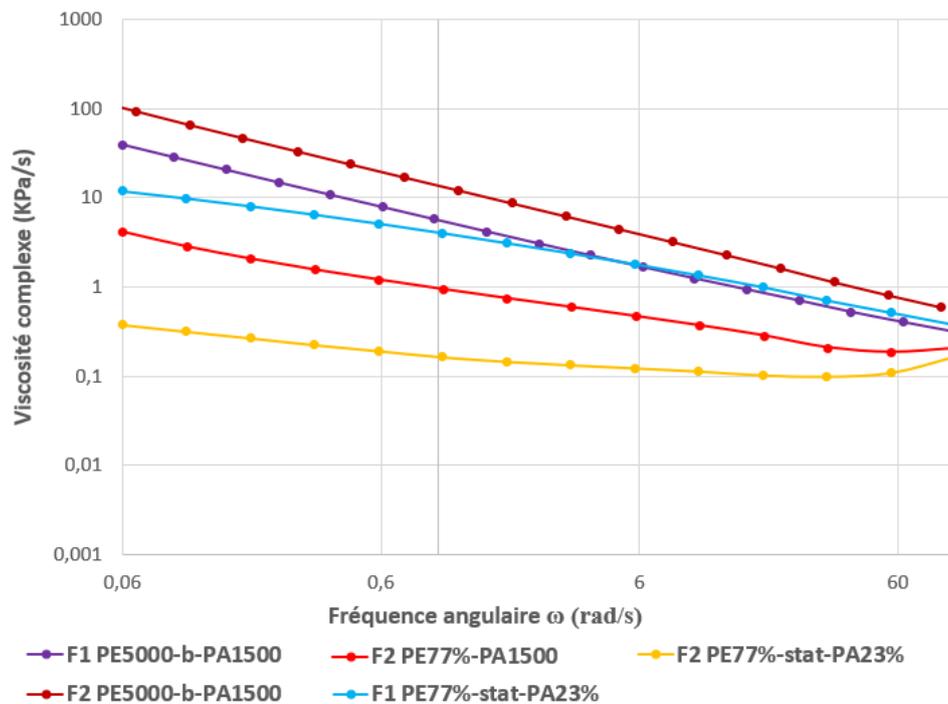


Figure 4-203 : Viscosités complexes des copolymères UE type PE_{SBA}

Les deux copolymères s'écoulent à 220 °C comme le montre l'apparition du plateau newtonien à faible fréquence angulaire (0,06 rad/s), pour le PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11_{23%} et à haute fréquence angulaire pour le PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11_{23%} contrairement aux PE_{SBA} PE_{S5000}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PE_{S5000}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀. En revanche, la viscosité du copolymère PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11_{23%} est plus importante. Cela pourrait être à nouveau dû à une quantité de *Pripol*® 2033 diol plus importante dans la structure que dans celle du PE_{S77%}-(CO)-NH-PA-11_{23%} qui induit une certaine proportion de chaînes ramifiées et implique une viscosité plus importante.

A nouveau, à faible fréquence, une remontée de la viscosité complexe du PE_{87%}-(CO)-NH-PA-11_{23%} est observée, en raison d'un phénomène d'oxydation.

III.3. Caractérisations mécaniques des copolymères UE type PEsBA

III.3.1. DMA des copolymères UE type PEsBA

Les copolymères PEsBA UE ont été préparés comme précédemment avant analyse en DMA.

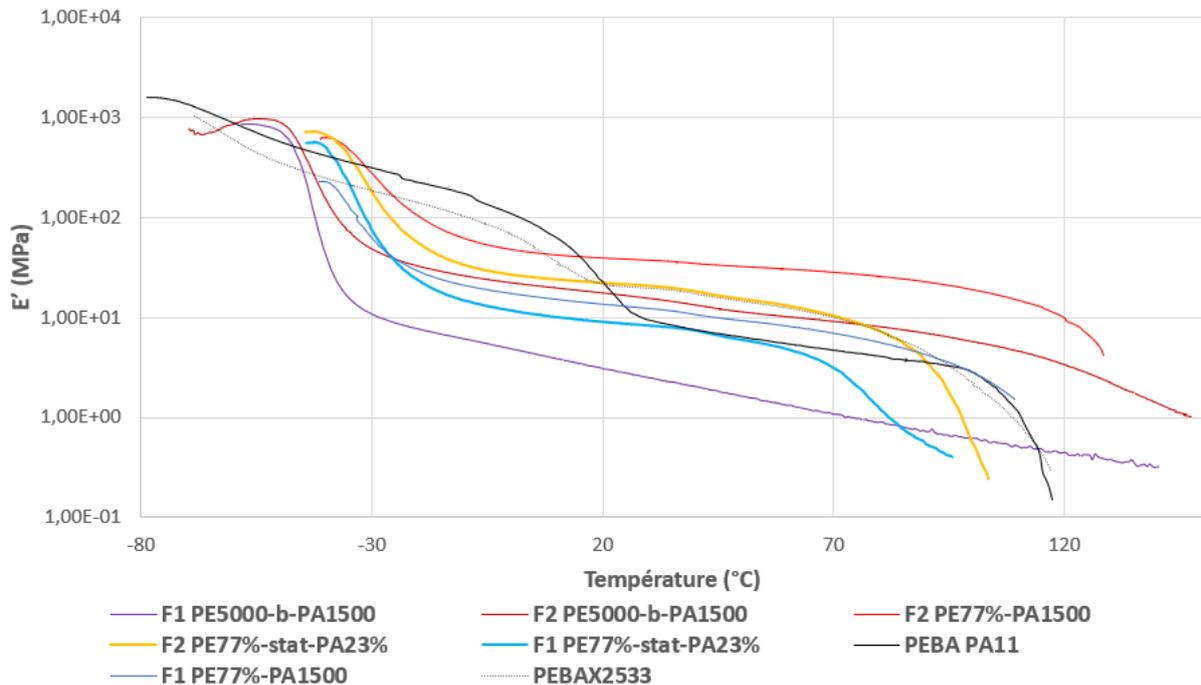


Figure 4-204 : Modules élastiques E' obtenus en DMA des copolymères UE type PEsBA

Sur la Figure 4-204, les modules élastiques des copolymère UE sont comparés à tous les autres copolymères ayant un bloc souple de 5000 g/mol et un bloc rigide de 1500 g/mol, ainsi qu'aux PEBA (2000-600).

Il est à noter que la chute du module E' lié à la T_g de la phase amorphe est plus prononcée pour les copolymères UE que pour leurs homologues issus du procédé 2. Ce phénomène est à relier à une moindre cristallinité de ces copolymères. Néanmoins, malgré une faible cristallinité, les modules sont plus élevés que pour leur homologue PEsBA, fruit d'une morphologie différente. En revanche, leur température de fusion étant assez basse, la chute de module (vers 70°C) des copolymères UE intervient à relativement basse température.

Comme attendu, tous les copolymères de type 2 possèdent un module d'élasticité plus élevé que ceux de la famille 1 (Tableau 4-32), en raison d'un taux supérieur de fonctions amide au sein de leur structure. Malgré des faibles taux de cristallinité, le modules élastiques des UE sont

plus élevés que ceux des PEsBA PEs₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, mais inférieurs à ceux des PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀.

S'agissant des facteurs de perte, Figure 4-205, le maximum de $\tan \delta$ est observé à une température plus élevée pour les copolymères UE en accord avec des valeurs plus élevées de la T_g de la phase amorphe.

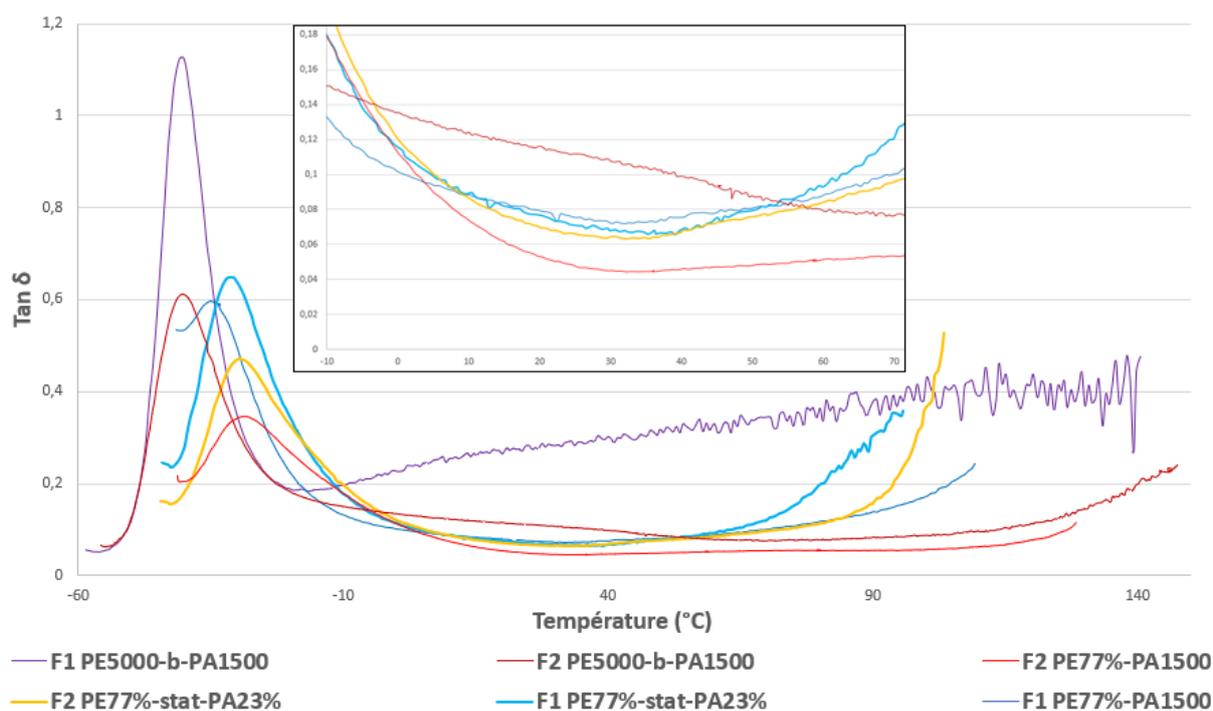


Figure 4-205 : Facteurs de perte obtenus en DMA des copolymères UE type PEsBA

Une fois encore, malgré une cristallinité plus faible que pour les copolymères à blocs PEsBA, des valeurs très basses du facteur de perte sont observées. Tout comme pour les copolymères issus du 2nd procédé, le procédé de synthèse employé conduit à une répartition aléatoire des unités constitutives et empêche la formation d'une morphologie triphasique. En effet, la T_g de phase PA-11 n'est pas détectée, les copolymères se ségrègent en deux phases, en accord avec les analyses DSC. L'équipe de Park² observe le même résultat même en présence de 50 % de *Pripol*® 1009 diacide dans la structure du copolymère statistique.

En résumé, le comportement des copolymères UE se situe entre ceux des PEsBA et de ceux issus du 2nd procédé. La valeur minimale du facteur de perte du PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11_{23%} (0,06) est plus faible que celui du PEsBA PEs₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ (0,08) mais plus élevé que celui du PEs_{77%}-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ (0,04). En revanche pour le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%}, la valeur minimale du facteur de perte est comparable à celle du PEs_{77%}-O-(CO)-PA-

Chapitre 4

11₁₅₀₀, malgré une masse molaire assez faible. Des analyses microscopiques auraient été intéressantes pour une meilleure compréhension de la morphologie de ces copolymères.

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
PE _{S5000} -O-(CO)-PA11 ₁₅₀₀	2,8	0,28	0,19
PE _{S77%} -O-(CO)-PA11 ₁₅₀₀	13	0,08	0,07
PE _{S77%} -O-(CO)-PA11 _{23%}	8,7	0,07	0,06
PE _{S5000} -(CO)-NH-PA11 ₁₅₀₀	17	0,11	0,08
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	39	0,05	0,04
PE _{S77%} -(CO)-NH-PA11 _{23%}	20	0,07	0,06
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 4-32 : Récapitulatif résultats DMA des copolymères 5000-1500 tout procédés confondus

III.3.2. Tests contrainte-déformations des copolymères PEsBA UE

Les échantillons ont été préparés comme précédemment décrit. Sur la Figure 4-206, les courbes contrainte-déformation des copolymères UE sont comparés à celles des autres copolymères de même composition PEsBA et ceux issus du procédé 2. Les modules d'Young sont également notés et les valeurs de contraintes et déformations à la rupture répertoriées dans le Tableau 4-33.

De façon logique, les copolymères UE F1 et F2 ont des modules d'Young plus faibles respectivement, que leurs homologues issus du procédé 2 ou PEsBA F1 et F2, et présentent des allongements à la rupture plus élevés.

De plus, comme cela a pu être vu pour le PE_{S77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀, des effets de glissements sont visibles (encadré en rouge). Cela n'a pas d'influence sur la forme de la courbe avant plusieurs centaines de pourcent de déformation.

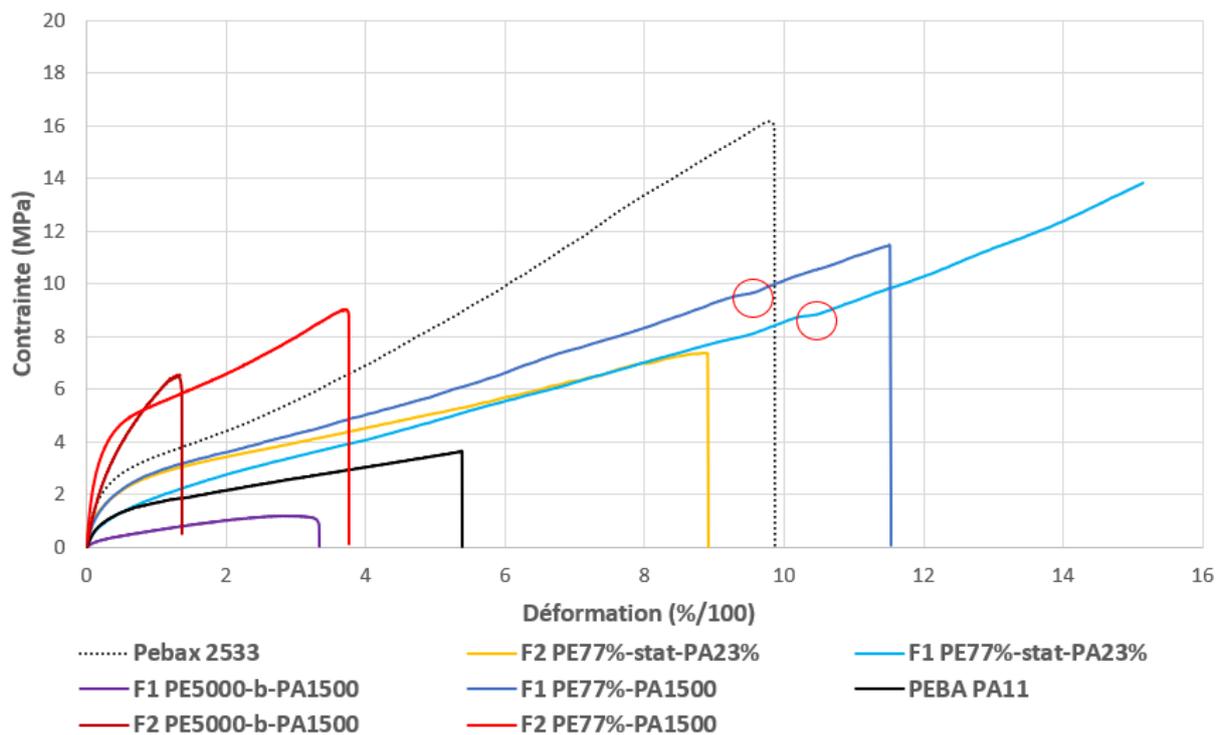


Figure 4-206 : Courbes de traction des copolymères UE de type PEsBA

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PE _S 5000-O-(CO)-PA11 ₁₅₀₀	1,6	2,8	330
PE _S 77%-O-(CO)-PA11 ₁₅₀₀	9	11,5	1150
PE _S 77%-O-(CO)-PA11 _{23%}	2,7	13,8	1520
PE _S 5000-(CO)-NH-PA11 ₁₅₀₀	15	6,3	140
PE _S 77%-(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	25	9	380
PE _S 77%-(CO)-NH-PA11 _{23%}	10	7,3	890
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 4-33 : Résultats contraintes-déformations des copolymères 5000-1500 tout procédés confondus

Conclusions sur les copolymères UE

Pour ce procédé, tous les monomères sont introduits en même temps. Deux copolymères ont été synthétisés. Un ayant les mêmes proportions en phase souple et rigide que le PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ ou le PEs₅₀₀₀-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ de la famille 1, et le second avec les mêmes proportions que le PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ et le PEs₅₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ de la famille 2. Pour le PEs_{77%}-(CO)-HN-PA-11_{23%} ce procédé a permis d'obtenir une masse molaire plus élevée (48400 g/mol) contrairement au PEs_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%} (24300 g/mol).

La cristallinité est fortement impactée par ce procédé. En effet, d'une part la température de fusion des copolymères UE de type PEsBA est bien plus basse par comparaison à celle des PEsBA, traduisant une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines formées. De plus, le taux de cristallinité de ces copolymères est plus faible.

Malgré cela, le comportement mécanique de ces copolymères est supérieur à celui des PEsBA. La morphologie semble être à l'origine de ces différences et devrait être proche de la morphologie des copolymères type PEsBA issus du 2nd procédé. En effet, des résultats proches sont obtenus notamment s'agissant de la détermination des facteurs de perte.

Enfin, ce procédé permet d'obtenir des contraintes et déformations à la rupture très important, en accord avec leur structure semblant plus linéaire constatée en rhéologie. Ce procédé, à l'instar du procédé 2, permettrait de limiter l'effet de la présence de ramifications causées par la présence de trimères, notamment dans le *Pripol*® 2033 diol.

Conclusions sur les différents procédés

Dans ce chapitre, deux procédés différents ont été explorés. Premièrement un procédé sans la synthèse des pré-polymères souples avec des copolymères pouvant être du type 1, où la réaction d'extension de chaîne est une estérification, contrairement au type 2 dont la réaction d'extension est une amidification. L'autre procédé, est un procédé en une seule étape où tous les monomères sont introduits en même temps. Deux copolymères ont été synthétisés : un ayant les mêmes proportions que le copolymère PE_{S5000}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et l'autre les mêmes proportions que le PE_{S5000}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀ vu dans le chapitre 3. Globalement ces procédés ont permis d'accroître les masses molaires en comparaison de la voie 'pré-polymère'. Ceci pouvant être en partie dû à des viscosités des mélanges réactionnels plus faibles.

De manière générale, le taux de cristallinité et les températures de fusion des copolymères décrits dans ce chapitre sont plus bas que celles de leurs homologues. Les domaines cristallins sont plus petits et répartis de manière homogène dans la matrice amorphe, comme en attestent les analyses par AFM et TEM. La phase amorphe est composée de segments polyester et polyamide et une morphologie biphasique est globalement à noter.

Ces morphologies particulières permettent d'obtenir des propriétés mécaniques proches de l'objectif. En effet, malgré leur faible taux de cristallinité, de manière générale, ces copolymères possèdent un plateau caoutchoutique sur une plage importante de température. A composition égale, ils sont beaucoup moins amortissants que les PEsBA F1 et F2, avec des valeurs de $\tan \delta$ très proches de celles des PEBA. De plus, en accord avec des viscosités complexes plus faibles, des contraintes et des déformations à la rupture élevées, parfois supérieures à 1000 %, sont observées.

Enfin, le procédé 2 semble le plus adéquat pour synthétiser des copolymères possédant les caractéristiques les plus proches du *Pebax*® 2533. Les limites de ces systèmes, pour l'obtention de système encore plus dynamique sont finalement :

- La présence de trimères dans les *Pripol*® (et notamment le *Pripol*® 2033 diol) créant des ramifications et également des écarts à la stœchiométrie, cause de masses molaires et surtout de nombres d'unités de répétition généralement insuffisants,
- Le caractère amorphe des segments composés des *Pripol*®. En effet, la cristallinité du PTMG permet d'une part d'avoir un facteur de perte facteur de perte très faible à basse

Chapitre 4

température mais également à température ambiante. Il permet également au module élastique d'être maintenu à une valeur relativement élevée jusqu'à la fusion du PTMG.

- La T_g relativement haute des segments contenant les *Pripol*® notamment pour les copolymères issus des procédés vus dans ce chapitre en raison de l'affinité entre les phases amorphes 'ester' et 'amide'.

IV. Partie expérimentale

Synthèse des copolymères issus du procédé 2 de type PEsBAs 1:

HO-PEs-O-(CO)-PA11-COOH 2000-600 : Les *Pripol* 1009 diacide (4,5660 g, 7,9134 mmol) et diol 2033 (7,4340 g, 1,3807 mmol) et le pré-polymère HOOC-PA11-COOH (574 g/mol, 3,4560 g, 6,0209 mmol) sont introduits dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 240 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min, pour homogénéiser le milieu. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré, pour éviter les éclaboussures sur la tête de réacteur. Après 1h10, le risque d'hydrolyse du catalyseur est moindre, il est alors introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est alors suivie durant la réaction d'extension de chaînes (polymérisation). La vitesse de rotation de l'ancre en verre est abaissée en fonction du couple. A $t_0 + 60$ min, le couple est à 3,9 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. Le couple chute alors à 2,6 N/cm. A $t_0 + 85$ min le couple est à 4,0 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 95$ min, le couple est en moyenne à 4 N/cm à ce moment. A partir de là, le couple chute car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HO-PEs-O-(CO)-PA11-COOH 5000-1500 : Les *Pripol* 1009 diacide (5,4018 g, 9,4108 mmol) et diol 2033 (6,2859 g, 11,6745 mmol) et le pré-polymère HOOC-PA11-COOH (1417 g/mol, 3,3123 g, 2,3375 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS. Après 1h50, le risque d'hydrolyse du catalyseur est faible, il est alors introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 32$ min, le couple est à 4,2 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. Le couple chute alors à 2,7 N/cm. A $t_0 + 50$ min le couple est à 5,0 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 85$ min, le couple est en moyenne à 8,0 N/cm à ce moment. A partir de là, le couple chute car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HO-PEs-O-(CO)-PA11-COOH 10000-3000 : Les *Pripol* 1009 diacide (5,5112 g, 9,5955 mmol) et diol 2033 (5,7534 g, 10,6855 mmol) et le pré-polymère HOOC-PA11-COOH (3316

Chapitre 4

g/mol, 3,7354 g, 1,1235 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS. Après 1h50, le risque d'hydrolyse du catalyseur est faible, il est alors introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 80$ min, le couple est à 4,5 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. Le couple chute alors à 2,5 N/cm. A $t_0 + 100$ min le couple est à 4,5 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 150$ min, le couple est en moyenne à 11 N/cm à ce moment. A partir de là, le couple chute car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HO-PEs-O-(CO)-PA11-COOH 5000-1500 UE : Les *Pripol* 1009 diacide (5,6080 g, 9,7192 mmol), diol 2033 (6,5000 g, 12,0721 mmol) et l'acide amino-11-undécénoïque (2,8670 g, 14,2637 mmol) et l'acide sébacique (0,4370 g, 2,1634 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS. Après 2h, l'apparition des bulles d'eau est assez faible pour introduire le catalyseur. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté T_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 3$ min, le couple est à 1,3 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 10$ min le couple est à 4,0 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 50$ min, le couple est en moyenne à 13 N/cm à ce moment. A partir de là, le couple chute car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA11-NH₂ 2000-600 SPS: Les *Pripol* 1009 diacide (7,4465 g, 12,9055 mmol) et diol 2033 (4,0195 g, 7,4652 mmol) et le pré-polymère H₂N-PA11-NH₂ (648 g/mol, 3,5000 g, 5,4012 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS F1. Après 1h30, le risque d'hydrolyse du catalyseur est faible, il est alors introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté T_0 . A 250 Tr/min, à $t_0 + 30$ min, le couple est à 6,0 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 37$ min le couple est à 4,5 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 Tr/min à $t_0 + 60$ min, le couple est en moyenne à 7 N/cm à ce moment. La vitesse est abaissée finalement à 30 tr/min et à $t_0 + 72$ min le couple arrive à 3,8 N/cm avant de chuter car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA11-NH₂ 5000-1500 SPS: Les *Pripol* 1009 diacide (6,3266 g, 11,0152 mmol) et diol 2033 (4,7779 g, 8,8738 mmol) et le pré-polymère H₂N-PA11-NH₂ (1754 g/mol, 3,8955 g, 2,2209 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS F1. Après 2h, le risque d'hydrolyse du catalyseur est faible, il est alors introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 50$ min, le couple est à 3,8 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 60 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 85$ min le couple est à 38 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 20 tr/min à $t_0 + 105$ min, le couple est en moyenne à 22 N/cm à ce moment, avant de chuter car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA11-NH₂ 10000-3000 SPS: Les *Pripol* 1009 diacide (5,1708 g, 9,0029 mmol) et diol 2033 (4,3530 g, 8,0109 mmol) et le pré-polymère H₂N-PA11-NH₂ (3571 g/mol, 3,5723 g, 1,0004 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS F1. Après 2h30, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 44$ min, le couple est à 2,8 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 Tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 65$ min le couple est à 3,2 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 80$ min, le couple se stabilise à 4 N/cm et la réaction est arrêtée.

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA11-NH₂ 2000-600-PU : Le *Pripol* 1009 diacide (7,4465 g, 12,9055 mmol) et le pré-polymère H₂N-PA11-NH₂ (648 g/mol, 3,5000 g, 5,4012 mmol) sont introduits dans le même système que le 2000-600 SPS F2. Après 1h30, l'apparition des bulles d'eau est nulle et la première réaction est terminée. Ensuite, le diol 2033 (4,0195 g, 7,4652 mmol) est introduit. Après 1h10, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 18$ min, le couple est à 2,8 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 30$ min le couple est à 4,4 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 47$ min, le couple est en moyenne à 5 N/cm à ce moment. La vitesse est abaissée finalement à 30 tr/min et à $t_0 + 65$ min le couple arrive à 4 N/cm avant de chuter car le polymère s'enroule autour de l'ancre et ne peut redescendre.

Chapitre 4

HOOC-PEs-(CO)-HN-PA11-NH₂ 2000-600-UE : Les *Pripol* 1009 diacide (7,0000 g, 1,2195 mmol), diol 2033 (5,2595 g, 9,9679 mmol) et l'acide amino-11-undécénoïque (3,0950 g, 15,3980 mmol) et l'acide sébacique (0,3674 g, 1,8188 mmol) sont introduits dans les mêmes conditions que le 2000-600 SPS F1. Après 2h45, le catalyseur est introduit. Après son introduction, un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . A 250 tr/min, à $t_0 + 8$ min, le couple est à 3,2 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min car l'effet Weissenberg est présent. A $t_0 + 20$ min le couple est à 4,8 N/cm, cependant il y a de l'effet Weissenberg. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 30$ min, le couple est en moyenne à 4 N/cm à ce moment. La vitesse est finalement baissée à 30 tr/min et à $t_0 + 90$ min le couple se stabilise autour de 5 N/cm et la réaction est arrêtée.

V. Références

1. Camberlin Y, Pascault JP. Phase Segregation Kinetics in Segmented Linear Polyurethanes: Relations Between Equilibrium Time and Chain Mobility and Between Equilibrium Degree of Segregation and Interaction Parameter. *J Polym Sci Part A-2, Polym Phys.* 1984;22(10):1835-1844. doi:10.1002/pol.1984.180221011
2. Park MS, Lee S, Kim AR, Choi I, Shin J, Kim Y-W. Toughened and hydrophobically modified polyamide 11 copolymers with dimer acids derived from waste vegetable oil. *J Appl Polym Sci.* 2019;136(10):47174. doi:10.1002/app.47174

Annexes

Annexe 1 : RMN

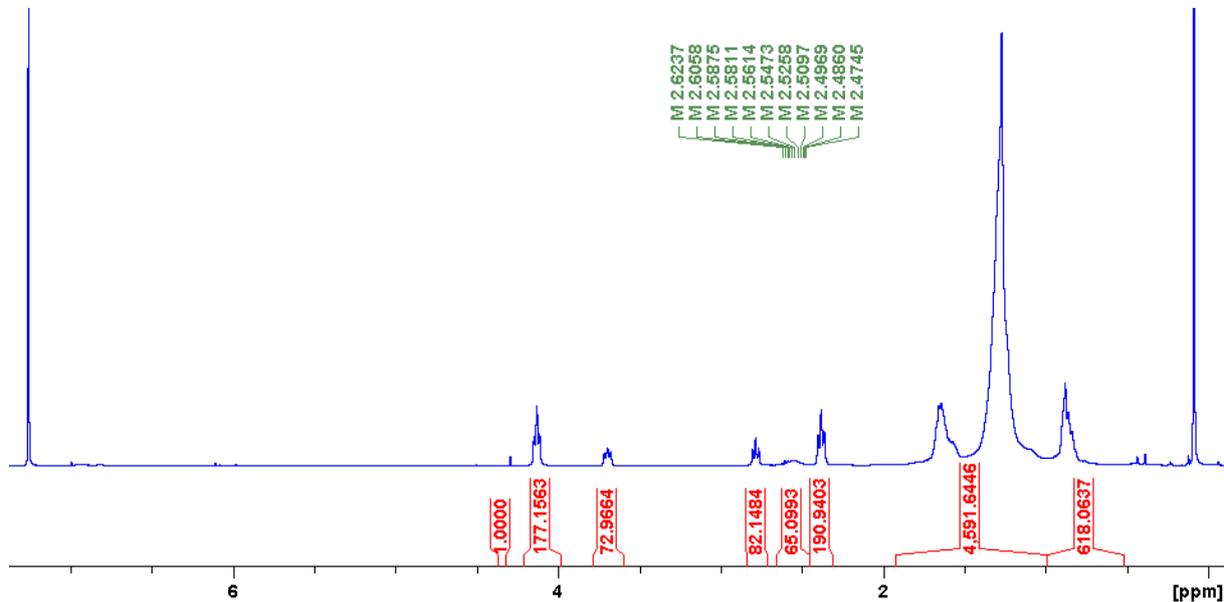


Figure 4-207 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{600}$

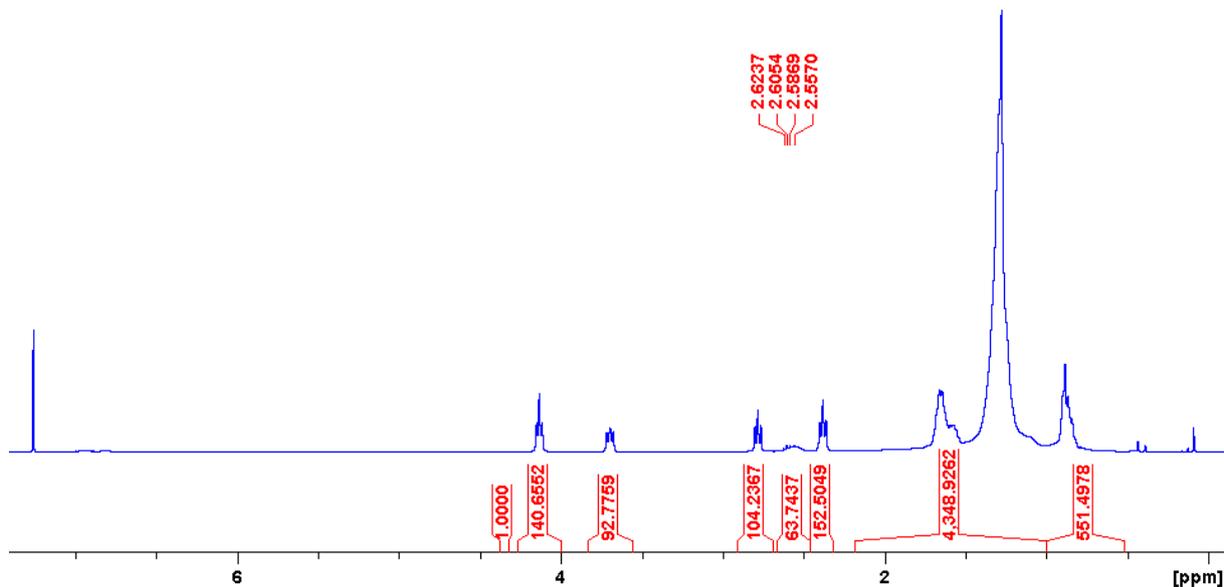


Figure 4-208 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PE}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{1500}$

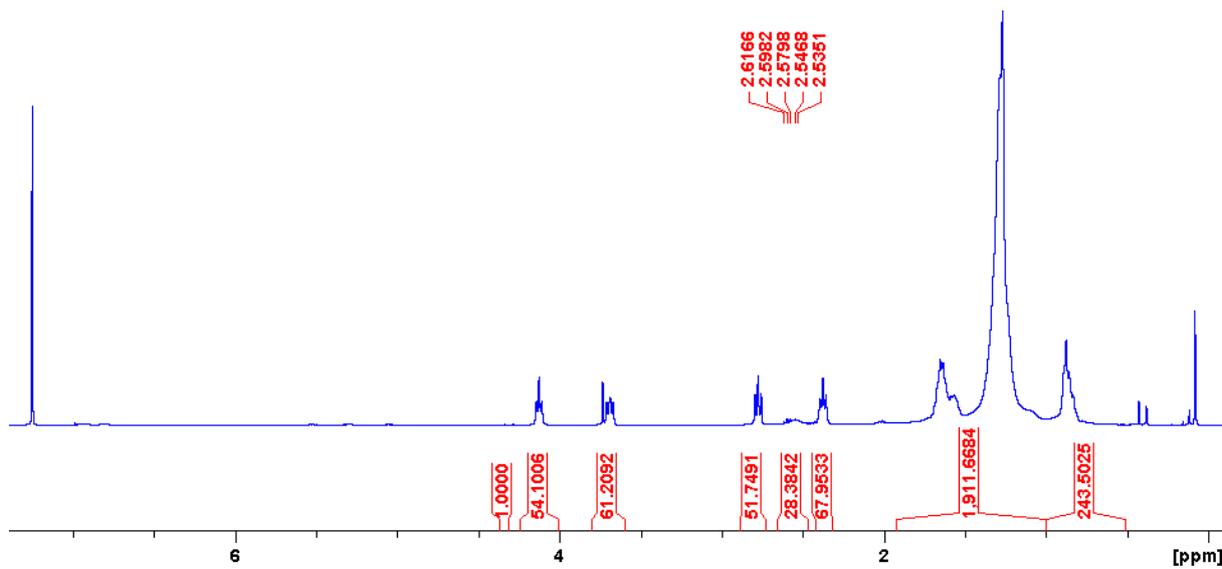


Figure 4-209 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{3000}$

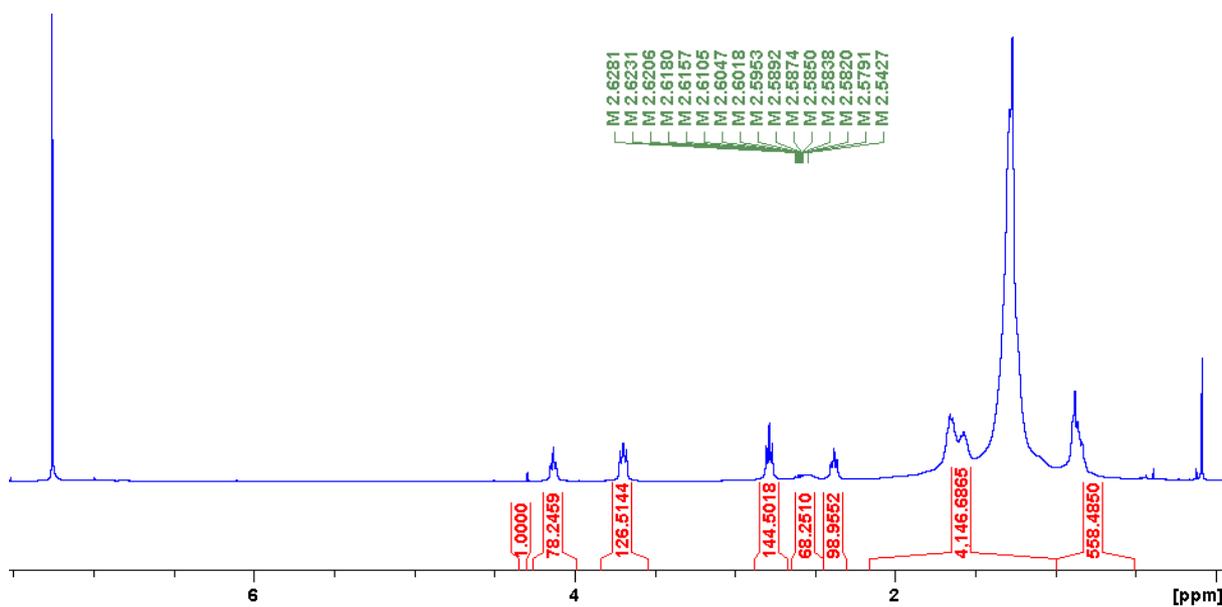


Figure 4-210 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}$

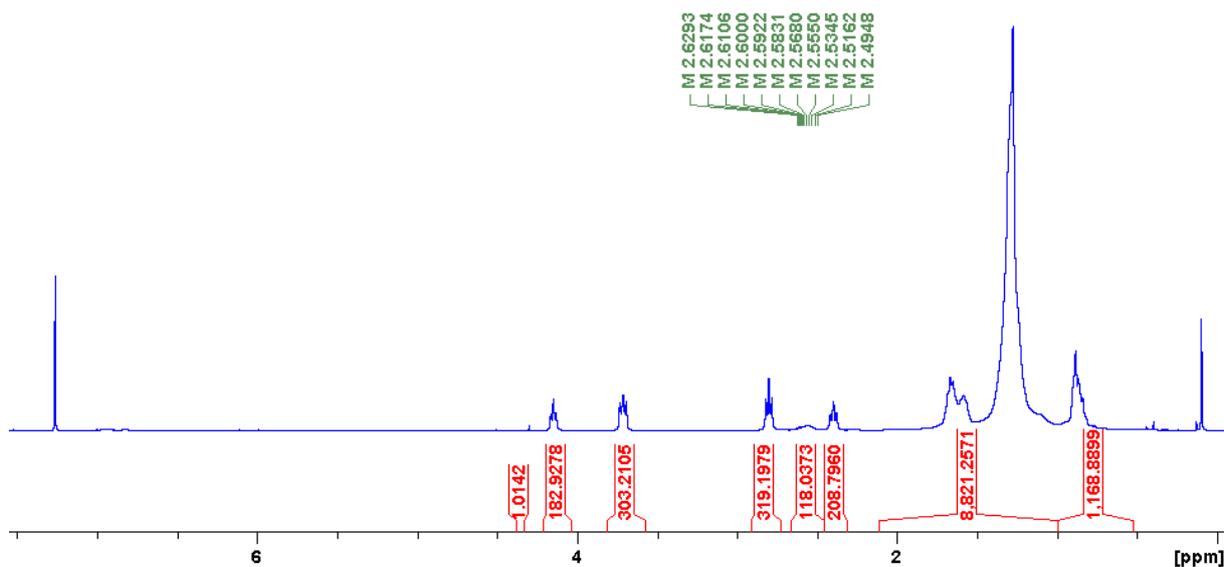


Figure 4-211 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{600}\text{-PU}$

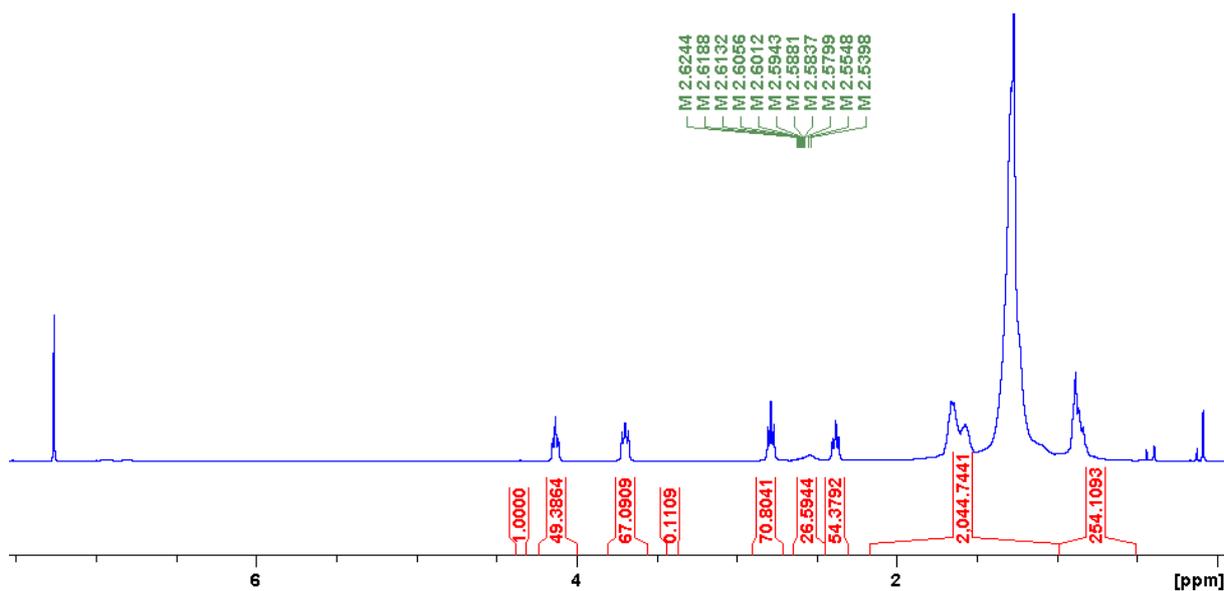


Figure 4-212 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{1500}$

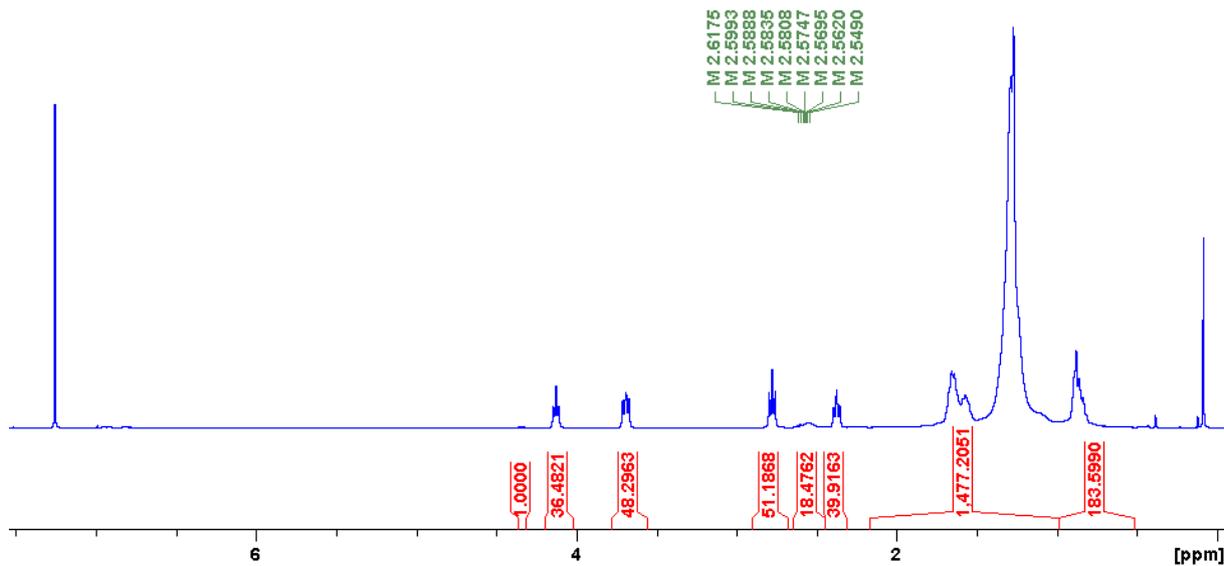


Figure 4-213 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{3000}$

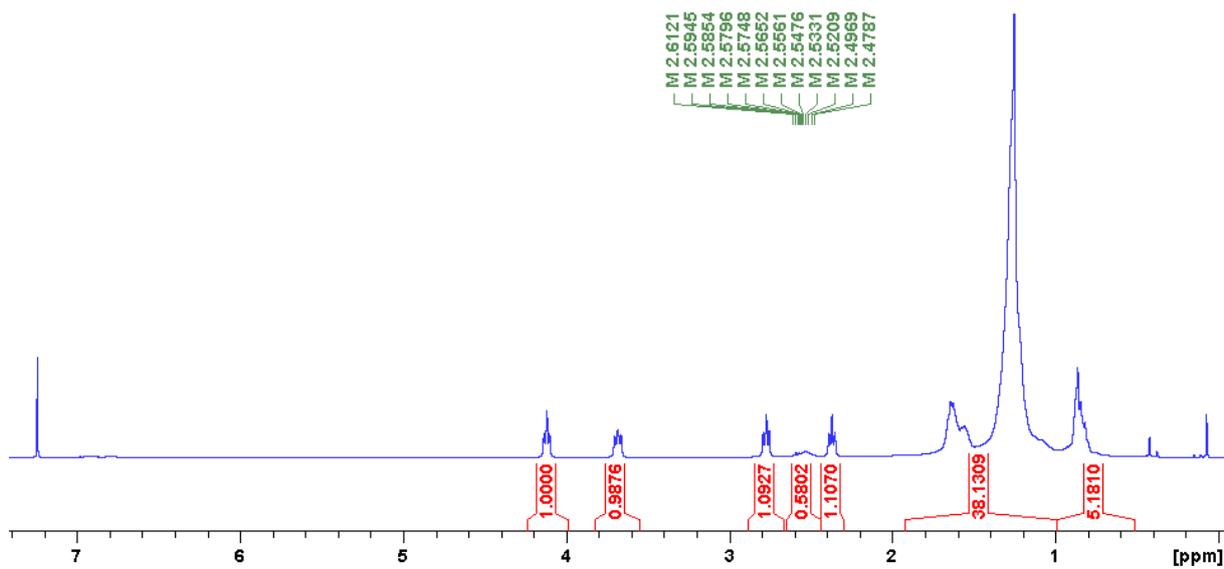


Figure 4-214 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PES}_{77\%}\text{-(CO)-HN-PA-11}_{23\%}$

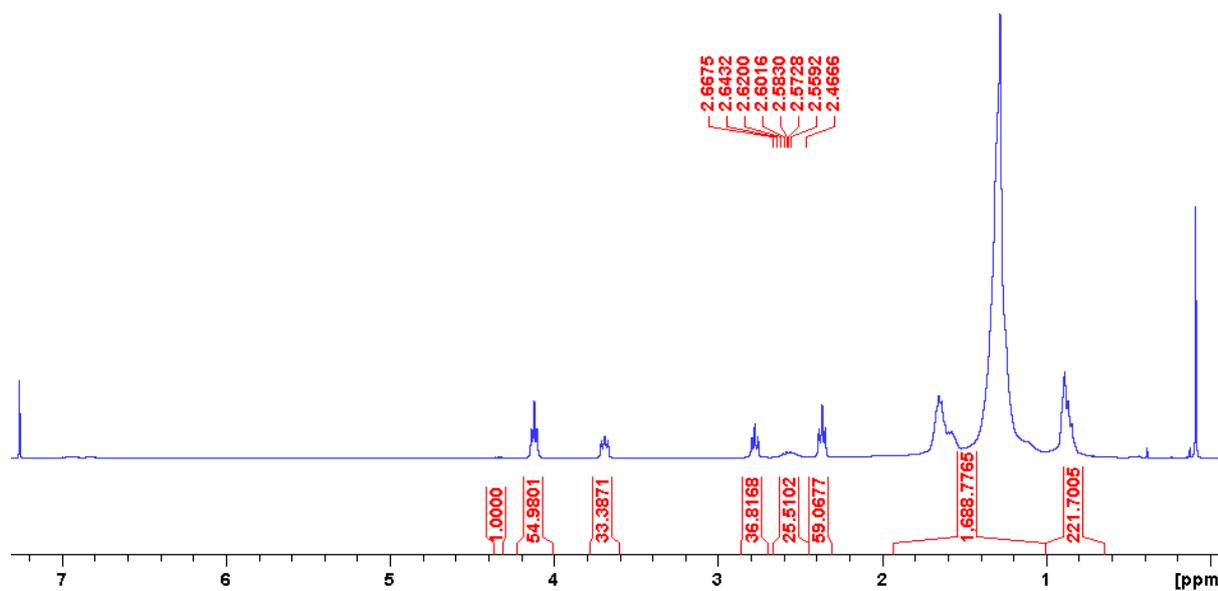


Figure 4-215 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PEs}_{77\%}\text{-O-(CO)-PA-11}_{23\%}$

Annexe 2 : rhéologie

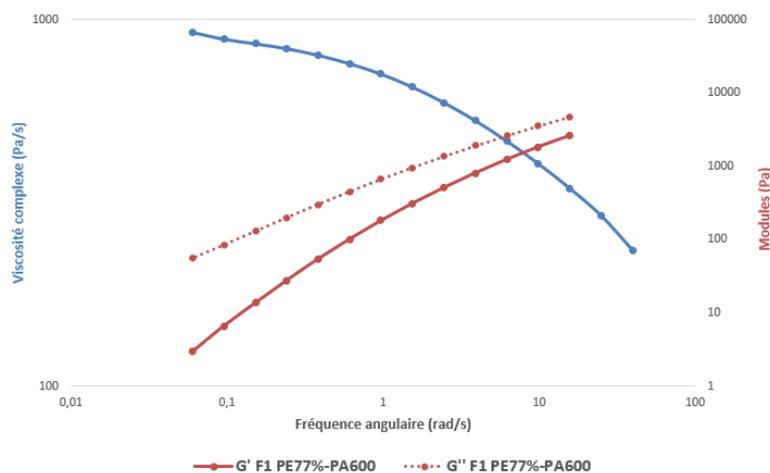


Figure 4-216 : Rhéologie en fréquence du $PE_{77\%}-O-(CO)-PA-11_{600}$

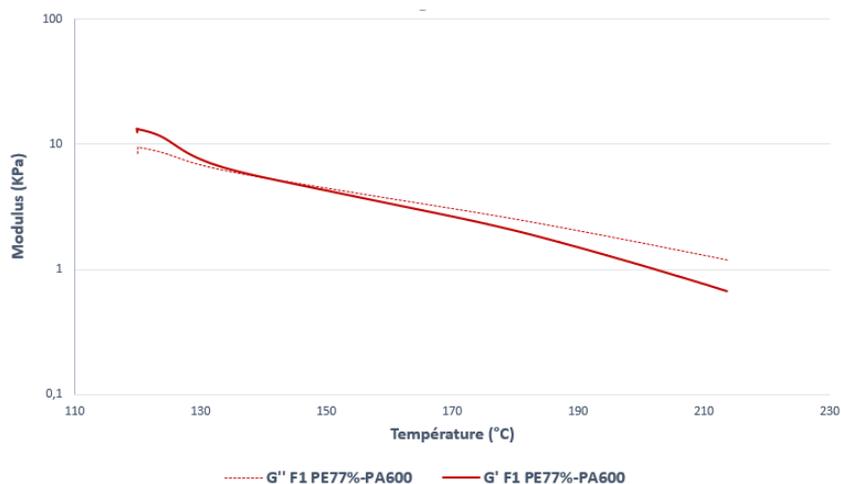


Figure 4-217 : Rhéologie en température du $PE_{77\%}-O-(CO)-PA-11_{600}$

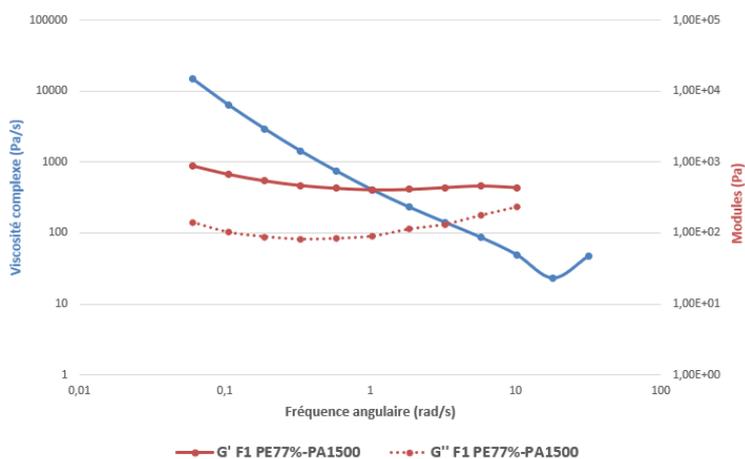


Figure 4-218 : Rhéologie en fréquence du $PE_{77\%}-O-(CO)-PA-11_{500}$

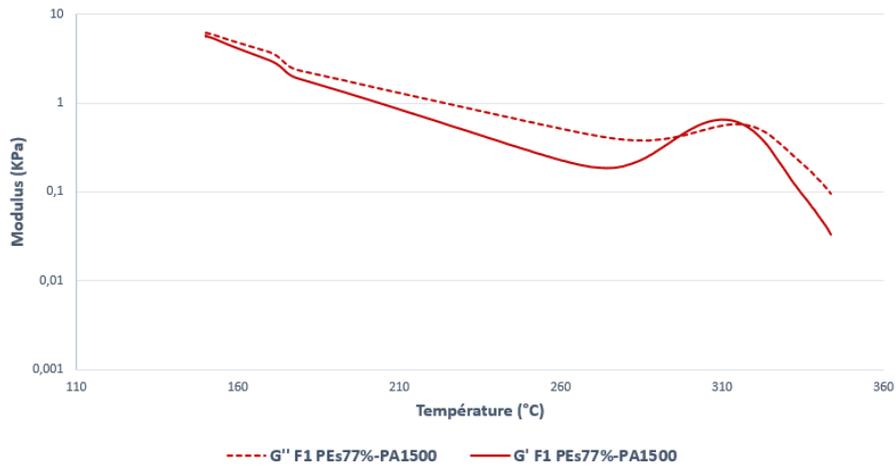


Figure 4-219 : Rhéologie en température du PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₁₅₀₀

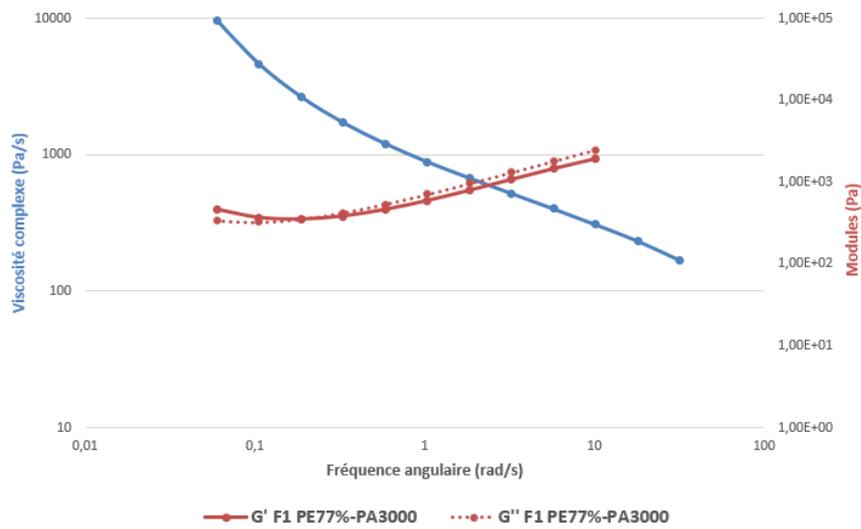


Figure 4-220 : Rhéologie en fréquence du PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀

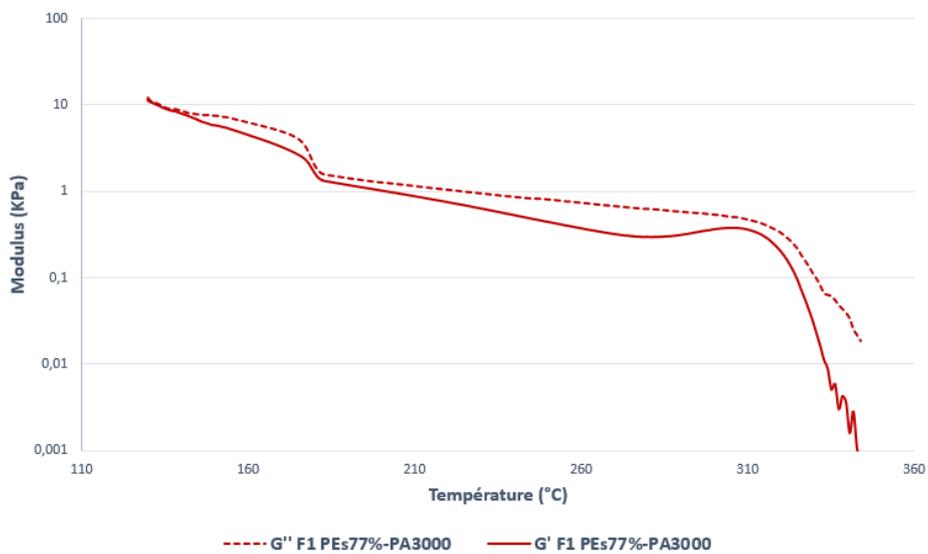


Figure 4-221 : Rhéologie en température du PES_{77%}-O-(CO)-PA-11₃₀₀₀

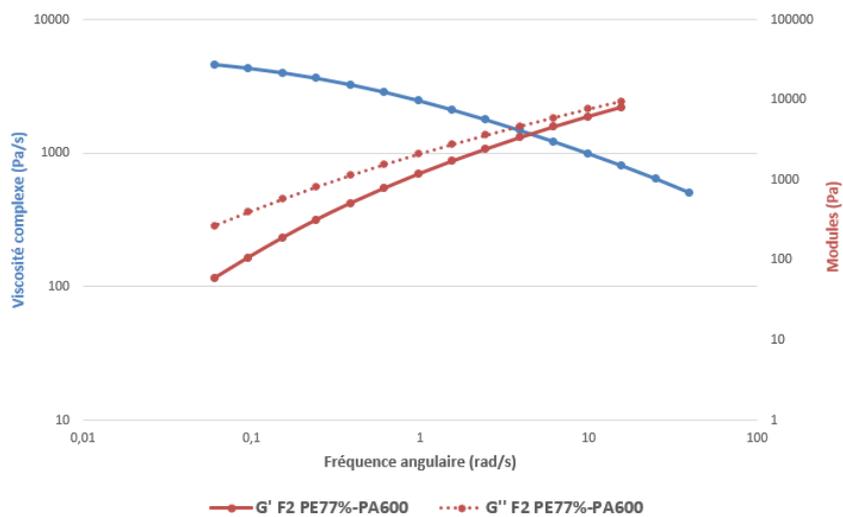


Figure 4-222 : Rhéologie en fréquence du $PE_{77\%}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$

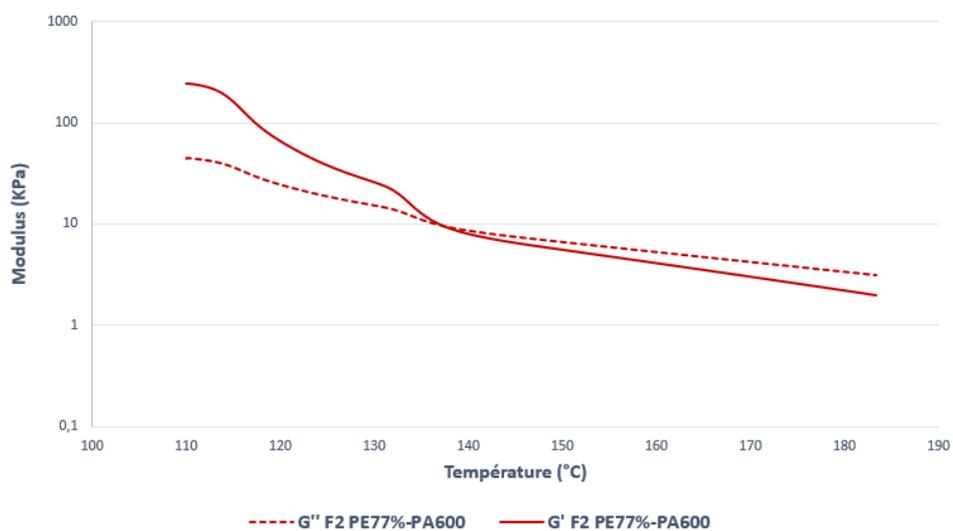


Figure 4-223 : Rhéologie en température du $PE_{77\%}-(CO)-HN-PA-11_{3000}$

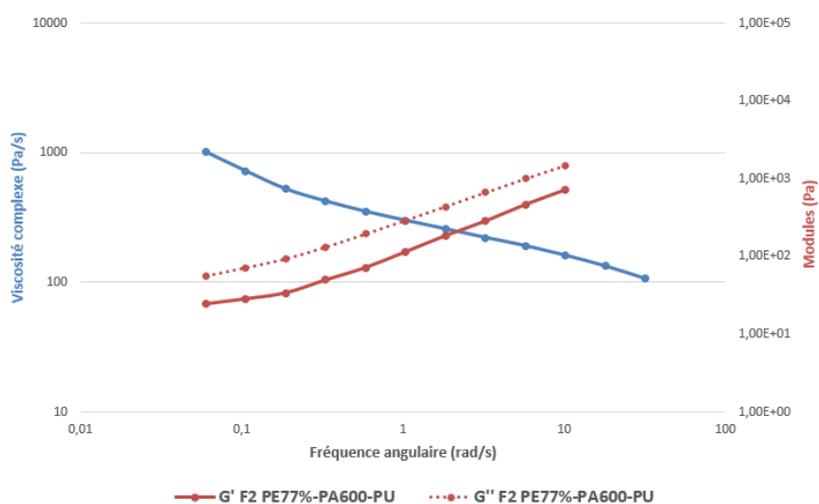


Figure 4-224 : Rhéologie en fréquence du $PE_{77\%}-(CO)-HN-PA-11_{600-PU}$

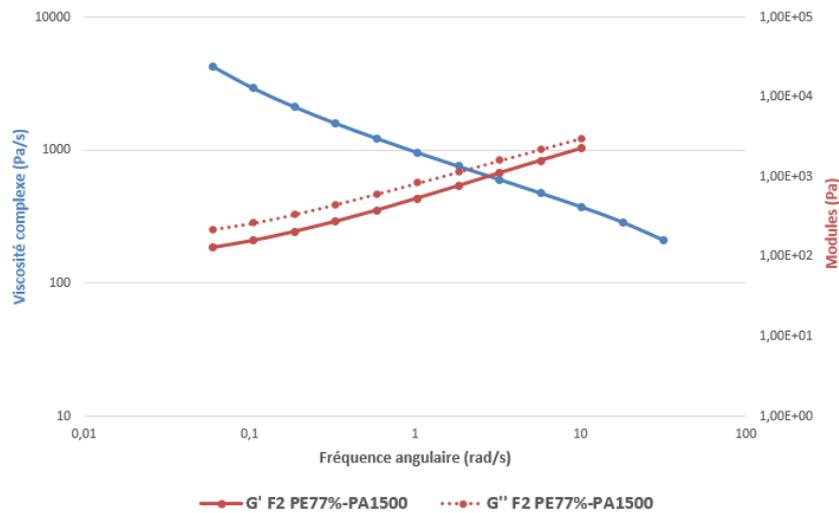


Figure 4-225 : Rhéologie en fréquence du PES_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀

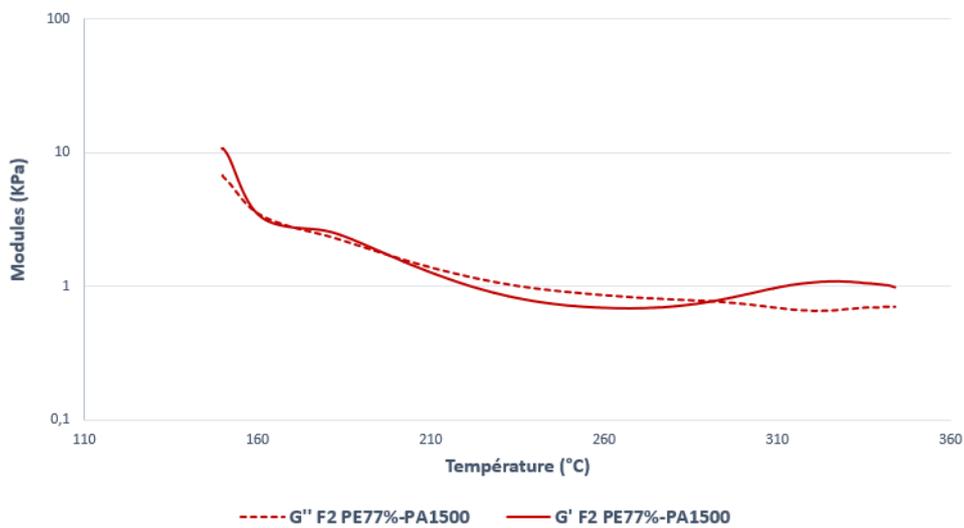


Figure 4-226 : Rhéologie en température du PES_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀

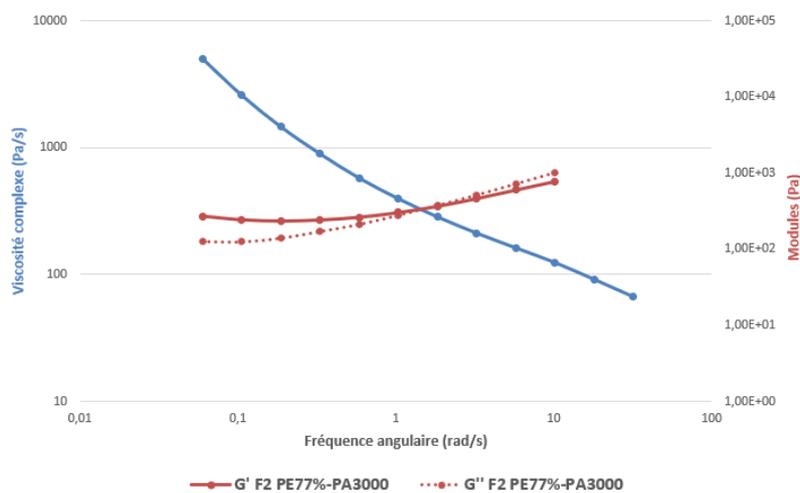


Figure 4-227 : Rhéologie en fréquence du PES_{77%}-(CO)-HN-PA-11₃₀₀₀

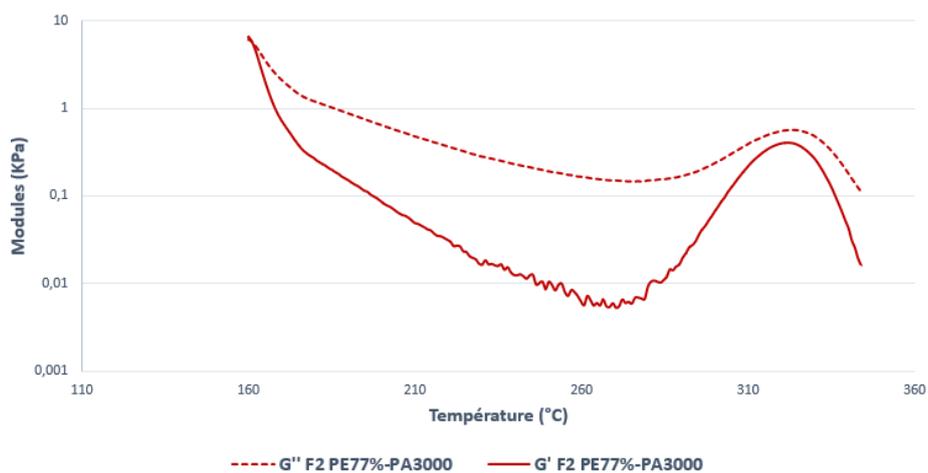


Figure 4-228 : Rhéologie en température du PE_{77%}-(CO)-HN-PA-11₁₅₀₀

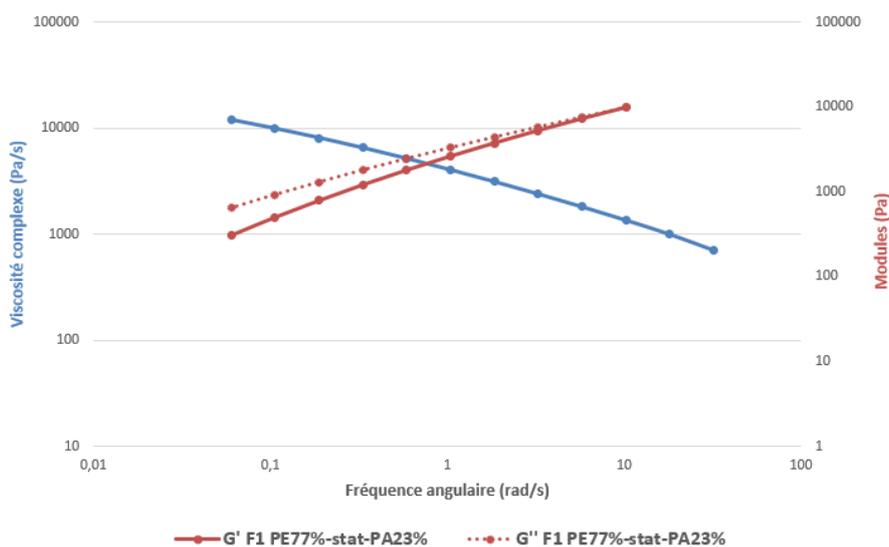


Figure 4-229 : Rhéologie en fréquence du PE_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%}

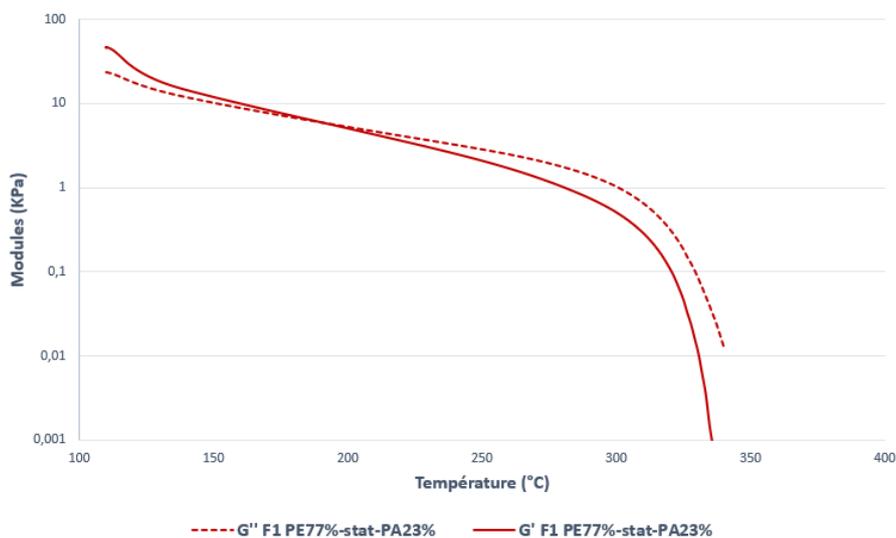


Figure 4-230 : Rhéologie en température du PE_{77%}-O-(CO)-PA-11_{23%}

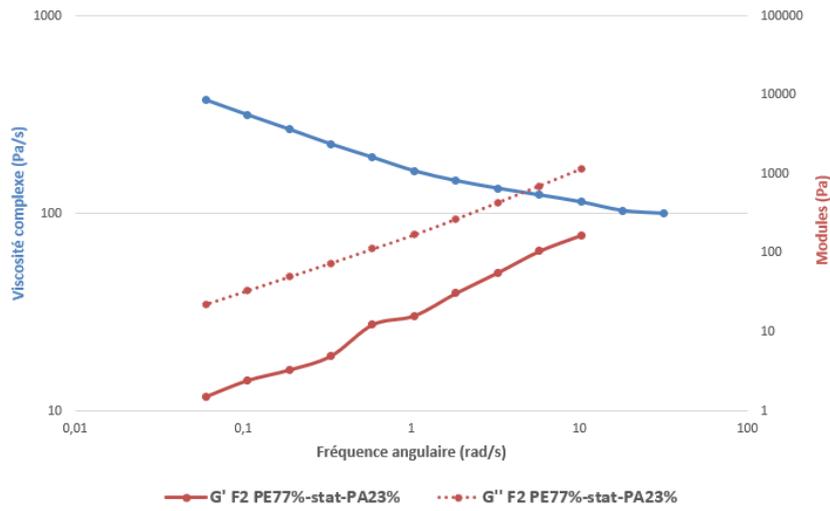


Figure 4-231 : Rhéologie en fréquence du PE_{77%}-(CO)-HN-PA-11_{23%}

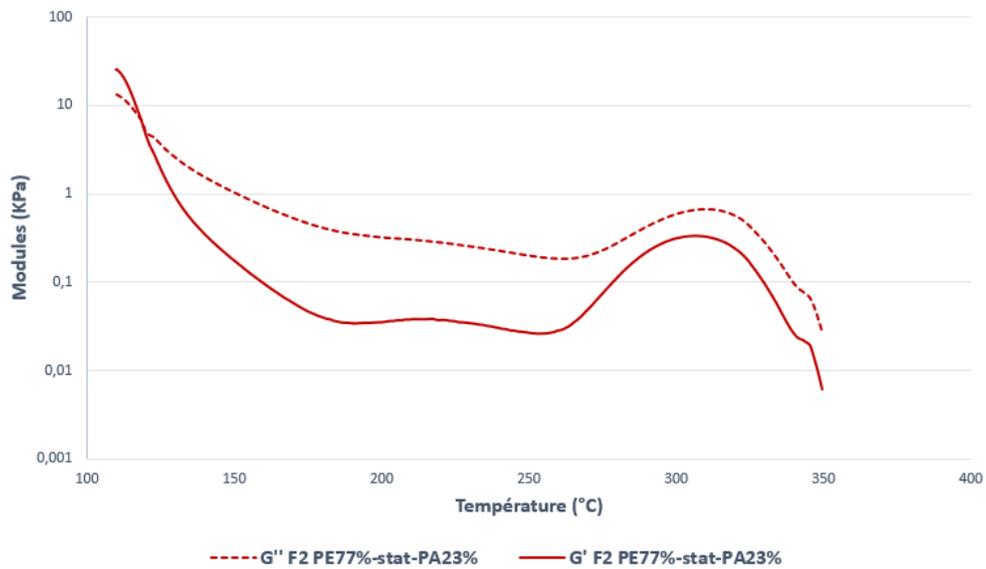


Figure 4-232 : Rhéologie en température du PE_{77%}-(CO)-HN-PA-11_{23%}

***CHAPITRE 5: Synthèse et caractérisation de
copolyamides (COPA) dont le bloc souple est issu
de dimères d'acides gras.***

<i>CHAPITRE 5: Synthèse et caractérisation de copolyamides (COPA) dont le bloc souple est issu de dimères d'acides gras.</i>	275
INTRODUCTION	277
I. Synthèse et caractérisation des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH	278
I.1. Synthèse des COPAs H ₂ N-PAP-NH-CO-PA-11-COOH	278
I.2. Caractérisation des H ₂ N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH	279
I.3. Conclusion sur les H ₂ N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH	290
II. Synthèse et caractérisation des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂	291
II.1. Synthèse des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH ₂	291
II.2. Caractérisations des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH ₂	291
II.3. Conclusion sur les HOOC-PAP-(CO)-HN-PA11-NH ₂	302
III. Conclusions sur les COPA	304
IV. Partie expérimentale	305
V. Références	310

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, l'objectif est d'évaluer les effets de l'utilisation d'un bloc souple de type polyamide en comparaison aux polyéther et polyester. Les blocs souples utilisés, dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2, sont issus de la polyamidification entre le *Pripol*® 1009 diacide et la *Priamine*® 1075 ; le PA-11 de masse molaire variable composant le bloc rigide. Les deux pré-polymères, souple et rigide, diffèrent par leurs caractéristiques thermiques car, par opposition au PA-11 cristallin, les chaînes alkyle pendantes apportées par les dérivés *Pripol*® et *Priamine*® empêchent la cristallisation et confèrent un caractère amorphe au bloc souple. L'affinité prévisible entre les deux blocs, due à leur nature proche, pourrait limiter la cristallisation du copolymère. En l'absence d'un phénomène de cristallisation, les propriétés de la phase rigide peuvent s'en trouver modifiées et de tels copolymères peuvent finalement ne pas posséder de propriétés d'élastomères thermoplastiques. Les chapitres précédents ont montré que les PEsBA présentant un faible taux de cristallinité ne possèdent pas de propriétés mécaniques satisfaisantes en regard des objectifs de l'étude (chap 3) alors que ceux de type SPS et UE (chap 4) qui présentent une morphologie biphasique gouvernée par la cristallisation sont beaucoup plus performants. A notre connaissance, la littérature ne fait pas état de TPE 100% polyamide constituant à la fois les blocs souple et rigide, sujet qui va donc être abordé dans cette dernière partie.

	PAP 2000	PAP 5000	PAP 10000
PA11 600	77%	89%	95%
PA11 1500	23%	11%	5%
PA11 3000		77%	87%
		23%	13%
			77%
			23%

Tableau 5-34: Tableau des synthèses de COPA effectuées

La réaction d'extension de chaînes entre les deux pré-polymères a été réalisée par réaction d'amidification. Les bénéfices de la formation de liens amide en comparaison aux liens ester ont été discutés dans le chapitre III relatif à la synthèse des PEsBA. Dans cette partie, les copolymères ayant une proportion massique en phase souple supérieure ou égale à celle du

Chapitre 5

Pebax® 2533 ont été uniquement synthétisés (Tableau 5-34), dans le but d'obtenir des copolymères à dureté faible (<25D). Cette partie sera divisée en deux. La synthèse et la caractérisation des COPAs, $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH$ et $HOOC-PAP-(CO)-NH-PA-11-NH_2$ sont discutées dans deux parties. A l'instar des PEsBAs, un code couleur a été adopté pour aider le lecteur.

I. Synthèse et caractérisation des $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH$

Les COPA, $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH$ issus de pré-polymères souples PAP à extrémités de chaîne amine ($H_2N-PAP-NH_2$) et des pré-polymères rigides PA-11 à terminaison acide ($HOOC-PA-11-COOH$) ont été synthétisés comme dans le cas des *Pebax* où des blocs rigides diacide sont également utilisés.

I.1. Synthèse des COPAs $H_2N-PAP-NH-CO-PA-11-COOH$

Le schéma de synthèse est indiqué Figure 5-233. A des fins de comparaison avec la famille des PEsBAs, $HOOC-PEs-(CO)-NH-PA11-NH_2$, décrite dans le chapitre 3, et pour être dans une optique d'une chimie plus verte, la réaction de polyamidification a été réalisée sans catalyse. Rappelons que la synthèse des deux pré-polymères ne nécessitent également pas de catalyse. C'est un point important pour certaines applications d'éviter toutes traces de catalyseur. Les catalyseurs habituellement employés contiennent du phosphore^{1,2}, le plus communément utilisé est l'acide phosphorique (H_3PO_4).

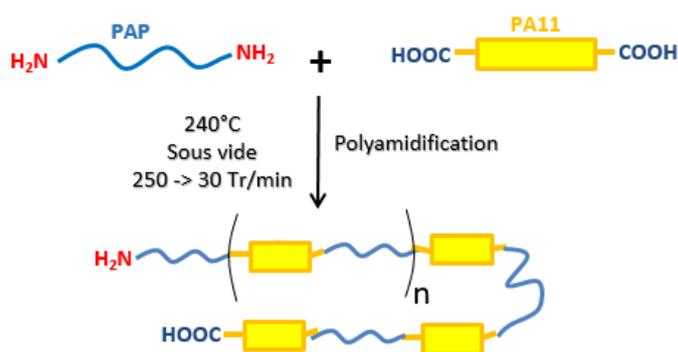


Figure 5-233 : Schéma de synthèse des $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH$

La réaction de polycondensation a été réalisée à $250^\circ C$, à la stœchiométrie des fonctions réactives. A cette température, le PA-11 rigide employé, quelle que soit sa taille est à l'état fondu. La polymérisation est suivie par mesure du couple qui augmente avec l'accroissement

de la viscosité. A l'instar des PEsBA, la réaction n'est pas arrêtée à une valeur de couple donné, le but étant d'obtenir les masses molaires les plus élevées possibles sans catalyseur ; la vitesse d'agitation est ajustée en conséquence, notamment pour éviter l'effet Weissenberg.⁵ Des copolymères COPAs présentant des propriétés thermomécaniques très variables sont ainsi obtenus. A noter que le temps moyen de réaction est plus long (90 min) que pour celui des PEsBAs (60 min). Dans l'objectif de corrélérer structure et propriétés, les polymères COPAs ont été caractérisés par RMN, SEC, DSC, rhéologie, WAXS, DMA et dynamométrie.

I.2. Caractérisation des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

I.2.1. Caractérisation par RMN

Les COPAs synthétisés ne sont pas solubles dans les solvants THF, DMF ou HFIP. Afin de les solubiliser dans CDCl₃, ces derniers sont modifiés chimiquement par réaction avec l'anhydride trifluoroacétique comme vu précédemment. Un spectre RMN type du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₃₀₀₀ est indiqué Figure 5-234 à titre d'exemple, et tous les autres spectres sont rapportés en annexe. Sur ce spectre, il est possible d'identifier les protons en α , des groupements amide à 2,8 ppm (en vert) et 3,7 ppm (en bleu clair), des bouts de chaîne amine à 3,4 ppm (en bleu foncé) et des bouts de chaîne acide à 2,6 ppm (en noir). Il est impossible de discerner les fonctions amide du bloc rigide de celles du bloc souple et donc d'évaluer le pourcentage molaire de chaque phase. *Via* les rapports d'intégration des différents signaux, la valeur de M_n des copolymères a pu être estimée ainsi que la nature et le taux des extrémités de chaîne. Les données sont rassemblées dans le Tableau 5-35.

Les valeurs des masses molaires sont relativement faibles quels que soient les blocs mis en jeu. Cela peut en partie être dû à une viscosité trop élevée dans le milieu, comme cela a déjà été discuté pour les copolymères précédents. En effet, le procédé utilisé ne permet pas de limiter l'effet Weissenberg, frein à l'extension de chaîne comme expliqué précédemment.

A l'instar de la famille 1 des PEsBA, les fonctions acide sont majoritaires en fin de réaction. Cela peut provenir d'un écart à la stœchiométrie dû à une erreur systématique de pesée et/ou à la présence de trimères dans la gamme *Pripol*®. Le nombre d'unités de répétition (bloc souple + bloc rigide) baisse drastiquement dès lors que les blocs les plus longs sont utilisés.

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^b
PAP ₂₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	29300	0,031	0,037	11,3
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	26000	0,062	0,011	4,6
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	25500	0,053	0,025	2,7
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	21500	0,063	0,029	3,9
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	23000	0,078	0,009	2,6
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	16400	0,143	0,021	0,9
PEBA PA-11	22000	0,032	0,059	8,5
Pebax 2533	35000	0,029	0,028	13,5

^aCalculé par RMN, ^bnombre d'unités de répétition

Tableau 5-35: Résultats RMN des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

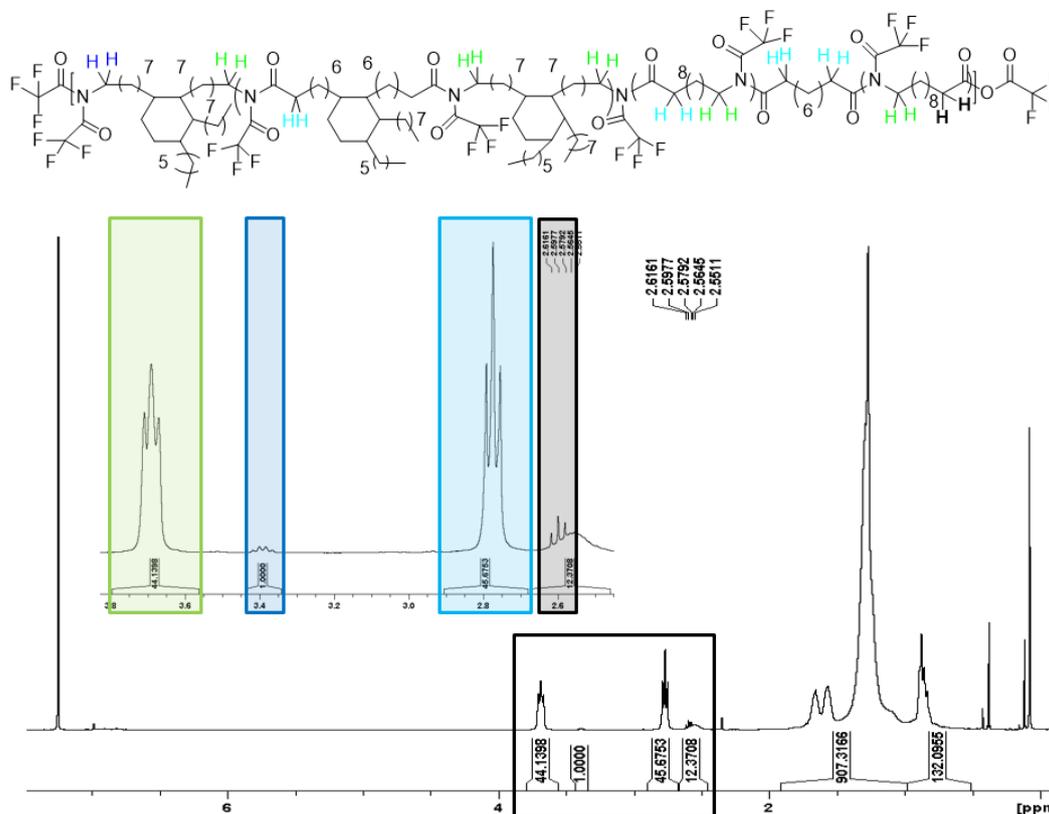


Figure 5-234 : RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1, v/v) du H₂N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH 10000-3000

1.2.2. Etude thermique et cristallisation

Tous les copolymères ont été analysés en DSC, sans traitement, suite à leur synthèse. La Figure 5-235 présente les thermogrammes correspondant au 2^{ème} cycle de chauffe et la Figure 5-236, ceux de refroidissement. Les valeurs de T_g , T_c , T_f , et leurs enthalpies associées sont rassemblées dans le Tableau 5-36.

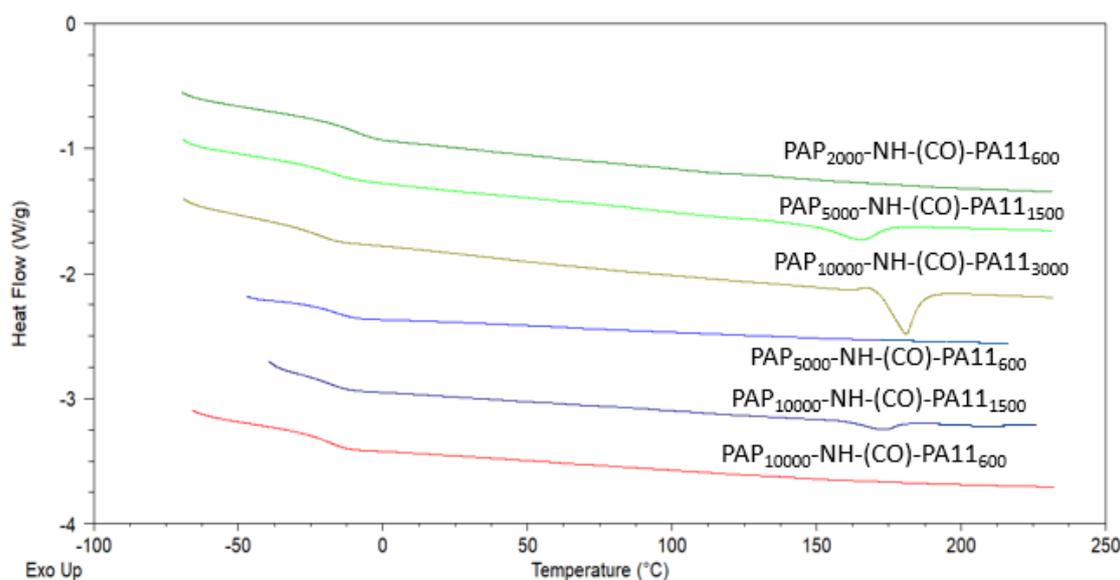


Figure 5-235: Thermogrammes (2^{ème} chauffe à 20°C/min) des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

Hormis pour le PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ dont la température de fusion est de 110 °C (proche des 117°C du pré-polymère HOOC-PA-11-COOH de 600 g/mol), les copolymères utilisant le bloc rigide de 600 g/mol sont amorphes. Dans les autres cas, la température de fusion des copolymères est dépendante du bloc utilisé, elle est proche de 170 °C pour les copolymères dont le bloc rigide est de 1500 g/mol (PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀), et atteint 181 °C pour le copolymère PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₃₀₀₀, approchant la valeur de T_f d'un PA-11 (192 °C). En revanche et de façon surprenante, dans le cas des copolymères PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ et PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀, les températures de fusion, respectivement de 169°C et 172°C, sont plus élevées que celle du précurseur PA-11 de départ (161 °C). A l'instar des PEsBA F2, les blocs rigides possèdent des fonctions amides en plus grâce à la réaction d'extension de chaîne. Ceci peut permettre d'avoir des lamelles cristallines plus épaisses. A noter qu'une seule température de fusion est détectée contrairement aux pré-polymères HOOC-PA-11-COOH étudiés chapitre 2.

Globalement et de façon logique, le taux de cristallinité (évalué par la mesure de l'enthalpie de fusion), les températures de cristallisation et l'enthalpie associée, de ces copolymères augmente

Chapitre 5

avec le % massique de PA-11. L'augmentation de la taille des deux blocs induit de façon nette un phénomène de ségrégation et fait apparaître une phase cristalline.

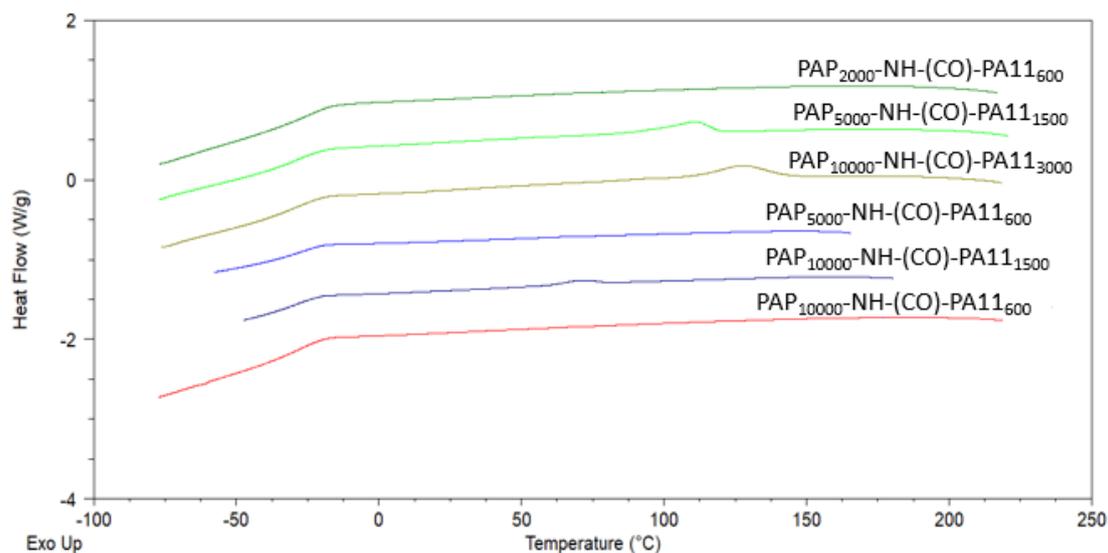


Figure 5-236: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c ΦR/P ^a (%)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PAP ₂₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	10	65	0,1	2/0	110	0,9
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	-16	/	/	0/0	/	/
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	-17	/	/	0/0	/	/
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	-16	110	8	13/3	172	6
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	-17	100	6,5	19/2	169	4,6
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₃₀₀₀	-20	126	8,5	20/5	181	9,2
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(ΦR)^bTaux de ségrégation de la phase souple

Tableau 5-36: Résultats des analyses DSC des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

La phase amorphe ne présente qu'une seule valeur de T_g qui varie assez fortement selon la taille des blocs PAP (de -20°C à 10°C) ; pour rappel, la T_g des blocs PAP est de -40 , -25 et -23°C pour les blocs de taille 2000, 5000 et 10000 g/mol, respectivement. Cette unique valeur de T_g laisse supposer d'une bonne affinité entre les phases amorphes des deux blocs. La morphologie de ces copolymères cristallins devrait donc être bi-phasique, à l'exception des copolymères PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀, et PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ qui sont totalement amorphes.

Ces résultats sont en accord avec la théorie sur la ségrégation de phase des polymères⁶. En effet, le paramètre N du facteur χ_N croît lorsque la taille des pré-polymères employés augmente. L'affinité entre les deux phases diminue, entraînant une diminution de la température de transition vitreuse. Ainsi la T_g du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₃₀₀₀ (-20°C) se rapproche de celle de l'homopolymère H₂N-PAP-NH₂ (-23°C).

L'analyse WAXS, Figure 5-237, conforte l'analyse DSC ; une cristallinité plus importante est observée lorsque le copolymère possède un pourcentage massique en PA-11 plus élevé. De même, la cristallinité des copolymères PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (F1 PAP10000-b-PA600) et PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (F1 PAP5000-b-PA600), est quasi nulle. A noter que tous les copolymères possèdent le même mode de cristallisation i.e. α triclinique (pics à 7,5, 20 et 24 °), comme la première famille de PEsBA, utilisant les mêmes pré-polymères rigides.

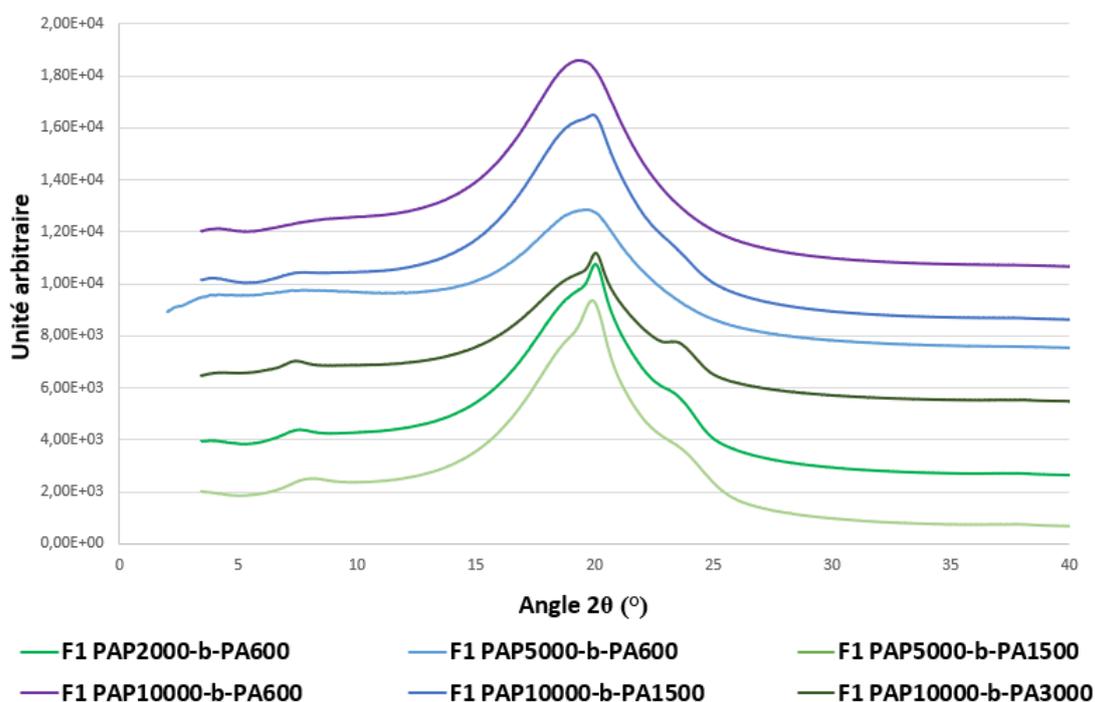


Figure 5-237 : Intégrations azimuthales obtenues en WAXS des COPA H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

I.2.3. Rhéologie des $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH$

Les analyses rhéologiques ont été réalisées comme décrit précédemment. Les viscosités complexes à l'état fondu des copolymères sont rassemblées Figure 5-238.

Tous les copolymères sont liquides à 220°C. En effet, les faibles valeurs de viscosité proche de 0,1 KPa à haute fréquence en attestent. Les copolymères $PAP_{5000}-NH-(CO)-PA-11_{1500}$ et $PAP_{10000}-NH-(CO)-PA-11_{3000}$ possédant des températures de fusion assez hautes (aux alentours de 180°C), il est possible que les chaînes ne soient pas totalement désenchevêtrées car leur viscosité augmente lorsque la fréquence angulaire baisse. Il est également possible que ces derniers présentent un taux de chaînes ramifiées plus élevés comme déjà discuté dans les chapitres précédents.

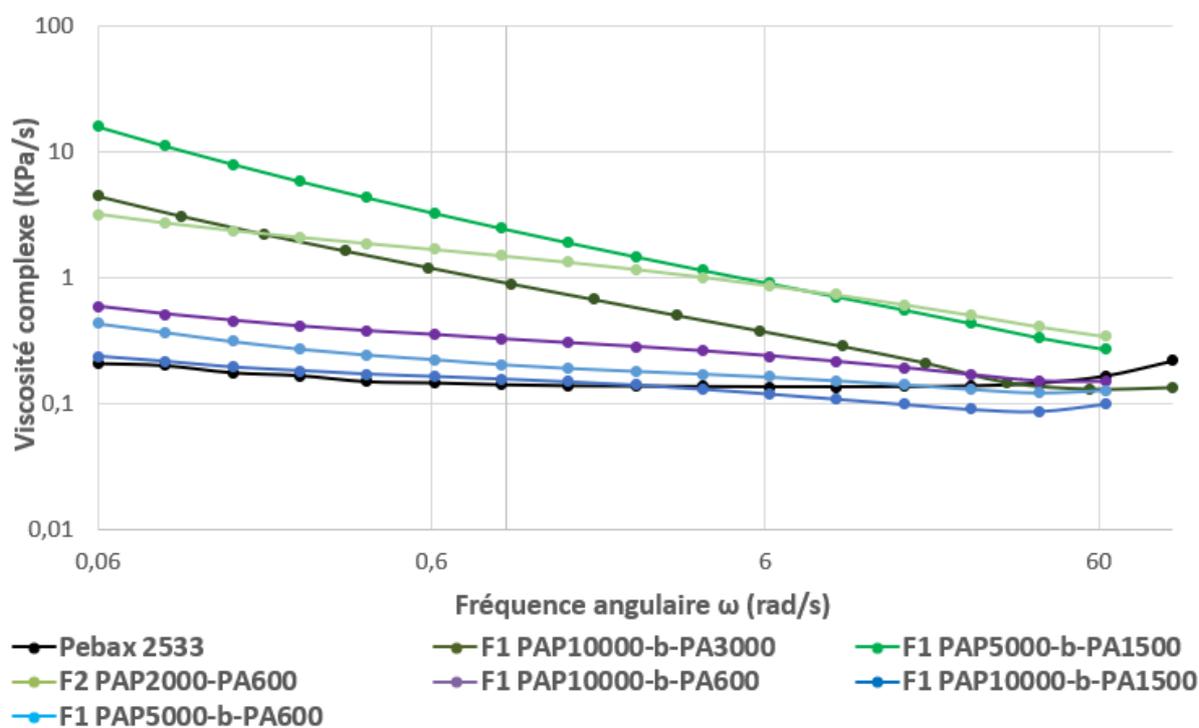


Figure 5-238: Viscosités complexes à 220°C en fonction de la fréquence en rhéologie plan-plan des $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH$

Le comportement général des COPAs s'avère différent de celui des PEsBA 1 et 2. Ce résultat peut être relié aux plus faibles valeurs de dispersités des pré-polymères $H_2N-PAP-NH_2$ ($1,7 < D < 2,5$) en comparaison à celles des HO-PEs-OH ($1,6 < D < 2,8$), (voir chapitre II) en raison de la moindre proportion de trimères dans ces pré-polymères. L'évolution de la viscosité complexe de ces copolymères se rapproche ainsi de celle des *Pebax*®^{7,8}, pour lesquels celle-ci

est quasiment invariante pour toutes les valeurs de fréquence conférant un comportement de fluide newtonien à ces matériaux.

1.2.4. Analyses DMA des H_2N -PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

Les analyses DMA ont été réalisées selon le même protocole expérimental que décrit précédemment. A noter que le copolymère PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₃₀₀₀, n'a pu être testé en raison de son caractère mou, due aux trop faibles masses molaires.

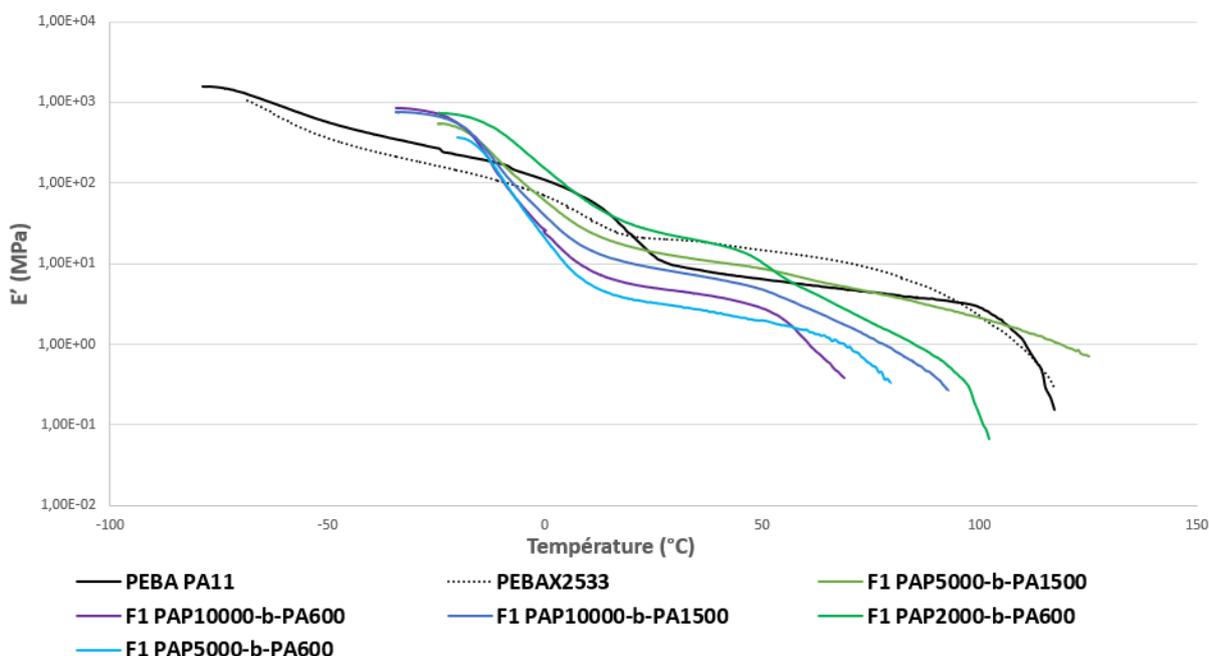


Figure 5-239: Modules d'élasticité E' des H_2N -PAP-NH-(CO)-PA11-COOH obtenus par DMA et comparaison avec les références PEBA (en noir)

Les modules d'élasticité en fonction de la température sont rassemblés Figure 5-239. En accord avec les valeurs de T_g observées en DSC, une chute du module élastique est constatée au passage de cette transition. Cette chute est plus ou moins importante selon la rigidité du polymère. De façon logique, le module élastique au plateau caoutchoutique est globalement plus élevé lorsque la proportion en phase rigide PA-11 est plus importante (Tableau 5-37). Pour les copolymères de proportion 77 % en phase souple et 23 % en phase rigide, le module élastique est plus faible lorsque la taille des blocs augmente. En effet, le module élastique du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (en vert clair) est plus élevé que le PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ (en vert). En revanche, c'est l'inverse pour les copolymères de proportion d'environ 88 % en phase souple et 12 % en phase rigide, le module du copolymère PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ est bien plus faible que le PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀. Cela provient du fait que le PAP₅₀₀₀-

Chapitre 5

NH-(CO)-PA-11₆₀₀ est amorphe. A noter que la proportion en phase rigide dans le PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ est tout de même légèrement supérieure (13 %) à celle du PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (11 %).

En accord avec des masses molaires faibles, et des faibles cristallinités, les modules élastiques atteignent des valeurs basses (< 1 MPa), correspondant à un glissement des chaînes, à faibles températures.

Les courbes de $\tan \delta$ (Figure 5-240) font apparaître un épaulement au niveau de la transition α suggérant la présence de deux températures de transition vitreuses, que la DSC n'avait pas permis de détecter. Il est possible qu'il y ait finalement une ségrégation des phases amorphes PAP et PA-11. Il est intéressant de remarquer que le phénomène est plus intense pour les copolymères dont les blocs souples et/ou rigides sont plus grands, à proportion égale. En effet l'épaulement du facteur de perte du copolymère PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ (en vert foncé) est plus important que celui du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (en vert clair) et c'est également le cas pour le copolymère PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀ (en bleu foncé) par rapport au copolymère PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ (en bleu clair). Ce résultat est en accord avec la théorie de ségrégation des polymères. En effet, comme déjà évoqué, l'augmentation du facteur χ_N par le biais du N (degré de polymérisation du copolymère) permet d'avoir une meilleure ségrégation de phase. Néanmoins, une analyse par AFM et TEM aurait pu nous permettre de mieux appréhender la morphologie de ces copolymères, afin de valider cette hypothèse.

De manière prévisible, ces COPAs sont plus dynamiques lorsque la proportion en phase rigide augmente. Une évolution en accord avec les modules élastiques des facteurs de perte des copolymères est observée. En effet, pour les copolymères en vert sur la figure, de proportions 77 % en phase souple et 23 % en phase rigide, le facteur de perte diminue lorsque la taille des blocs est plus petite. Le facteur de perte du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ est bien plus faible que celui du PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀. *A contrario*, le facteur de perte augmente lorsque la taille des blocs diminue pour les copolymères (en bleu sur la figure) de proportions 85 % en phase souple et 15 % en phase rigide. Là encore, le copolymère PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ pâtit du fait qu'il soit non cristallin. De plus il contient légèrement moins de phase rigide (2 % en moins du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀). Finalement, les valeurs de $\tan \delta$ obtenues sont très éloignées de la cible en raison d'une trop faible cristallinité de ces copolymères.

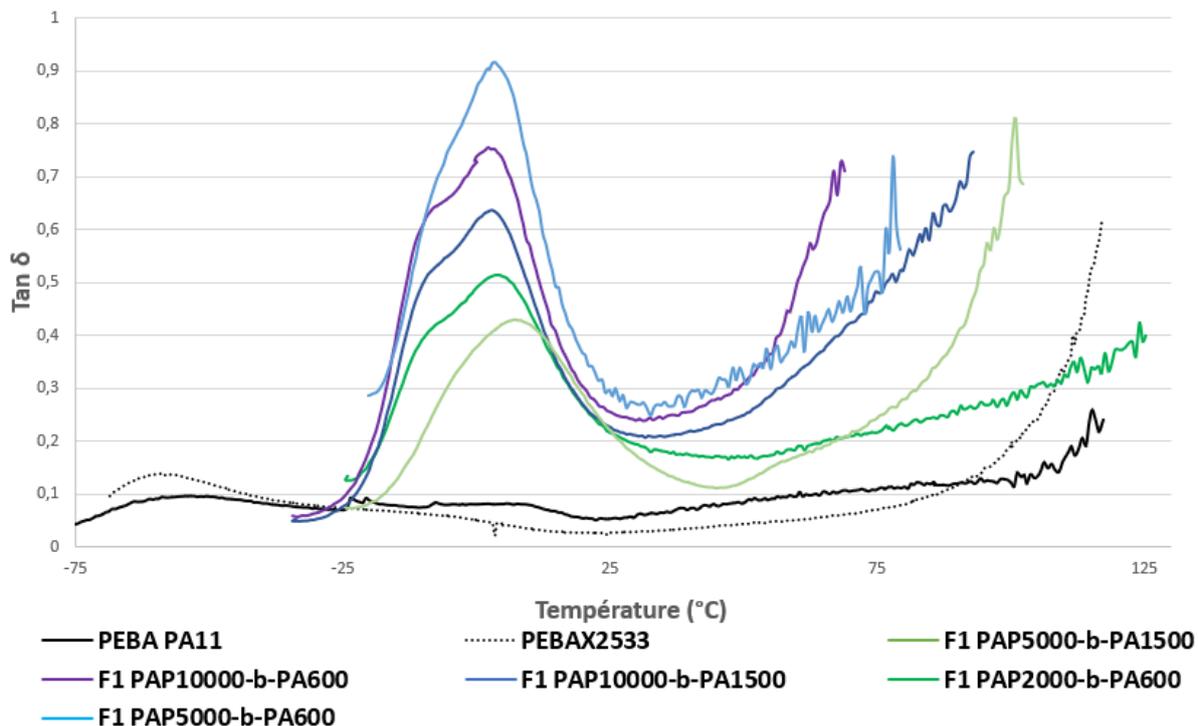


Figure 5-240: Tan δ obtenus par DMA des H_2N -PAP-NH-(CO)-PA11-COOH et comparaison avec les références PEBA (en noir)

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
PAP ₂₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	26	0,22	0,11
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	3,3	0,27	0,25
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₆₀₀	4,9	0,23	0,25
PAP ₅₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	14	0,22	0,17
PAP ₁₀₀₀₀ -NH-(CO)-PA-11 ₁₅₀₀	9,0	0,22	0,20
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 5-37 : Récapitulatif résultats DMA des copolymères COPA 1

La littérature fait état de peu de cas comparables à ces COPAs. Néanmoins, les résultats obtenus sont assez proches de ceux de C. B. Ferrer *et al.*^{9,10}. Les auteurs utilisent aussi le *Pripol* 1009 dans le but de réaliser des TPU et observent les mêmes évolutions de module élastique et de tan

Chapitre 5

δ en fonction des taux des différentes phases souple et rigide. L'évolution des valeurs de E' et du facteur de perte sont comparables également lorsque le polymère ne cristallise pas.

1.2.5. Tests contrainte-déformation des H_2N -PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

Les essais en traction ont été réalisés sur au moins trois éprouvettes normalisées (H3) pour chaque copolymère suite à leur mise en forme sous presse. Les éprouvettes sont séchées sous vide pendant 18 h à 70 °C avant de réaliser ces tests. La courbe moyenne est conservée pour comparaison.

Les courbes contrainte-déformation sont représentées Figure 5-241. De façon logique, la contrainte augmente avec le taux de phase rigide, tout comme le module d'Young (Tableau 5-38). A noter la déformation assez importante du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀, phénomène qui peut s'expliquer par une masse molaire supérieure à celles des autres copolymères. De façon générale, l'allongement à la rupture augmente avec le taux croissant de phase souple.

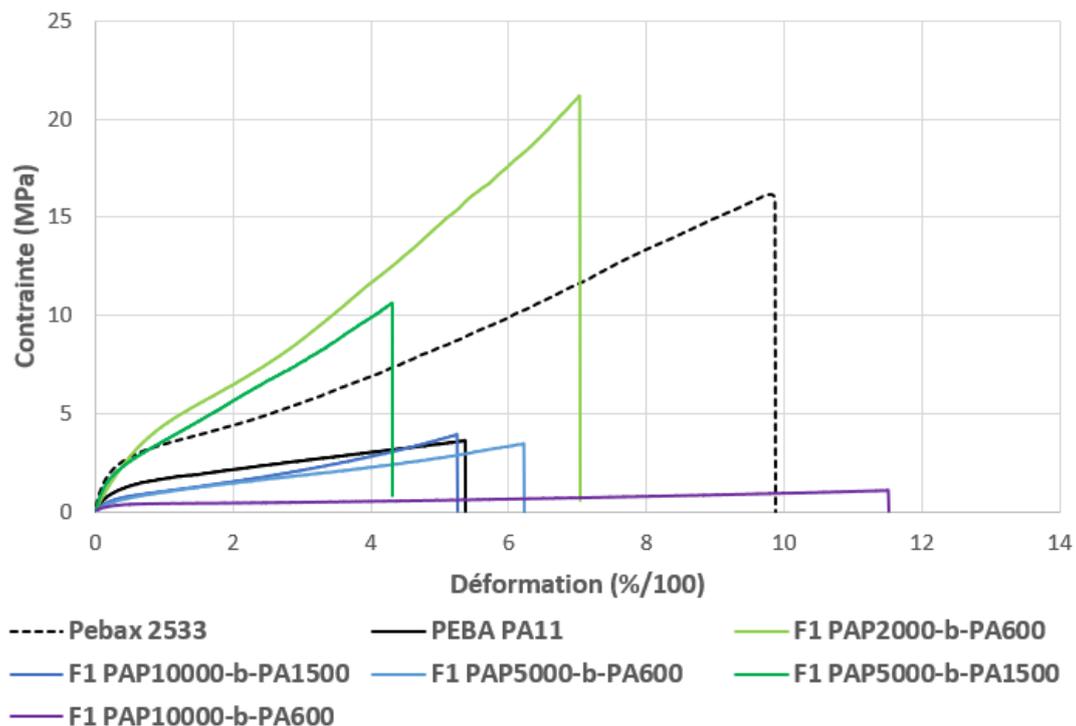


Figure 5-241: Tests en traction (50mm/min) des H_2N -PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

En accord avec les résultats de DMA, des contraintes et déformations à la rupture, supérieures sont obtenues lorsque la taille des blocs est plus petite pour les copolymères de proportion 77 % en phase souple et 23 % en phase rigide. Inversement pour les copolymères de proportion 85

% en phase souple et 15 % en phase rigide. En effet la contrainte et la déformation, à la rupture, du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ sont plus importants que pour le PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀, contrairement au PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ dont la contrainte à la rupture et le module d'Young sont inférieurs à ceux du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀.

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀	7,3	21,1	700
PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀	2,4	3,4	620
PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀	1,5	1,1	1150
PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀	13,2	10,5	430
PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀	3,5	4,0	520
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 5-38 : Résultats contrainte-déformation des COPA 1

Les polyamides sont largement utilisés comme films pour le packaging en raison de leur comportement filmogène et de leurs propriétés barrière.¹¹. Dans le cas présent, la partie souple même sans ségrégation apporte une certaine extensibilité au PA-11 et agit comme un plastifiant. En effet des valeurs assez importantes de déformation (jusqu'à quasiment 1200 %) et de contraintes sont obtenues (jusqu'à 10MPa). En comparaison avec les TPU mentionnés précédemment¹⁰, pour un taux de phase rigide équivalent, les valeurs de modules d'élasticité, de déformations et de contraintes à la rupture des COPAs sont plus élevées.

I.3. Conclusion sur les H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH

Pour conclure les COPAs de type H₂N-PAP-NH(CO)-PA11-COOH, ne possèdent pas des nombres de motif de répétition assez élevés pour être comparables à certains des copolymères précédemment décrits.

Ces COPAs possède des taux de cristallinité faibles. L'utilisation du bloc PA-11 diacide entraîne une cristallisation dans la phase α comme cela a été observé pour les PEsBA. Les COPAs PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ et PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀ ne présentent pas de cristallinité. Néanmoins, l'analyse par DMA révèle la présence de deux phases amorphes en accord avec un phénomène de ségrégation de phase. Cependant, d'après les résultats des chapitres précédents, une phase cristalline apporte de meilleures propriétés mécaniques.

En raison des faibles masses molaires, et du taux de cristallinité faible, la mesure du module élastique de ces copolymères en DMA n'est stable que sur une petite plage de température *i.e.* le plateau caoutchoutique est réduit. Par ailleurs, ces copolymères ont la caractéristique d'être très amortissants.

De manière générale, à l'instar des copolymères de type PEsBA étudiés précédemment, pour une même proportion des phases, l'augmentation de la taille des blocs n'a pas d'effet bénéfique sur les propriétés mécaniques (diminution du facteur de perte, allongement du plateau caoutchoutique, augmentation de la contrainte et de la déformation à la rupture).

II. Synthèse et caractérisation des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

II.1. Synthèse des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Dans cette partie, les COPA HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂ sont discutés. Dans ce cas, le pré-polymère souple possède des extrémités de chaîne acide et le pré-polymère rigide PA11 des extrémités amine, comme pour les PEsBA HOOC-PEs-(CO)-NH-PA11-NH₂.

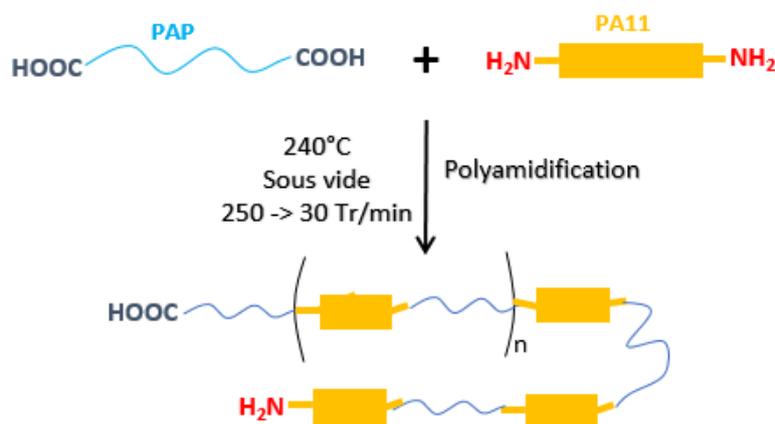


Figure 5-242: Schéma de synthèse des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂.

Le schéma de synthèse est rapporté Figure 5-242. Le mode de synthèse des copolymères de cette famille est identique à celui des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH. A noter que les cinétiques de réaction, à composition équivalente, des deux familles sont équivalentes. A proportion égale en phase souple et rigide, les copolymères de cette famille paraissent plus rigides (leur toucher est différent) que ceux de la famille de COPA précédente. Pour vérifier cela, les mêmes caractérisations décrites pour les H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH ont été effectuées sur les HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂.

II.2. Caractérisations des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

II.2.1. Analyse RMN des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Les deux familles de COPA sont indifférenciables en RMN. Les spectres sont identiques en tout point. Seules les intégrations diffèrent.

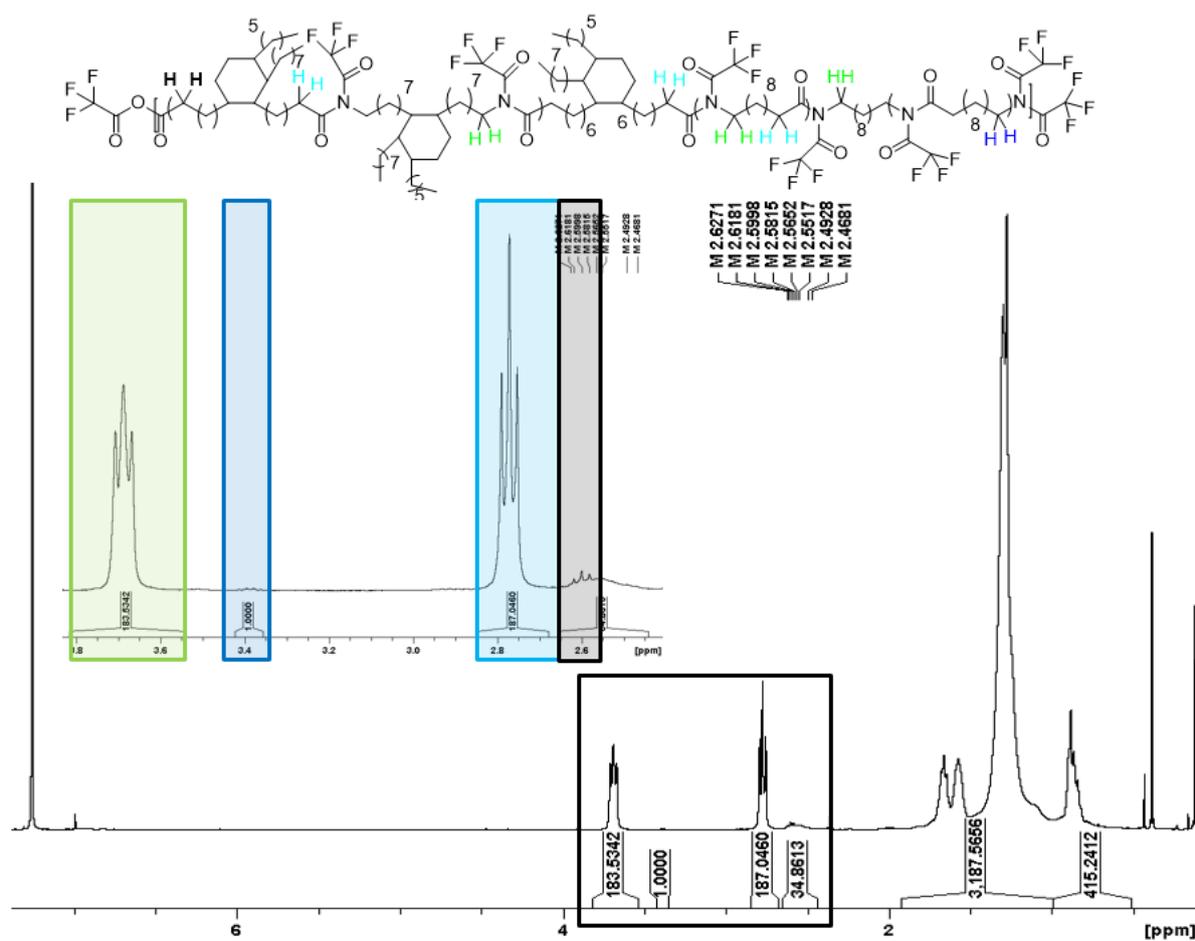


Figure 5-243: RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1) du $\text{HOOC-PAP}-(\text{CO})-\text{NH-PA}_{11}-\text{NH}_2$ 10000-3000

A titre d'exemple, la Figure 5-243 représente le spectre du copolymère $\text{PAP}_{10000}-(\text{CO})-\text{NH-PA}_{11}$ sur lequel il est possible d'identifier les protons en α , des groupements amide à 2,8 ppm (en vert) et 3,7 ppm (en bleu clair), des bouts de chaînes amine à 3,4 ppm (en bleu foncé) et des bouts de chaînes acide à 2,6 ppm (en noir). A nouveau, il est impossible de discerner les fonctions amide du bloc rigide de celles du bloc souple. Il n'est donc pas possible d'évaluer le pourcentage molaire de chaque phase. Finalement, les fonctions amide créées lors de l'extension de chaîne ne sont pas différenciables des fonctions amide déjà présentes dans les pré-polymères ; ainsi la distinction entre les deux familles de COPA n'est pas envisageable en RMN. A noter que les spectres des copolymères de cette famille sont finalement strictement identiques à ceux de la famille précédente.

Via les rapports d'intégration des différents signaux, la valeur de M_n des copolymères ainsi que la nature et le taux des extrémités de chaîne a pu être déterminé ; les données sont rassemblées dans le Tableau 5-39. Les valeurs de masses molaires sont relativement faibles quels que soient les blocs mis en jeu. Néanmoins, elles sont sensiblement supérieures aux valeurs obtenues pour

les COPAs précédents. A nouveau, le nombre d'unités de répétition décroît lorsque la taille des blocs augmente. Pour le copolymère PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ ayant les blocs les plus grands, le nombre d'unités de répétition est le plus faible avec tout de même une valeur supérieur à 2, ce qui veut dire qu'en moyenne un copolymère diblocs a été obtenu.

Entrées	M _n RMN (g/mol)	[COOH] ^a (meq/g)	[NH ₂] ^a (meq/g)	Nb d'UR ^b
PAP ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	24000	0,067	0,016	9,2
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	42400	0,042	0,005	6,0
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	42900	0,039	0,007	4,0
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	27200	0,052	0,021	4,1
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	25900	0,050	0,027	2,4
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	27500	0,041	0,032	2,1
PEBA PA-11	22000	0,032	0,059	8,5
Pebax 2533	35000			13,5

^aCalculé par RMN, ^bnombre d'unités de répétition

Tableau 5-39: Résultats de l'analyse par RMN des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Tout comme pour les H₂N-PAP-HN-(CO)-PA11-COOH, les fonctions acide terminales sont excédentaires en fin de réaction. Les mêmes conclusions peuvent être avancées, à savoir une erreur systématique de pesée ou une erreur de calcul de la fonctionnalité en RMN des prépolymères, pouvant être causé par la présence de quelques ramifications en raison de la présence de trimères contenu dans la gamme *Pripol*®, créant un écart à la stœchiométrie.

II.2.2. Etude thermique et cristallinité des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Les thermogrammes de seconde chauffe et refroidissement des copolymères sont rassemblés Figure 5-244 et Figure 5-245, respectivement. Pour plus de clarté, les valeurs associées, ainsi que les enthalpies sont retranscrites dans le Tableau 5-40.

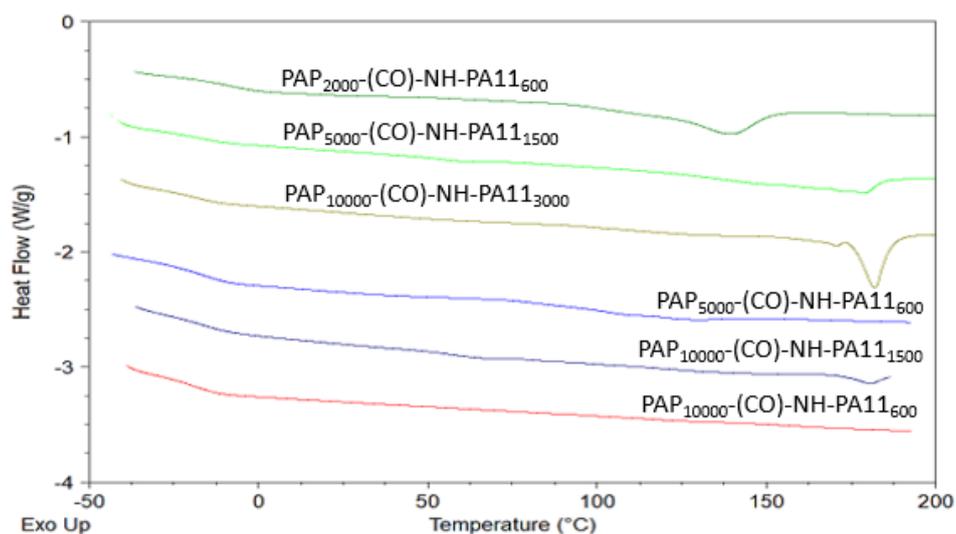


Figure 5-244: Thermogrammes (2ème chauffe à 20°C/min) des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

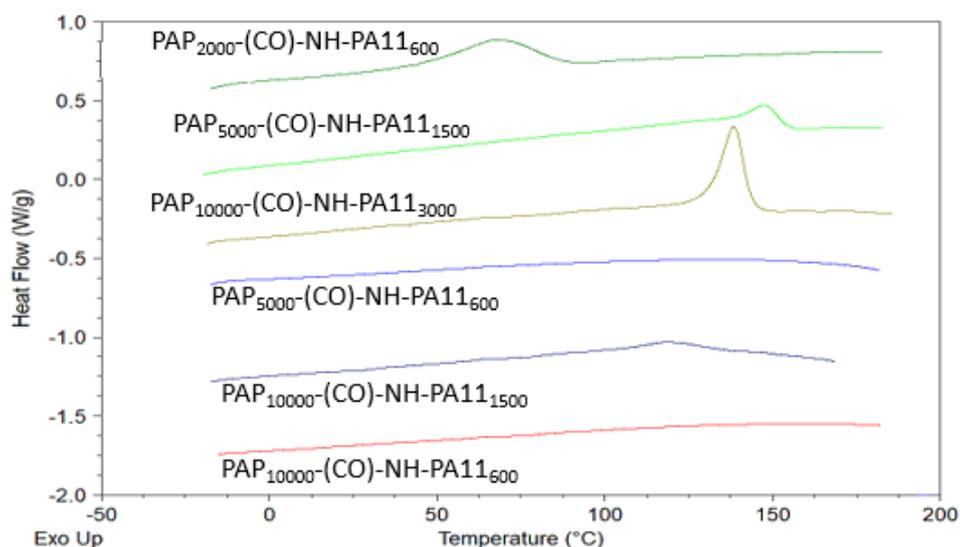


Figure 5-245: Thermogrammes (refroidissement à 20°C/min) des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

A l'exception du copolymère PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, tous les copolymères sont semi-cristallins. A l'instar de tous les copolymères déjà étudiés, la température de fusion dépend de la taille du bloc PA-11. Pour les copolymères ayant le bloc rigide de 600 g/mol, à savoir PAP₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, et PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀, la température de fusion augmente lorsque la proportion en phase rigide augmente. D'ailleurs la température de fusion du PAP₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ (140 °) ayant la proportion en phase rigide la plus importante (23 %), se rapproche de la température de fusion du pré-polymère rigide (151 °C). Les copolymères ayant le bloc rigide de 1500 g/mol, c'est-à-dire le PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ et le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, présentent la même température de

fusion (173 °C) qui reste proche de la température de fusion bloc rigide H₂N-PAP-NH₂ (178 °C). Enfin, le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ contenant le bloc PA-11 de 3000 g/mol, possède une température de fusion de 184 °C soit 4 °C de moins que la plus haute température de fusion du bloc rigide. Une réduction de l'écart entre les températures de fusion des copolymères et celles des pré-polymères rigides est remarqué, signe d'une meilleure séparation de phase lorsque la taille des blocs augmente, i.e. lorsque le χ_N augmente, en accord avec la théorie de séparation de phase des polymères.

Entrées	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	X _c $\Phi R/P^a$ (%)	T _f (°C)	ΔH_f (J/g)
PAP ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-6	84	10,5	21/5	140	9,5
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-17	65	0,3	29/3	124	7,0
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	-18	/	/	/	/	/
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-17	151	16,5	37/9	173	16,9
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	-14	113	5,5	39/4	173	9,4
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	-16	131	17	22/5	184	10,0
Pebax 2533	-75	44	11,8	6/34	139	8,9
PEBA PA-11	-78	52	8,0	15/52	130	8

^aTaux de cristallinité du polymère (P)/ou de la phase rigide(ΦR)^bTaux de ségrégation de la phase souple

Tableau 5-40: Tableau des résultats DSC/DMA des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Le taux de cristallinité augmente lorsque la proportion en phase rigide augmente. Le taux de cristallinité croît lorsque la taille des blocs augmente à proportion égale en phase souple et rigide (copolymères en bleu ou en vert dans le tableau). Le copolymère PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ fait figure d'exception, son taux de cristallinité est supérieur à celui du PAP₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ mais inférieur à celui du PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀. Ceci peut vouloir dire que pour avoir un taux de cristallinité élevé, il faut non seulement un bloc rigide de taille assez élevé, mais aussi un nombre de motif de répétition élevé.

Chapitre 5

Pour rappel, les T_g des pré-polymères souples utilisés sont de -30, -25 et -23 °C pour les HOOC-PAP-COOH de masse molaire 2000, 5000, et 10000 g/mol, respectivement. Une seule T_g est détectée par analyse DSC laissant supposer que la phase amorphe n'est pas ségréguée. Ce résultat devra être confirmé (ou non) par analyse DMA.

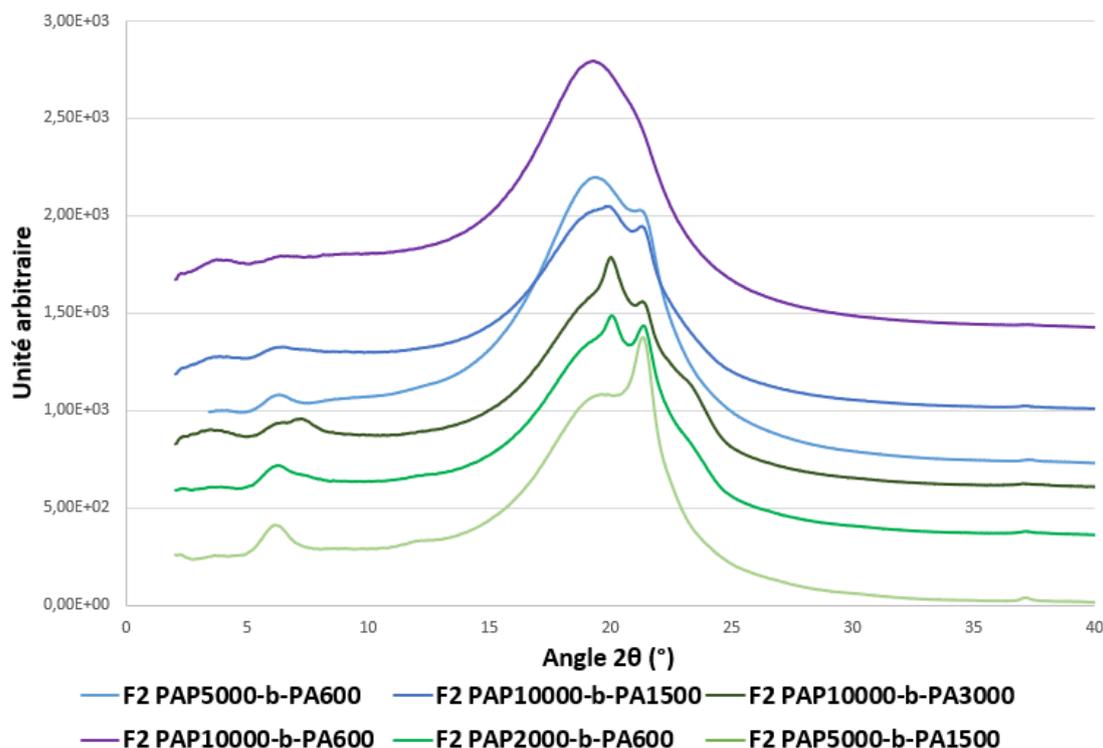


Figure 5-246: Intégrations azimutales obtenues en WAXS des copolymères HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

S'agissant de l'analyse WAXS (Figure 5-246), le même constat que pour les PEsBA 2 est observé. En effet dans le cas du bloc H₂N-PA11-NH₂ de 600 g/mol, la cristallisation en mode γ est uniquement observée (pic à 6, 12, et 22 °). Lorsque la taille du pré-polymère PA11 augmente, une transition vers la phase α est visible (pics à 7, 21 et 23 °), comme démontrée par l'analyse WAXS qui présente un mélange de signaux se rapportant aux deux modes de cristallisation, contrairement à la première famille de COPAs ou simplement la cristallisation dans le mode α est observée.

Cependant en DSC, seule la cristallisation majoritaire est perçue, i.e. la cristallisation en mode γ , même pour le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ pour lequel la proportion en phase cristalline α semble majoritaire. L'histoire thermique différente des échantillons analysés en DSC et WAXS peut être à l'origine de cette différence.

II.2.1. Analyse Rhéologique des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Sur la Figure 5-247, les courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire à 220°C (en fondu) sont rassemblées. Les copolymères ont subi les mêmes traitements que les copolymères précédents pour effectuer cette mesure. Hormis pour le copolymère PAP₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA11₁₅₀₀, dont la viscosité est un peu élevée à haute fréquence, tous les copolymères de cette famille ont une valeur de viscosité assez faible (proche de 0,1 KPa) et s'écoulent à 220°C.

Le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA11₆₀₀, non cristallin et le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA11₃₀₀₀ dont la masse molaire est la plus faible, ont des viscosités plus faibles que le *Pebax*®. Cependant, comme il est possible de le remarquer pour le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA11₃₀₀₀, une nette remontée en viscosité est observée, imputée à une post polymérisation pendant le test rhéologique.

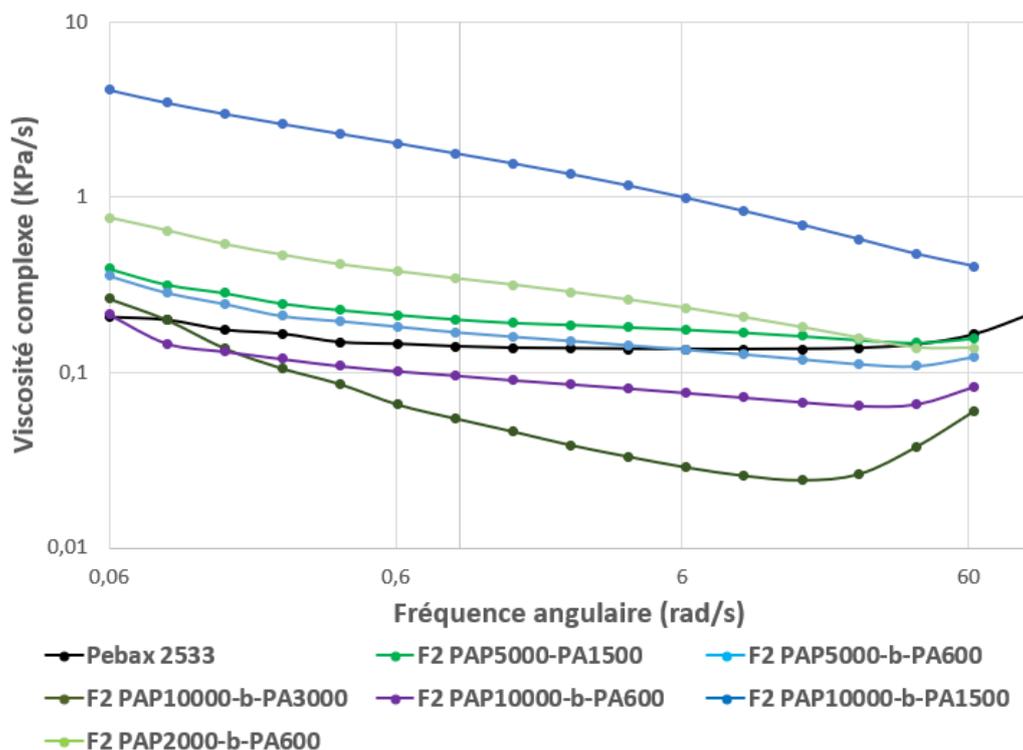


Figure 5-247: Viscosités complexes à différentes fréquences des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂ à 220°C

II.2.2. Analyse par DMA des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Pour réaliser cette analyse, la même procédure a été appliquée pour ces copolymères. La Figure 5-248 présente les modules d'élasticité de ces copolymères COPA. Une chute de ce module, en accord avec les T_g observées en DSC, est logiquement constatée. Cette chute est plus ou moins importante en fonction de la proportion en phase rigide et souple du copolymère.

Chapitre 5

Le module élastique, au niveau du plateau caoutchoutique, est plus élevé lorsque la proportion en phase rigide est plus importante Tableau 5-41. En accord avec les observations en DSC, le module élastique augmente avec le taux de cristallinité. En effet, contrairement aux copolymères PEsBA décrits précédemment, lorsque la taille des blocs employés augmente, à proportion des phases identiques, le module élastique au plateau caoutchoutique, augmente. Par exemple, le module du PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ (en bleu clair sur la figure) est plus faible que celui du PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ (en bleu foncé). Comme vu en DSC, le PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀ (vert foncé) fait encore figure d'exception avec un module plus faible que les deux autres copolymères PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀ et PAP₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ représentés en vert et vert clair, respectivement sur la figure 5-248.

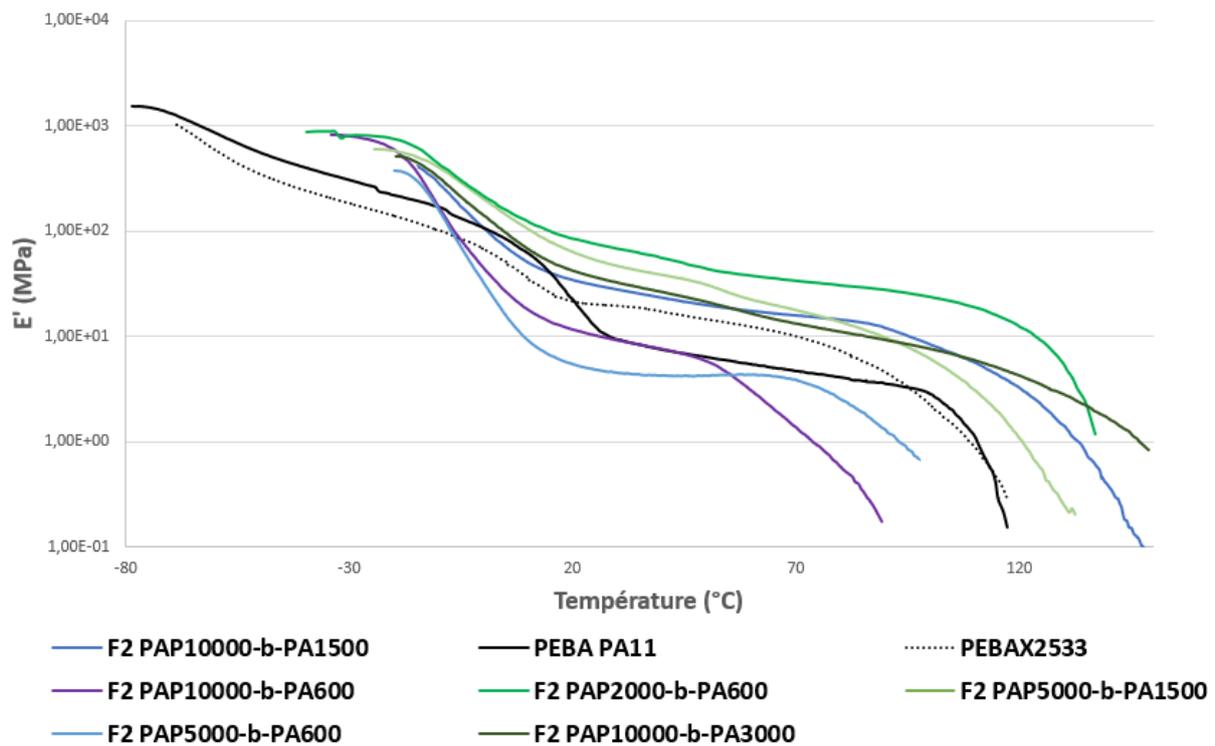


Figure 5-248: Modules d'élasticité E' obtenus par DMA des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Hormis les copolymères PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ et PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀ possédant les taux de cristallinité les plus faibles, les copolymères HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂ sont plus rigides que les références PEBA (*Pebax*® 2533 et PEBA contenant le PA11). De surcroît, le copolymère PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀, possède pourtant un taux de phase rigide inférieur. Cependant il possède un nombre de fonction amide bien supérieur, ce qui rigidifie la structure.

La Figure 5-249, rassemble les valeurs du facteur de perte en fonction de la température. Comme pour les copolymères $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH$, un épaulement au niveau de la transition α est remarqué. Il est possible, là aussi qu'une faible proportion de la phase amorphe PAP soit ségréguée. Cette proportion serait assez faible pour que la T_g ne soit pas détectée en DSC. A l'instar de la première famille de COPA, lorsque la taille des blocs souple et/ou rigide augmente, cet épaulement est plus marqué. En accord avec la théorie de ségrégation de phase des copolymères, une augmentation du facteur N et donc du produit χN , limite le phénomène d'interpénétration des phases.

De manière générale, la valeur minimale du facteur de perte est plus faible lorsque la proportion en phase rigide augmente et lorsque la taille des blocs augmente, à proportion égale des phases. Ce résultat est en accord avec un taux de cristallinité qui augmente et ce qui a été dit pour le module élastique. Le copolymère $PAP_{10000}-(CO)-NH-PA-11_{3000}$ fait encore figure d'exception en raison d'un nombre faible d'unités de répétition. En revanche, la valeur minimale du facteur de perte du copolymère $PAP_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ est égale à celle du $PAP_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$, malgré une cristallinité plus faible. Ceci peut être dû au mode de cristallisation unique en γ du $PAP_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$. Dans la littérature, il est dit que la maille cristalline du PA-11 dans le mode γ est plus petite¹². Ce qui veut dire que pour un même taux de cristallinité, la phase cristalline serait plus cohésive que si le PA-11 cristallisait dans le mode α .

Enfin, les valeurs de T_g étant plus hautes que pour les PEsBA, les valeurs minimales de $\tan \delta$ sont atteintes à des températures bien supérieures à la température ambiante. A température ambiante, les copolymères sont trop amortissants, ce résultat est en dehors de l'objectif. Néanmoins, des valeurs relativement faibles de facteur de perte sont obtenues pour les copolymères $PAP_{10000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$, $PAP_{5000}-(CO)-NH-PA-11_{1500}$, et $PAP_{2000}-(CO)-NH-PA-11_{600}$ ($< 0,1$) à températures plus élevées ce qui constitue une propriété intéressante. Grâce à une cristallinité plus importante et des masses molaires plus élevées, les copolymères $HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH_2$ possèdent des propriétés plus proches de l'objectif que les $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH$.

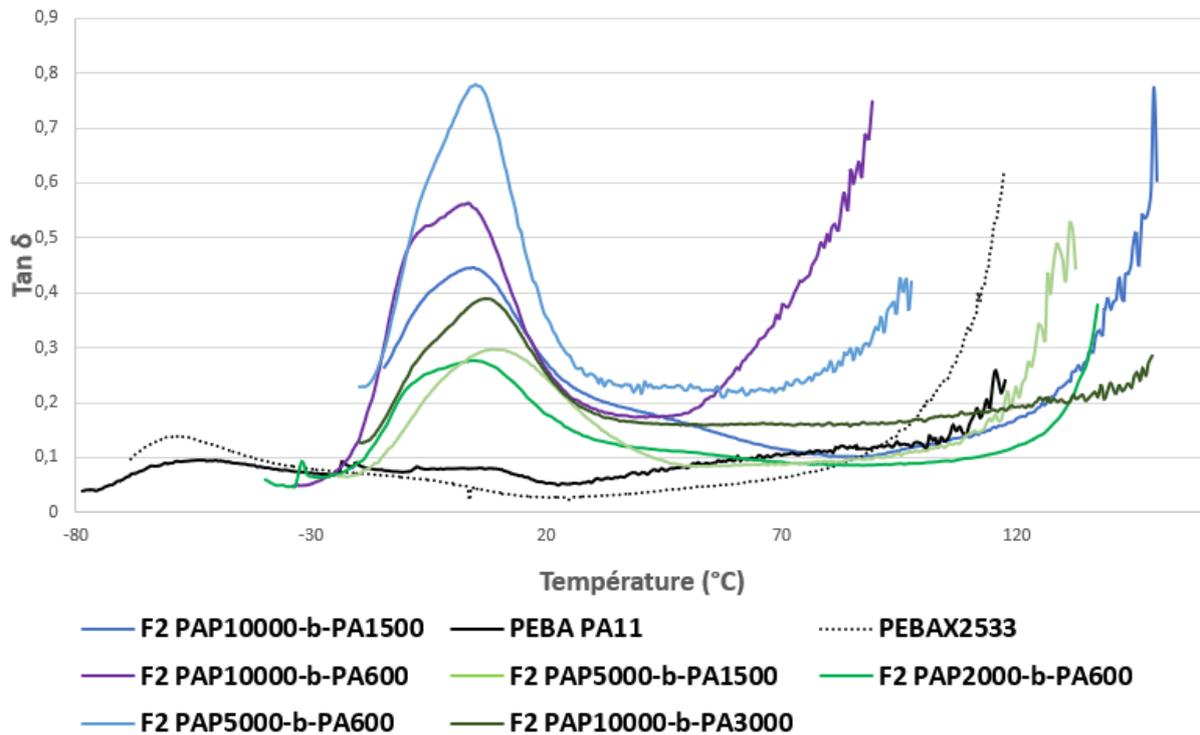


Figure 5-249: Tan δ obtenus par DMA des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Entrées	E' à 25 °C (MPa)	Tan δ à 25 °C	Min. tan δ
PAP ₂₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	75	0,15	0,08
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	4,9	0,27	0,21
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₆₀₀	10	0,23	0,16
PAP ₅₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	54	0,22	0,09
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₁₅₀₀	36	0,24	0,10
PAP ₁₀₀₀₀ -(CO)-NH-PA-11 ₃₀₀₀	38	0,23	0,16
PEBA PA-11	13	0,05	0,05
Pebax 2533	20	0,02	0,02

Tableau 5-41 : Résultats DMA des copolymères COPA 2

II.2.3. Tests contrainte-déformation des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Les copolymères ont été préparés comme précédemment pour ces tests. Les courbes contrainte-déformation à température ambiante des copolymères de cette famille de COPAs sont rapportées Figure 5-250.

En accord avec les analyses par DMA, une augmentation du module d'Young avec la proportion en phase rigide est observée tout comme avec la taille des blocs, à proportion égale des phases rigide et souple (Tableau 5-42). Les modules d'Young relevés sont nettement plus élevés que pour la famille précédente en accord avec un taux de cristallinité et des valeurs de masse molaire plus élevés. En moyenne la rigidité des polymères va de pair avec une contrainte à la rupture élevée et les copolymères moins rigides ont, en revanche, une déformation à la rupture plus importante.

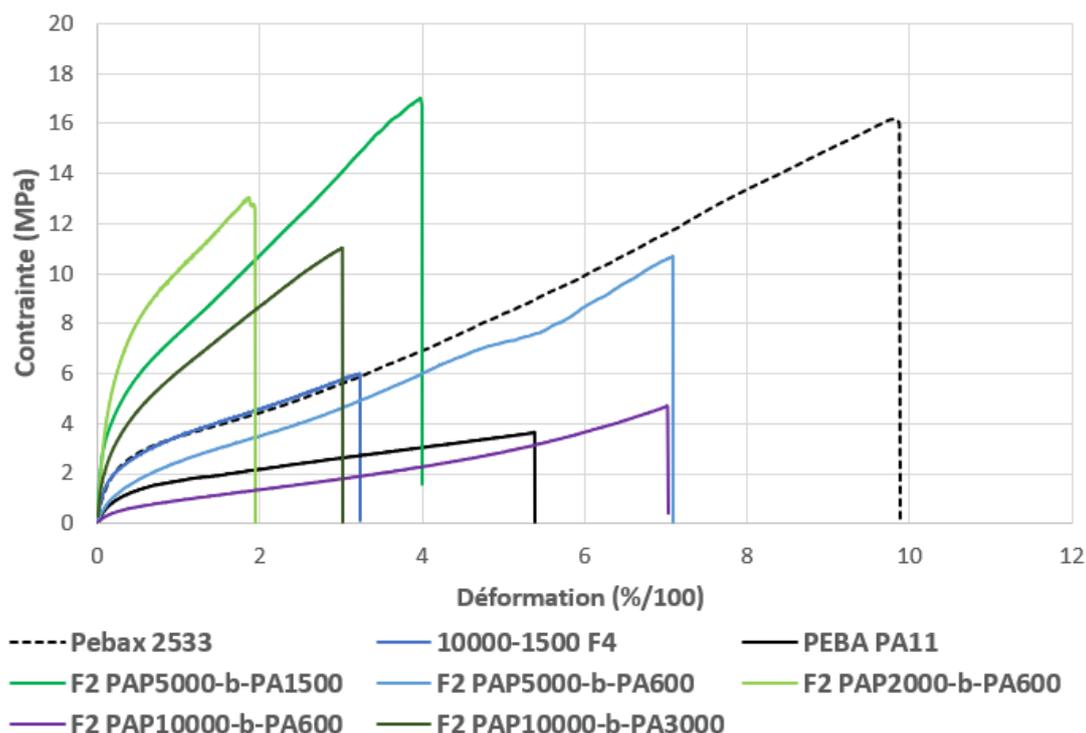


Figure 5-250: Tests en traction (50mm/min) des HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂

Globalement, étant donné qu'ils sont plus rigides que leurs homologues de la première famille de COPAs, les valeurs des contraintes à la rupture sont plus élevées et leur taux de déformation à la rupture plus faible. A noter, l'allongement particulièrement important du PAP₂₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀ qui jouit d'une masse molaire (estimée par RMN), la plus élevée de tous ces

Chapitre 5

copolymères. Les copolymères PAP₁₀₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀ et PAP₅₀₀₀-(CO)-HN-PA-11₆₀₀ voient leur courbe remonter pour des déformations importantes grâce à une cristallisation sous contrainte.

Entrées	E (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PAP₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	51	12,9	190
PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	5,9	10,7	710
PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀	2,4	4,7	700
PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	57	16,9	400
PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀	25	5,9	320
PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀	35	11,0	300
PEBA PA-11	7	3,6	540
Pebax 2533	14	16	990

Tableau 5-42 : Résultats contrainte-déformation des COPA 2

Pour des % massique équivalents en phase souple, la contrainte à la rupture est plus élevée que pour tous les autres élastomères thermoplastiques¹¹⁻¹⁵ et notamment les PEsBAs synthétisés. La nature polyamide du bloc souple obtenue *via* l'utilisation de la *Priamine*® 1075 et du *Pripol*® 1009 permet à ces copolymères d'avoir une rigidité très importante et c'est en cela qu'ils peuvent être valorisés.

Conclusion sur les HOOC-PAP-(CO)-HN-PA11-NH₂

Pour cette famille de COPA, des masses molaires de l'ordre de 30000 g/mol, supérieures à celles des H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH (25000 g/mol en moyenne) sont obtenues.

Le taux de cristallinité des HOOC-PAP-(CO)-HN-PA11-NH₂ (de 20 à 40 % de la phase PA-11) est également supérieur à celui de la première famille de COPA (< 20 % de la phase rigide). Contrairement aux H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH qui cristallisent uniquement dans le mode α , cette deuxième famille de COPA peut cristalliser dans le mode α et/ou dans le mode γ selon la taille du prépolymère rigide PA-11 utilisé. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour les PEsBA, décrits dans le chapitre 3. L'utilisation des pré-polymères rigides HOOC-PA-11-COOH conduit à une cristallisation dans le mode α et celle du pré-polymère H₂N-PA-11-NH₂ à une cristallisation dans les modes α et/ou γ selon la taille de ce pré-polymère.

L'augmentation du taux de cristallinité et des masses molaires permet d'obtenir des résultats plus proches de l'objectif. En effet, d'une part il est possible d'observer un plateau caoutchoutique pour tous les copolymères en DMA. Les copolymères de même proportion en phase rigide et souple que les PEBA sont plus rigides en raison d'un nombre élevé de fonctions amide dans la structure. D'autre part, ils sont moins amortissants, et d'ailleurs certains sont moins amortissants que les PEBA pour des températures supérieures à la température ambiante.

Les copolymères HOOC-PAP-(CO)-HN-PA11-NH₂, possèdent également des contraintes et déformations à la rupture assez importants (> 10 MPa) en comparaison des PEsBA de même proportion en phases par exemple, certains mêmes cristallisent sous contraintes, phénomènes à relier à la linéarité des chaînes. Les résultats observés en rhéologie montrent effectivement des viscosités globalement faibles, plus faibles que celles des PEsBA.

Contrairement aux résultats observés pour la plupart des copolymères et notamment les PEsBA, une augmentation de la taille du bloc rigide permet d'avoir de meilleures propriétés mécaniques pour cette famille de COPA. L'affinité des deux blocs étant plus grande, *i.e.* le χ est plus faible, l'augmentation du degré de polymérisation N et donc du produit χN est la condition pour avoir une meilleure séparation de phase.

III. Conclusions sur les COPA

Comme attendu, les propriétés des COPAs sont très différentes des PEsBA. Le bloc souple polyamide confère des propriétés différentes à ces copolymères.

Des masses molaires généralement plus faibles que celles des PEsBA sont obtenues, phénomène qui peut s'expliquer par des réactions de transamidification.

L'affinité des deux blocs possédant des liens amide entre motifs répétitifs semble pénaliser la cristallisation du PA-11. En effet, des taux de cristallinité moins élevés que pour les PEsBA sont obtenus. Les chaînes pendantes du bloc souple et un nombre plus important de liaisons hydrogène à cause du bloc souple polyamide, pourraient limiter la cristallisation car il y a moins de mobilité. Comme cela a été vu pour les PEsBA, l'utilisation des blocs rigides H₂N-PA11-NH₂ dans les COPA permet également d'avoir des taux de cristallinité plus élevés et finalement un plus faible amortissement. Il est donc difficile de dire si le mode de cristallisation γ est bénéfique par rapport au mode α pour les propriétés espérées tel que le retour élastique. Néanmoins, dans la littérature, il est dit que la maille cristalline est plus petite ce qui veut dire que la densité de fonction amide est plus importante apportant une force cohésive supérieure.

Malgré l'affinité entre les deux blocs, une ségrégation des phases amorphes existe. Néanmoins contrairement aux PEsBA, cette ségrégation est plus ou moins marquée selon la taille des blocs. En effet, deux températures de transition α sont clairement visibles en DMA lorsque la taille des blocs souples et/ou rigides est élevée, ce qui n'est pas le cas pour les deux copolymères ayant un bloc souple de 2000 g/mol et un bloc rigide de 600 g/mol.

Les T_g élevées de la phase souple affectent les valeurs à température ambiante du facteur de perte ; l'état amorphe provoquant un effet amortissant *i.e.* des valeurs élevées du facteur de perte, contrairement au cas du *Pebax*® dans lequel le PTMG semi-cristallin assure une valeur faible jusqu'à sa fusion. C'est aussi un effet que l'on a pu observer pour les PEsBA. Cependant, mais uniquement pour les HOOC-PAP-CO(NH)-PA11-NH₂, des valeurs relativement faibles de ce facteur de perte sont obtenues à des températures plus élevées qu'à température ambiante (à partir de 35°C). Enfin, contrairement aux PEsBAs, les COPAs sont nettement moins sujets à la formation de ramifications ce qui est essentiel pour les procédés de mise en forme des polymères. Ceci permet d'avoir des contraintes et déformations à la rupture importantes, malgré des masses molaires relativement faibles.

IV. Partie expérimentale

Synthèse des COPAs:

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 2000-600 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (2470 g/mol, 16,2286 g, 6,5703 mmol) et HOOC-PA11-COOH (574g/mol, 3,7714g, 6,5703 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min, pour homogénéiser le milieu. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré, pour éviter les éclaboussures sur la tête de réacteur. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. Ce temps est noté t_0 . L'augmentation du couple est alors suivie durant la réaction d'extension de chaînes (polymérisation). La vitesse de rotation de l'ancre en verre est abaissée en fonction du couple. A $t_0 + 54$ min, le couple est à 3,8 N/cm. La vitesse de l'ancre est abaissée à 125 tr/min. Le couple chute alors à 1,5 tr/min. A $t_0 + 75$ min le couple est à 2,7 N/cm, cependant l'effet Weissenberg est observé. Le moteur est arrêté le temps que le polymère redescende, puis remis en route à 60 tr/min à $t_0 + 83$ min, le couple est à 1,3 N/cm à ce moment. A $t_0 + 98$ min, le couple est 3,0 N/cm, en conséquence la vitesse est abaissée à 30 tr/min. Le couple est alors nul et finalement la valeur du couple se stabilise autour de 1,1 N/cm à $t_0 + 127$ min. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 5000-600 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (5081 g/mol, 15,0000 g, 2,95 mmol) et HOOC-PA11-COOH (574 g/mol, 1,69 g, 2,95 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min, pour homogénéiser le milieu. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré, pour éviter les éclaboussures sur la tête de réacteur. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A $t_0 + 40$ min le couple est à 3,0 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min. A $t_0 + 100$ min, le couple est à 3,0 N/cm et la vitesse de rotation de l'ancre est abaissée à 60 tr/min. A $t_0 + 150$ min le couple atteint une valeur maximale de 3,2 N/cm. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

Chapitre 5

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-600 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (14684 g/mol, 17,0478 g, 1,1610 mmol) et HOOC-PA11-COOH (574 g/mol, 0,6664 g, 1,1610 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250°C. Une fois la fusion du PA11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A cause de l'effet Weissenberg, la vitesse de rotation est divisée par deux, une première fois à $t_0 + 62$ min, le couple est à 3,8 N/cm. Une seconde fois à $t_0 + 88$ min, le couple est de 1,5 N/cm. La vitesse est divisée par deux une dernière fois (30 tr/min), à $t_0 + 115$ min le couple est à 2,5 N/cm. Le couple se stabilise à 0,6 N/cm à $t_0 + 135$ min. le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 5000-1500 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (6826 g/mol, 16,5619g, 2,4263mmol) et HOOC-PA11-COOH (1417 g/mol, 3,4381g, 2,4263mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250°C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A cause de l'effet Weissenberg, la vitesse de rotation est divisée par deux à $t_0 + 29$ min, le couple est à 3,4 N/cm. Une seconde fois à $t_0 + 44$ min le couple est à 4,7 N/cm. Une dernière fois à $t_0 + 50$ min (30 tr/min) et le couple est à 5,3 N/cm. L'agitation est stoppée à $t_0 + 95$ min car le couple atteint une valeur maximale de 38 N/cm ce qui pourrait provoquer la casse du système en verre. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-1500 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (8743 g/mol, 17,2106 g, 1,9685 mmol) et HOOC-PA11-COOH (1417 g/mol, 2,7894 g, 1,9685 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250°C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A $t_0 + 20$ min le couple est égal à 1 N/cm, et la vitesse est divisée par deux une première fois à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. Une seconde fois à $t_0 + 60$ min, le couple vaut 1,8 N/cm. A $t_0 + 85$ min le couple se stabilise à 1,5 N/cm. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-3000 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (16,2286g, 6,5703mmol) et HOOC-PA11-COOH (3,7714g, 6,5703mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250°C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 45 min, le couple est à 1,0 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 75 min le couple se stabilise à 0,7 N/cm. le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

HOOC-PAP-(CO)-NH-PA11-NH₂ 2000-600 : Les pré-polymères HOOC-PAP-COOH (1784 g/mol, 14,7073 g, 8,2440 mmol) et H₂N-PA11-NH₂ (642 g/mol, 5,2967 g, 8,2440 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 90 min le couple est de 12 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min pour éviter d'atteindre un couple qui pourrait casser le système en verre. Le couple est alors de 9 N/cm, puis rapidement le polymère s'enroule autour de l'ancre puis n'est plus du tout en contact avec le tube donc le couple chute à 0. Même après coupure de l'agitation, le polymère ne redescend pas. Le bain d'huile est alors abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 5000-600 : Les pré-polymères HOOC-PAP-COOH (4830 g/mol, 17,6535 g, 3,6550 mmol) et H₂N-PA11-NH₂ (642 g/mol, 2,3465 g, 3,6550 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 75 min le couple est à 4,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min. A t₀ + 180 min le couple vaut 5,3 N/cm, et la vitesse est abaissée à 60 tr/min et finalement le couple se stabilise à 4,0 N/cm. le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

Chapitre 5

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-600 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (8414 g/mol, 18,5822 g, 2,2084 mmol) et HOOC-PA11-COOH (642 g/mol, 1,4178 g, 2,2084 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimal est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 43 min le couple vaut 3,5 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min (effet Weissenberg). A t₀ + 65 min le couple est à 2,0 N/cm, mais le produit s'est retrouvé au-dessus de l'ancre, donc la vitesse est abaissée à 60 tr/min. A t₀ + 75 min le couple se stabilise à 1,4 N/cm. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 5000-1500 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (4830 g/mol, 22,0077 g, 4,5565 mmol) et HOOC-PA11-COOH (1754 g/mol, 7,9923 g, 4,5565 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 47 min, le couple est à 2,4 N/cm, et la vitesse est abaissée à 125 tr/min en raison de l'effet Weissenberg. A t₀ + 52 min le couple est de 6,3 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min. A t₀ + 78 min le couple se stabilise à 11,5 N/cm. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-1500 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (8414 g/mol, 16,5500 g, 1,9670 mmol) et HOOC-PA11-COOH (1754 g/mol, 3,4500 g, 1,9670 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30 g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250 °C. Une fois la fusion du PA-11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A t₀ + 45 min le couple vaut 3,3 N/cm, la vitesse est abaissée à 125 Tr/min due à l'effet Weissenberg. A t₀ + 60 min, le couple vaut 1,7 N/cm, la vitesse est abaissée à 60 tr/min car encore une fois. A t₀ + 85 min le couple se stabilise à 2,5 N/cm. Le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

H₂N-PAP-NH-(CO)-PA11-COOH 10000-3000 : Les pré-polymères H₂N-PAP-NH₂ (8414 g/mol, 14,0429 g, 1,6690 mmol) et HOOC-PA11-COOH (3571 g/mol, 5,9571 g, 1,6690 mmol) sont introduits à la stœchiométrie, dans un tube en verre d'une contenance de 30g. Le tube est plongé dans un bain d'huile à 250°C. Une fois la fusion du PA11 atteinte, l'agitation est lancée progressivement jusqu'à 250 tr/min, pour homogénéiser le milieu. Juste ensuite, le vide dynamique est aussi progressivement instauré, pour éviter les éclaboussures sur la tête de réacteur. Un couple minimum est alors atteint, calibré à zéro. A $t_0 + 32$ min le couple vaut 1,8 N/cm, et la vitesse est divisée par deux une première fois. Une seconde fois à $t_0 + 50$ min le couple vaut 0,5 N/cm. Une dernière fois à $t_0 + 63$ min le couple vaut 0,5 N/cm. Finalement, le couple se stabilise à 2,5 N/cm à $t_0 + 95$ min. le bain d'huile est abaissé puis le tube est refroidi à température ambiante, plongé dans l'azote liquide et finalement brisé pour récupérer le polymère.

V. Références

1. Yamazaki N, Higashi F. Journal of Macromolecular Science : Part A - Chemistry High-Energy Phosphonium Compounds and Their Application to Polymer Synthesis. (November 2014):37-41. doi:10.1080/00222337508065893
2. N. Ogata HT. PAsynthphosphoroxidation.pdf. *Polym J.* 1972;3(3):365-369. doi:10.1295/polymj.3.365
3. Eimers E, Hermann KH. United States Patent (19). 1982;(19).
4. Hard GER. Jan. 11, 1966. 1966.
5. Dealy JM, Vu TKP. The Weissenberg effect in molten polymers. *J Nonnewton Fluid Mech.* 1977;3(2):127-140. doi:10.1016/0377-0257(77)80045-1
6. Olvera de la Cruz M. Theory of microphase separation in block copolymer solutions. *J Chem Phys.* 2002;90(3):1995-2002. doi:10.1063/1.456042
7. Choi M, Jung J, Yeom H, Chang Y. Properties of Poly (ether-block-amide) Elastomer / Organoclay Nanocomposite Prepared by Melt Blending. 2013. doi:10.1002/pen
8. Wang J, Reyna-valencia A, Favis BD. Controlling the continuity and surface migration of conductive poly (ether- block -amide) in melt processed cast- fi lm blends. *Polymer (Guildf).* 2018;136:224-234. doi:10.1016/j.polymer.2017.12.034
9. Bueno-Ferrer C, Hablot E, Perrin-Sarazin F, Garrigós MC, Jiménez A, Averous L. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids. *Macromol Mater Eng.* 2012;297(8):777-784. doi:10.1002/mame.201100278
10. Bueno-Ferrer C, Hablot E, Garrigós MDC, Bocchini S, Averous L, Jiménez A. Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids. *Polym Degrad Stab.* 2012;97(10):1964-1969. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.002
11. Litvinov VM, Persyn O, Miri V, Lefebvre JM. Morphology , Phase Composition , and Molecular Mobility in Polyamide Films in Relation to Oxygen Permeability. 2010:7668-7679. doi:10.1021/ma1014403
12. Dosiere M, Point JJ. Orientation of the boundary faces in nylon-11 lamellar crystals. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1984;22(8):1383-1398. doi:10.1002/pol.1984.180220803

Annexes

Annexe 1 : RMN

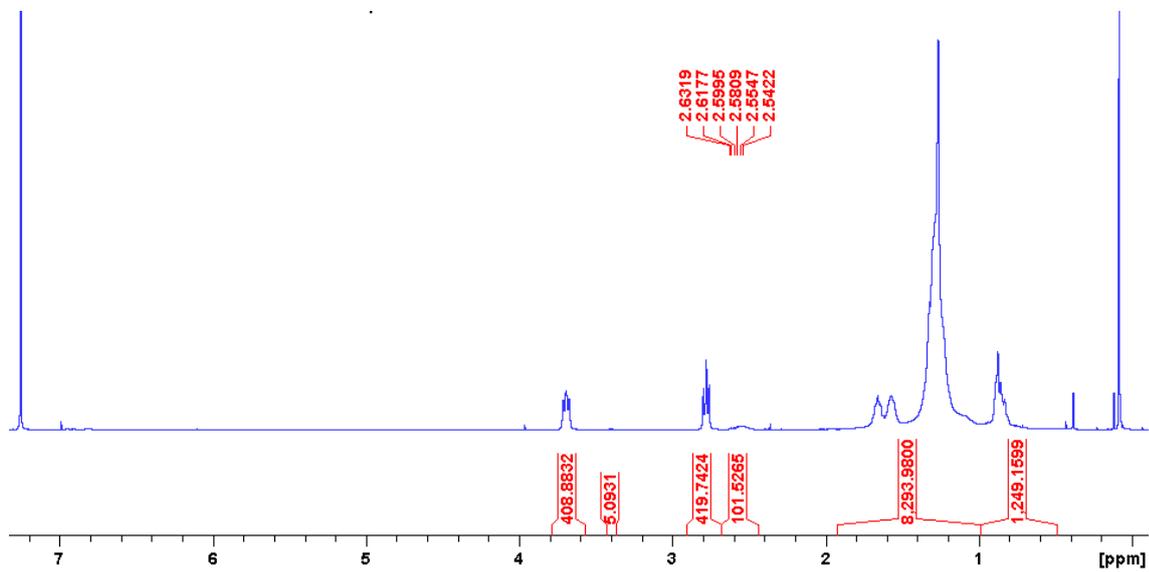


Figure 5-251 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{2000}\text{-NH-(CO)-PA-11}_{600}$

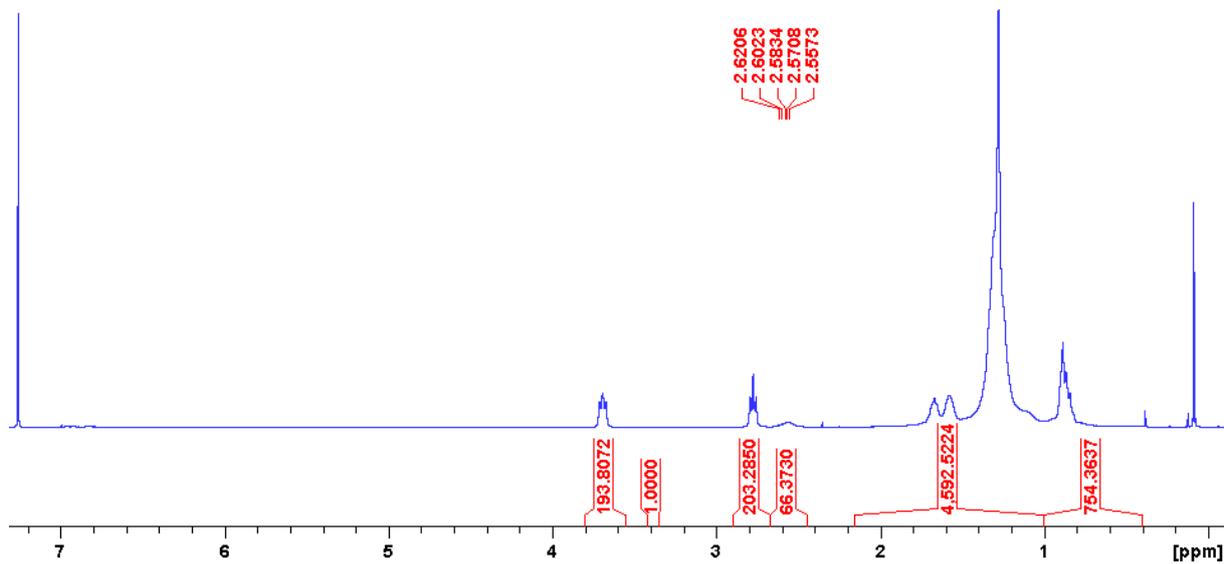


Figure 5-252 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{5000}\text{-NH-(CO)-PA-11}_{600}$

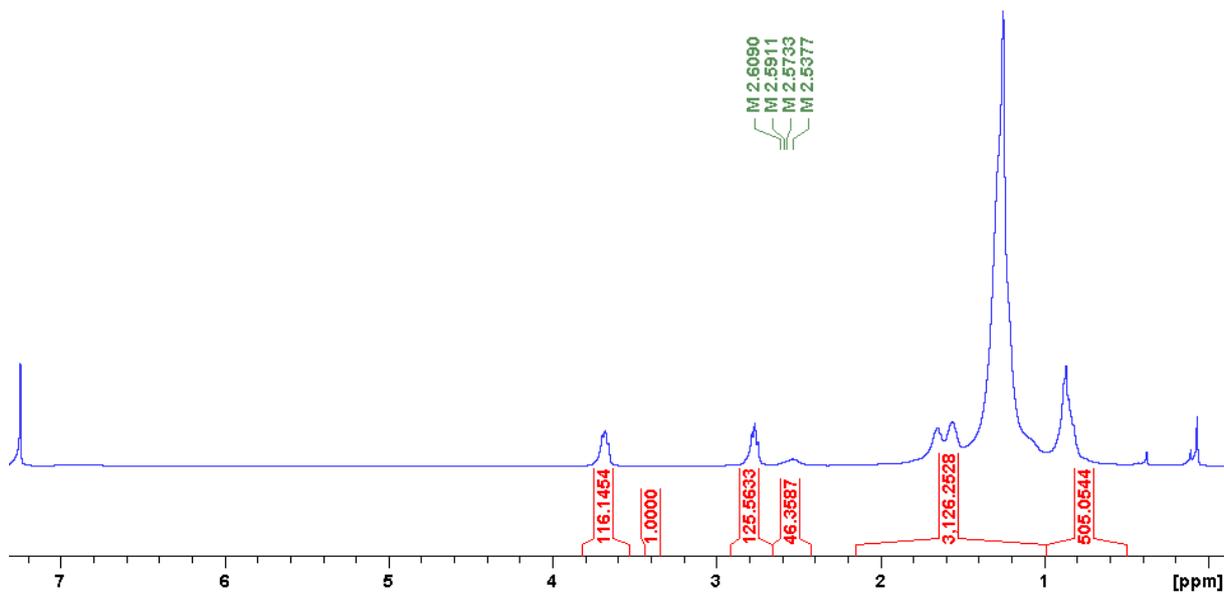


Figure 5-253 : RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀

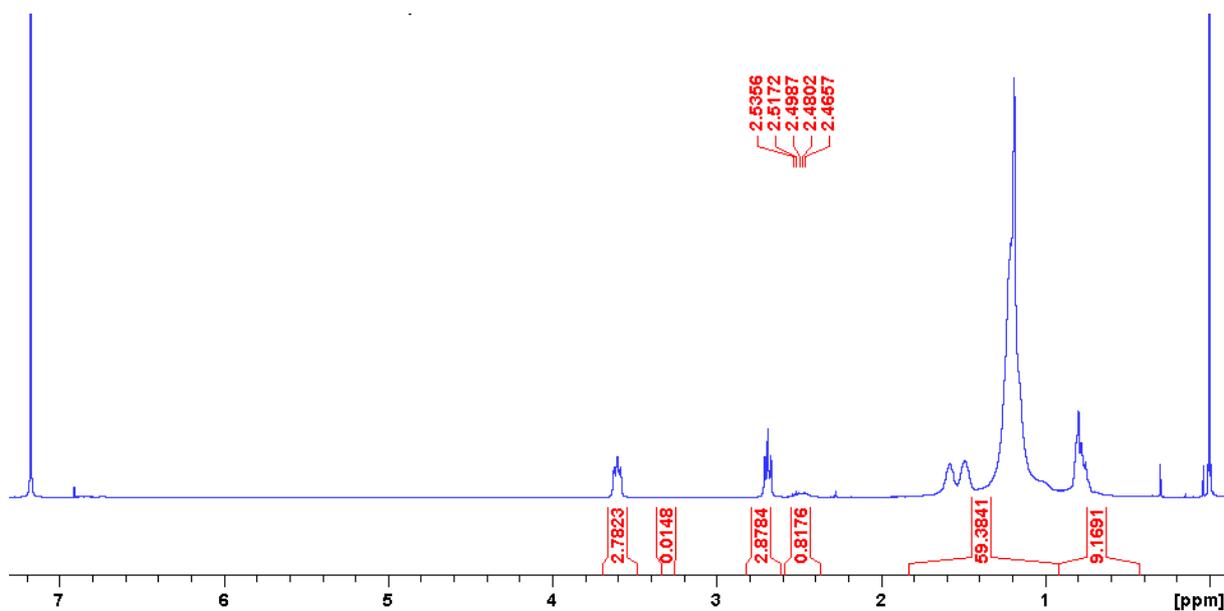


Figure 5-254 : RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀

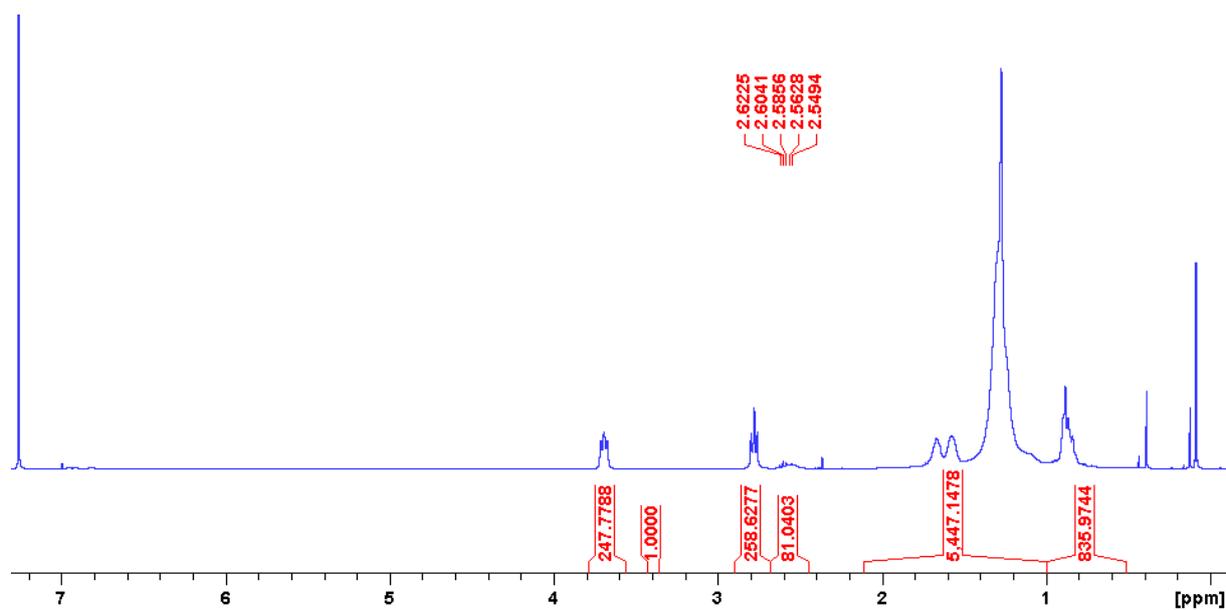


Figure 5-255 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{10000}\text{-NH-(CO)-PA-11}_{1500}$

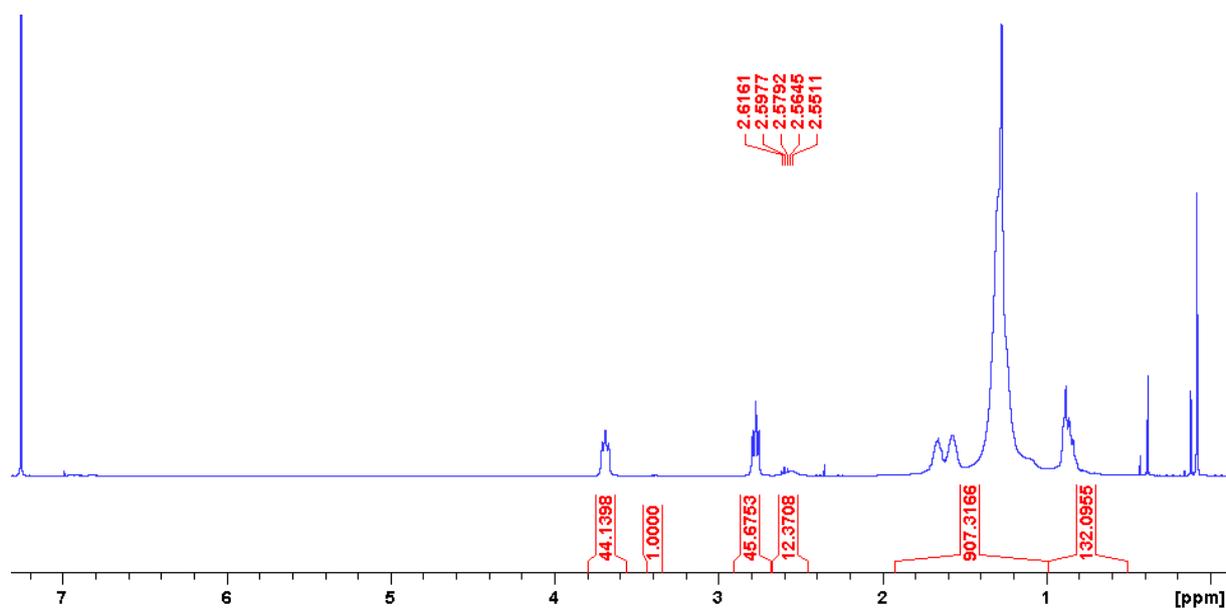


Figure 5-256 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{10000}\text{-NH-(CO)-PA-1}_{3000}$

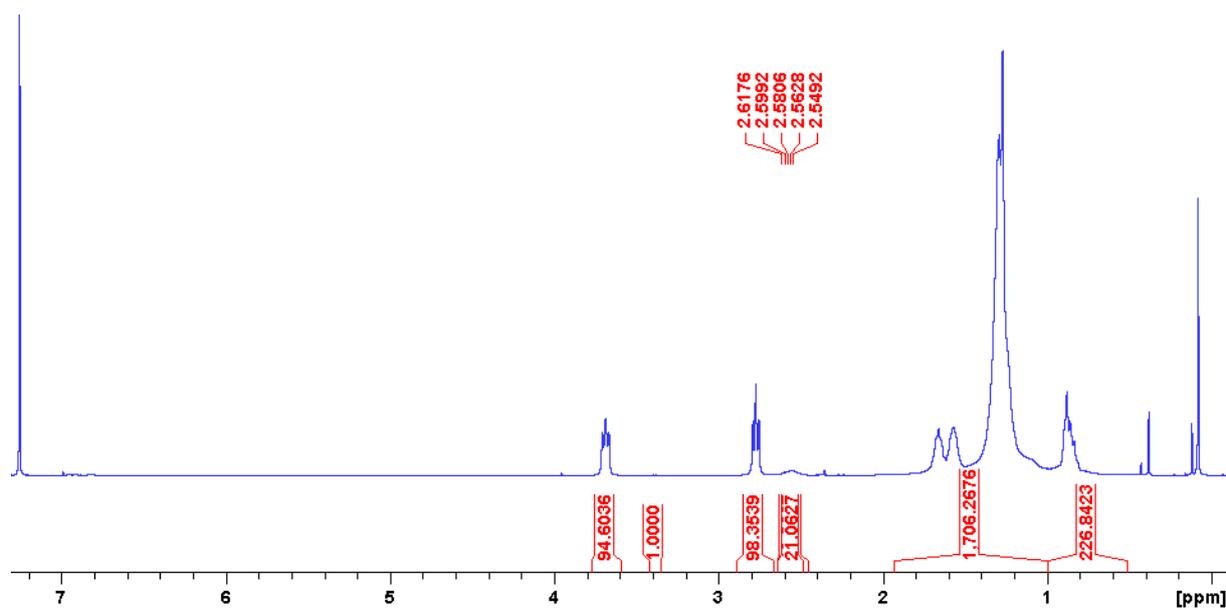


Figure 5-257 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{2000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$

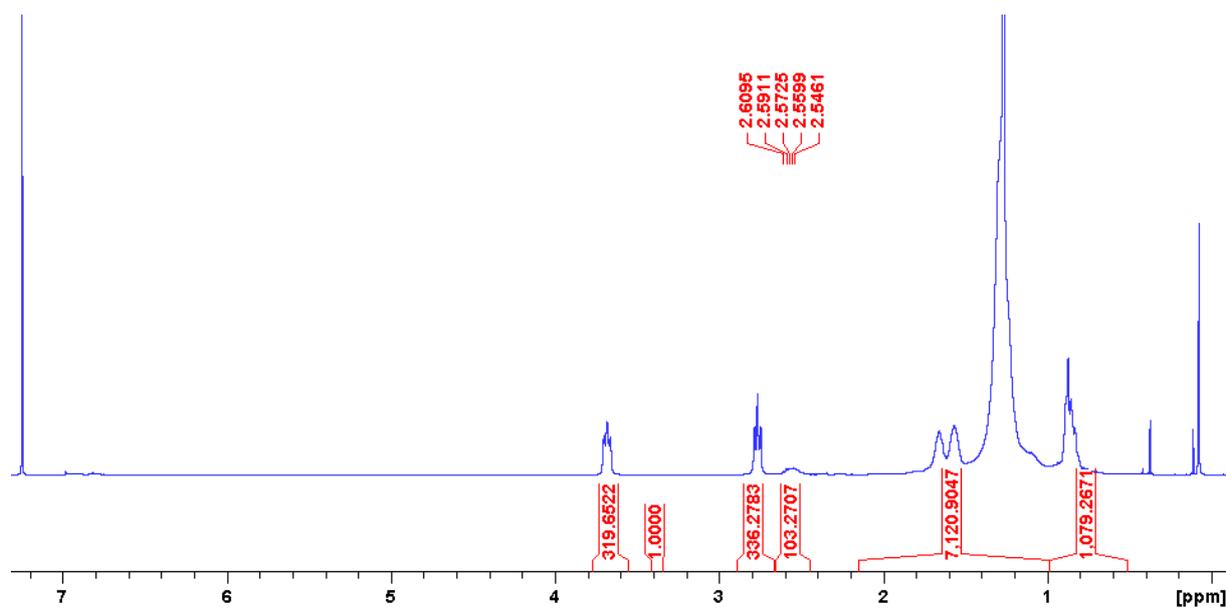


Figure 5-258 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{5000}\text{-(CO)-NH-PA-11}_{600}$

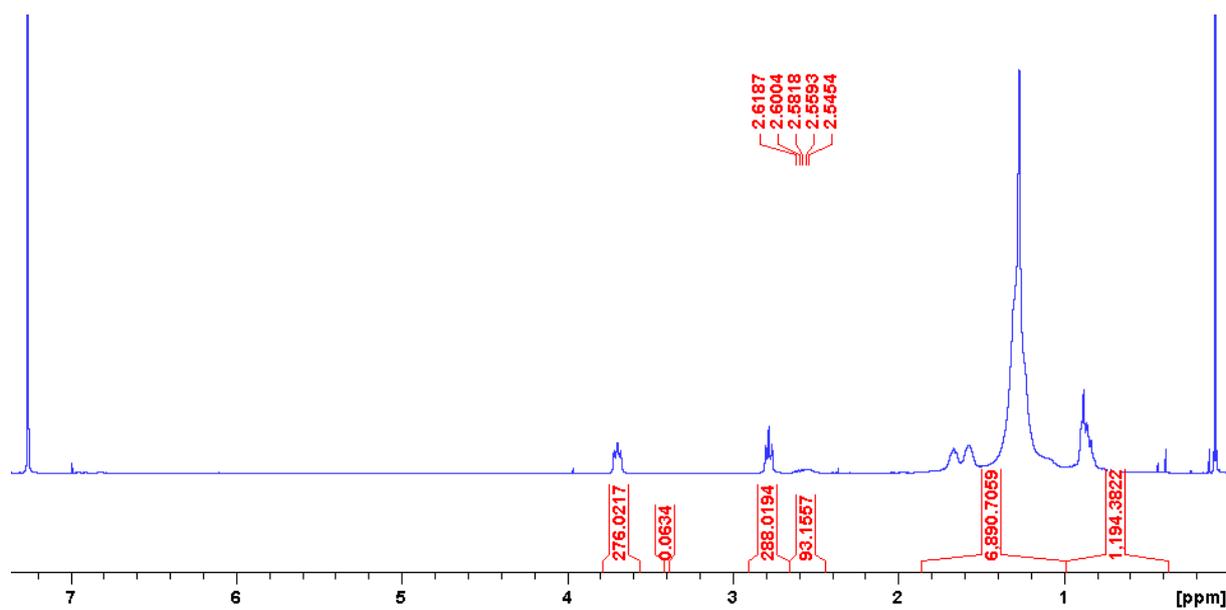


Figure 5-259 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{10000}-(\text{CO})-\text{NH}-\text{PA}-11_{600}$

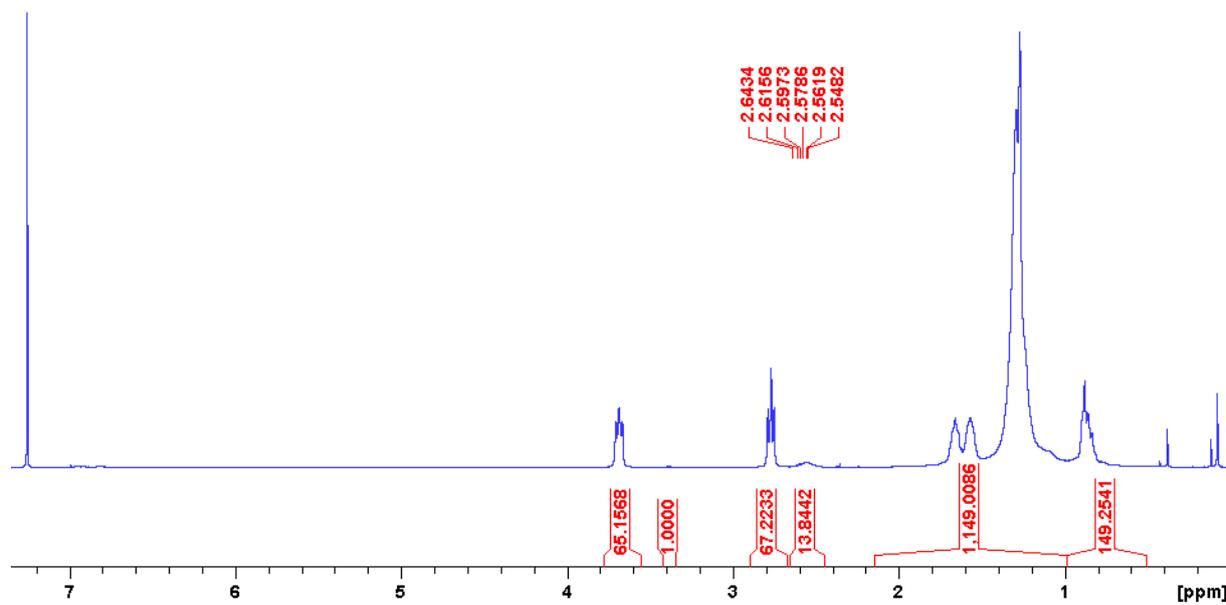


Figure 5-260 : RMN ^1H dans CDCl_3/TFA (4/1, V/V) du $\text{PAP}_{5000}-(\text{CO})-\text{NH}-\text{PA}-11_{1500}$

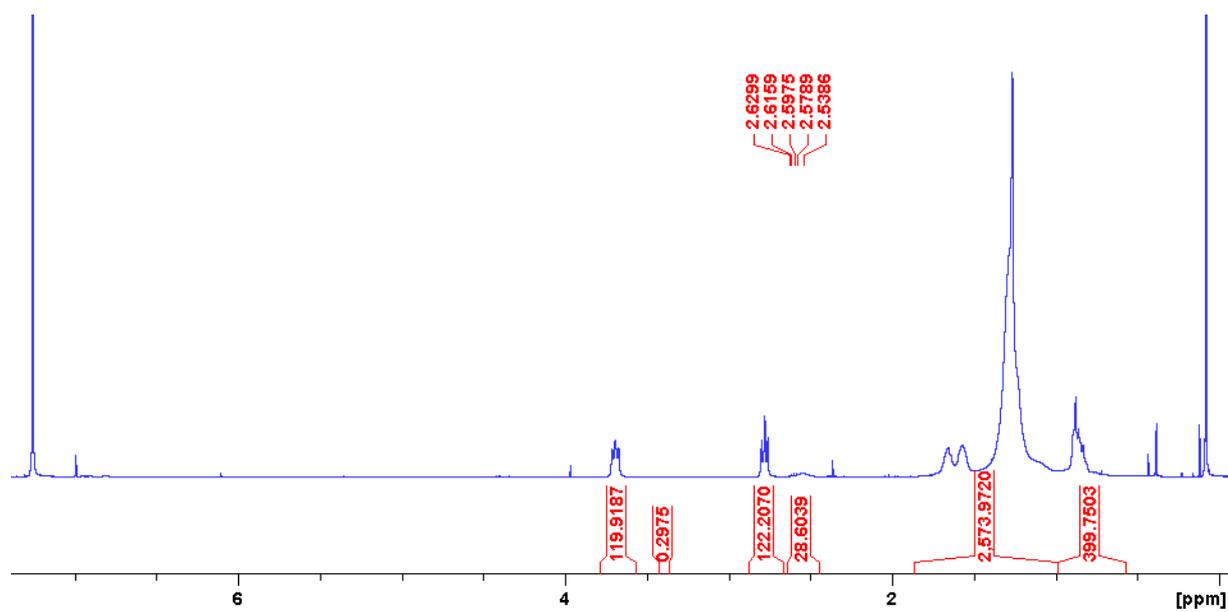


Figure 5-261 : RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀

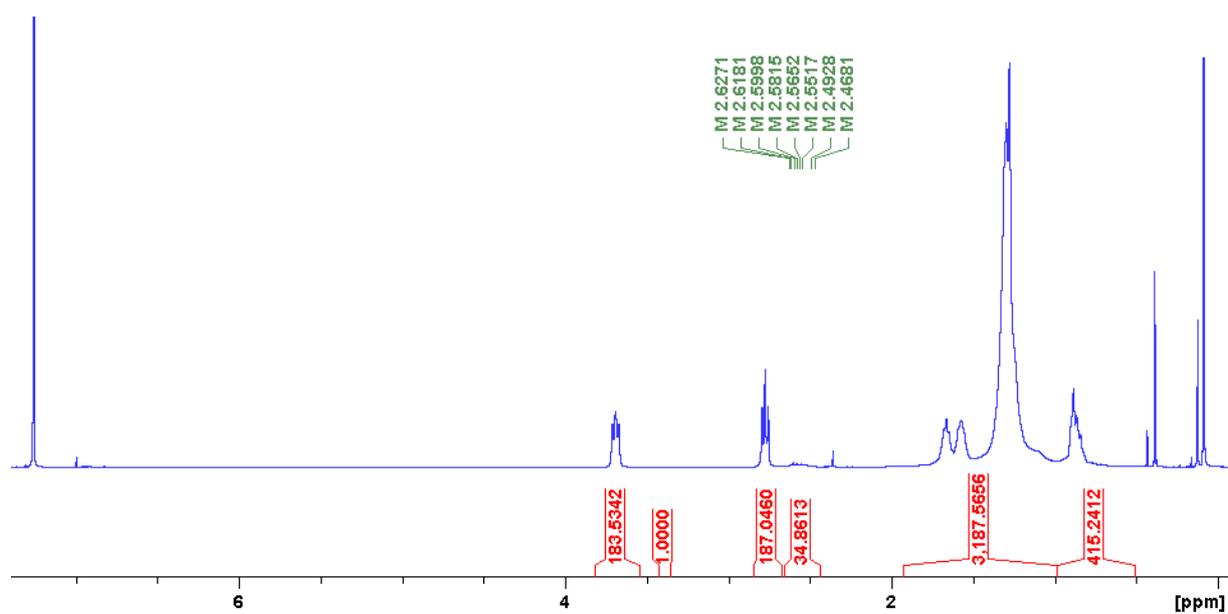


Figure 5-262 : RMN ¹H dans CDCl₃/TFA (4/1, V/V) du PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀

Annexe 2 : Rhéologie

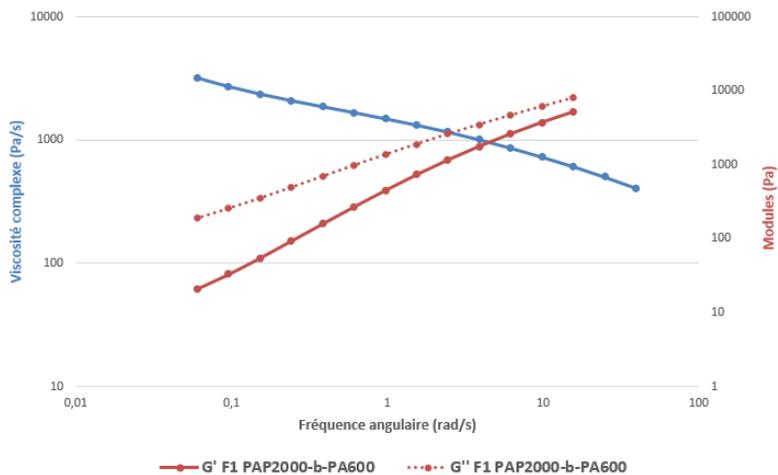


Figure 5-263 : Rhéologie en fréquence du PAP₂₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀

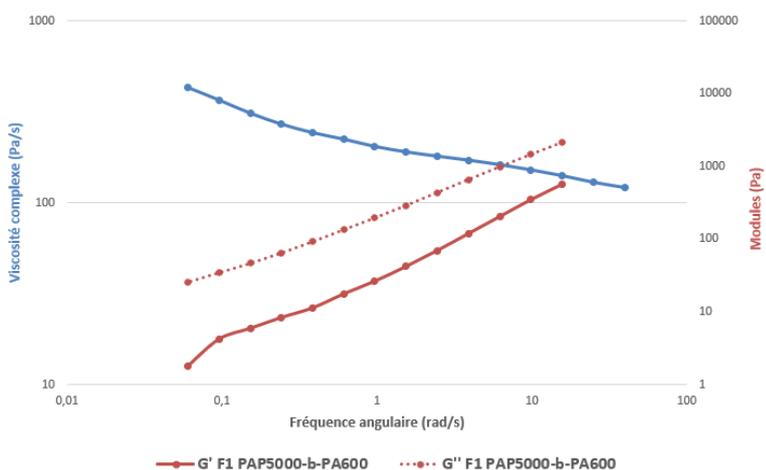


Figure 5-264 : Rhéologie en fréquence du PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀

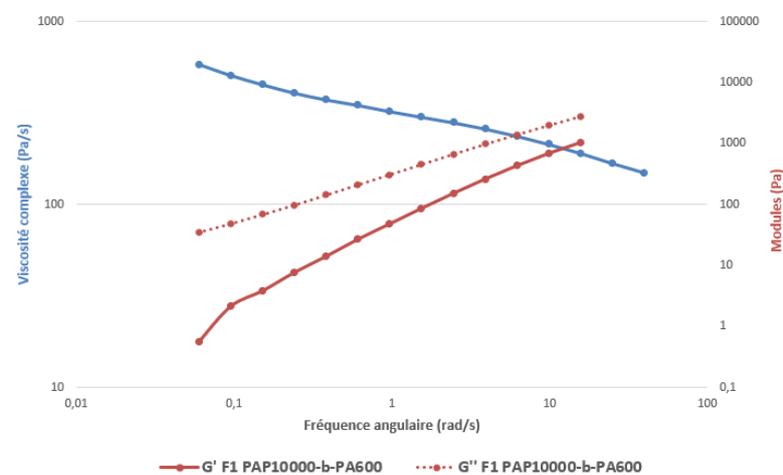


Figure 5-265 : Rhéologie en fréquence du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₆₀₀

Chapitre 5

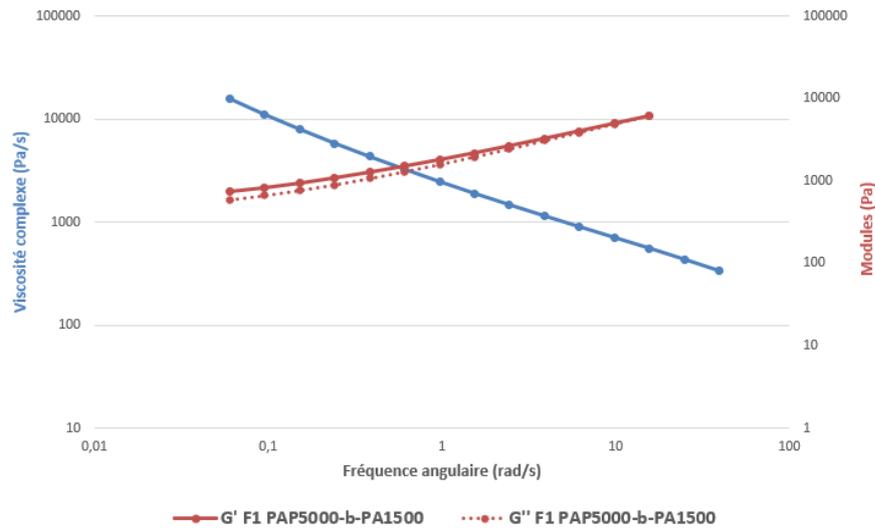


Figure 5-266 : Rhéologie en fréquence du PAP₅₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀

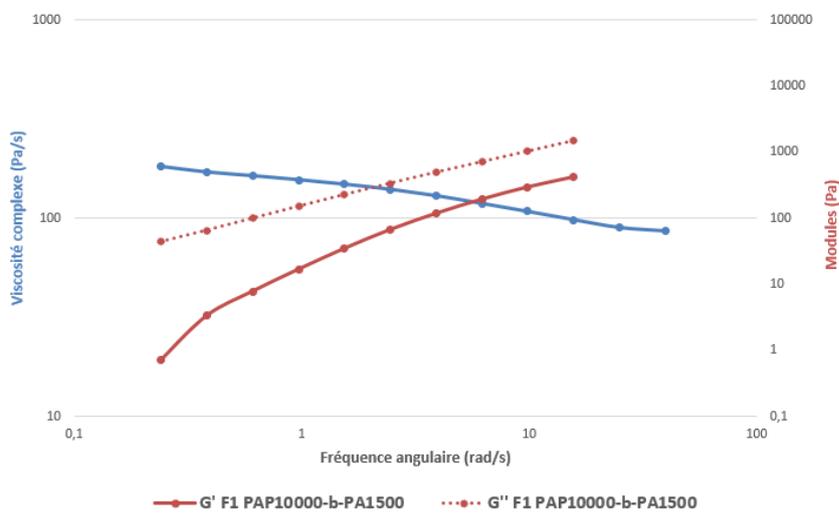


Figure 5-267 : Rhéologie en fréquence du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₁₅₀₀

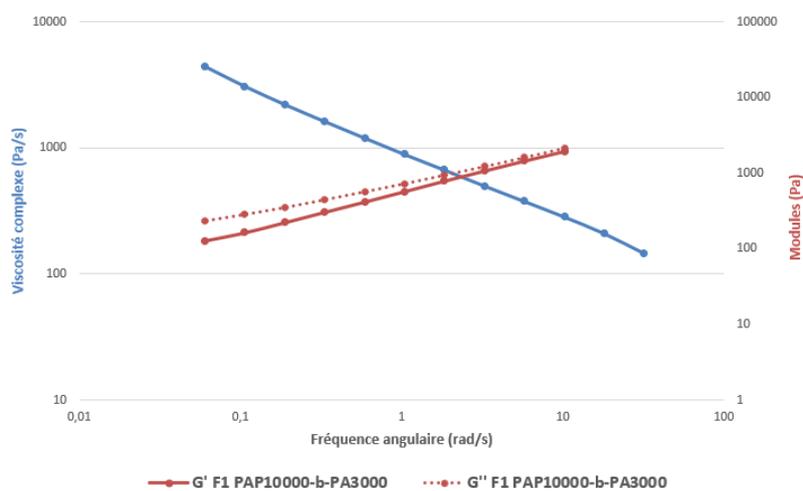


Figure 5-268 : Rhéologie en fréquence du PAP₁₀₀₀₀-NH-(CO)-PA-11₃₀₀₀

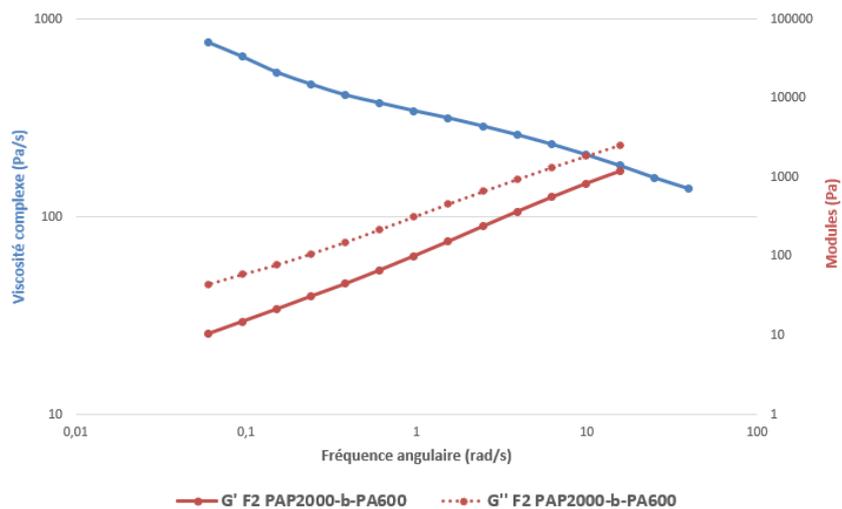


Figure 5-269 : Rhéologie en fréquence du P₂₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀

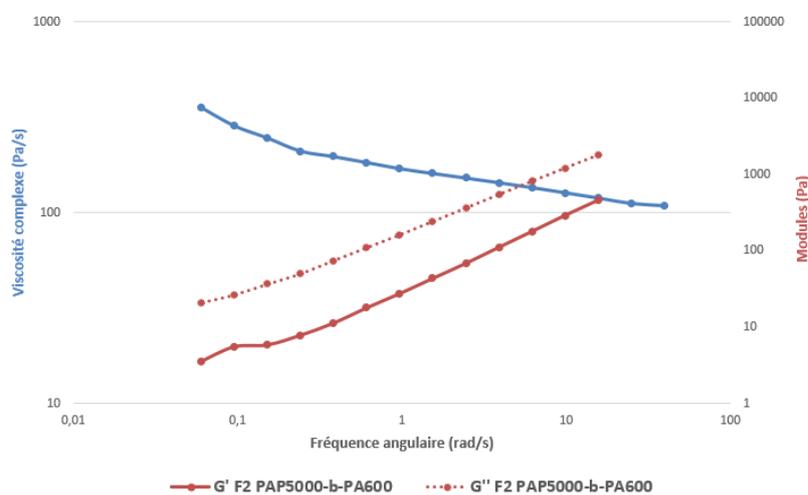


Figure 5-270 : Rhéologie en fréquence du P₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀

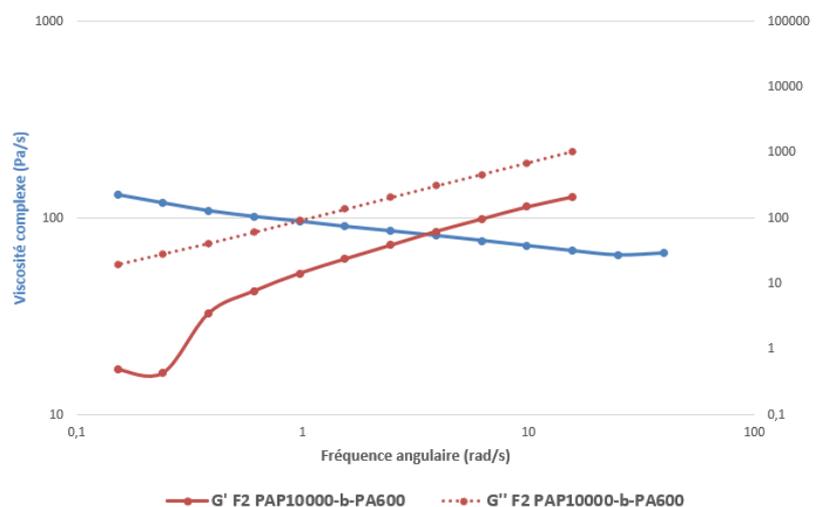


Figure 5-271 : Rhéologie en fréquence du P₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₆₀₀

Chapitre 5

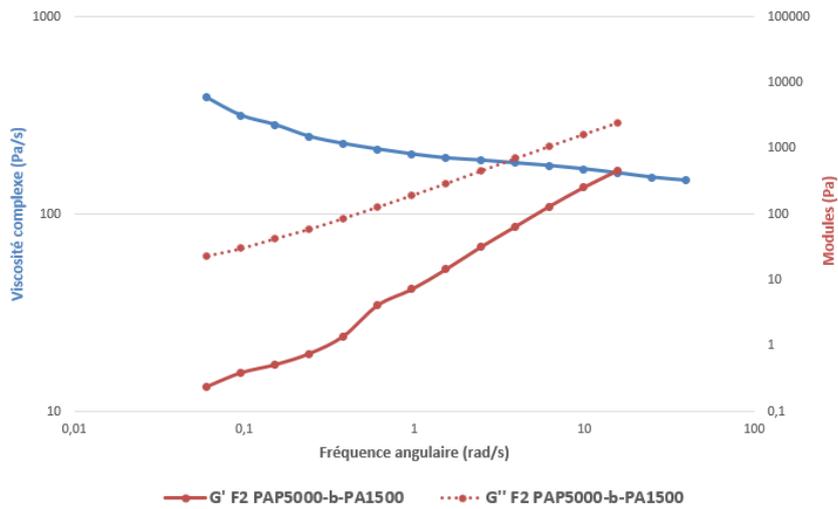


Figure 5-272 : Rhéologie en fréquence du PAP₅₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀

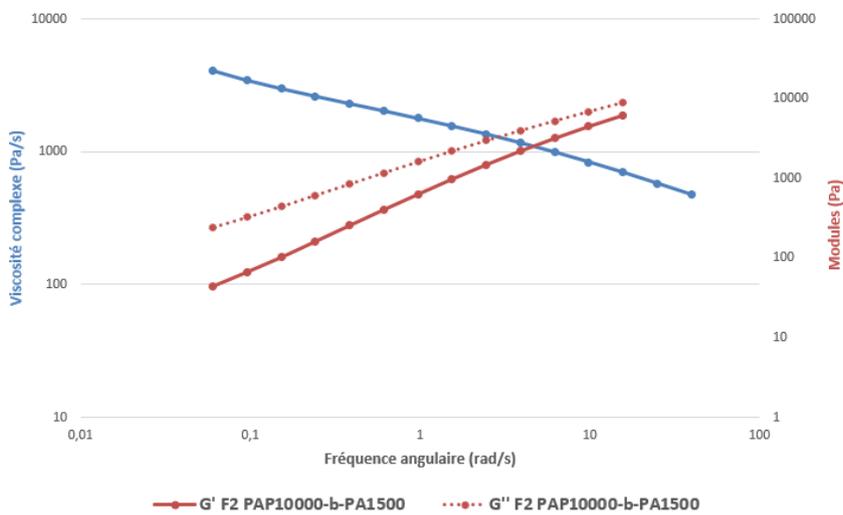


Figure 5-273 : Rhéologie en fréquence du PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₁₅₀₀

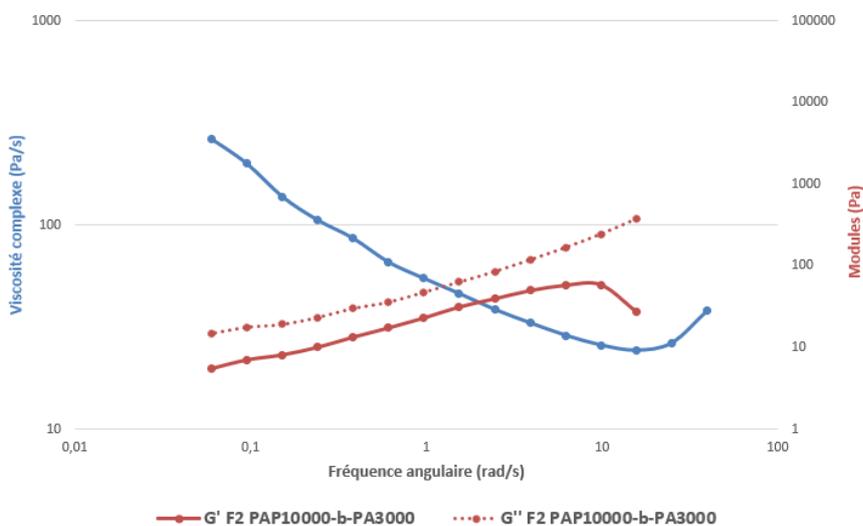


Figure 5-274 : Rhéologie en fréquence du PAP₁₀₀₀₀-(CO)-NH-PA-11₃₀₀₀

Conclusions et perspectives

Le but de cette thèse était de développer de nouveaux élastomères thermoplastiques totalement biosourcés avec le PA-11 comme bloc rigide. Dans le chapitre bibliographique, de nombreuses possibilités ont été discutées qui permettent de remplacer les blocs ‘souples’ polyéther, principalement le PTMG, contenu dans les gammes *Pebax*® d’Arkema et notamment dans la gamme « 33 » utilisant le PA-12 comme bloc rigide. Le *Pebax*® 2533, de dureté 25D, a été le produit référence de cette étude. Ce produit est le plus souple de sa gamme. Une cible d’Arkema est d’obtenir un copolymère multi-blocs plus souple que le *Pebax*® 2533 tout en gardant les caractéristiques d’un *Pebax*®, faisant de ce copolymère un matériau de choix en comparaison aux COPE et TPU. Pour cela, le bloc souple biosourcé doit remplir un certain nombre de prérequis :

- être commercialement disponible afin que l’approche économique soit viable,
- posséder une faible T_g proche de celle du PTMG (- 86 °C) pour garder la mobilité entre les points de réticulation physique, et une faible affinité avec le bloc rigide PA-11 cristallin afin de favoriser le phénomène de ségrégation de phase,
- autoriser une synthèse des copolymères multi-blocs compatible avec les équipements existants utilisés pour la synthèse du PA-11 (réaction de polycondensation).

Les investigations des blocs souples biosourcés décrits dans la littérature nous ont conduits à choisir les dimères d’acides gras de la gamme *Pripol*® 1009 diacide et 2033 diol pour la préparation de pré-polymères polyester de basse T_g . Ces derniers, commercialisés par la société CRODA, ont déjà été décrits pour la synthèse de TPEs et donnent accès à des pré-polymères de T_g de l’ordre de -50 °C. Finalement ils remplissent tous les prérequis énoncés ci-dessus. A noter qu’il est également possible de synthétiser des blocs souples polyamide issus du *Pripol*® 1009 diacide et de la *Priamine*® 1075 diamine.

A partir de ces dimères de la gamme commercialisée par CRODA, tous les pré-polymères souples, nécessaires à la réalisation des poly(ester-b-amide) (PEsBA) et copolyamide (COPA) multiblocs ont été synthétisés (Chapitre 2). Six pré-polymères polyester (3 à terminaison diacide et 3 à terminaison diol) de taille contrôlée (2000, 5000 ou 10000 g/mol) ont été

Conclusion et perspectives

synthétisés. Ces pré-polymères possèdent quasiment tous la même T_g autour de -52 °C . De même, six pré-polymères polyamide de taille contrôlée (2000, 5000 ou 10000 g/mol) ont été synthétisés (3 à terminaison diacide et 3 à terminaison diamine). La T_g de ces pré-polymères polyamide varie entre -40 °C et -20 °C avec la taille du bloc.

De même, six pré-polymères PA-11 ont été préparés à partir de l'acide amino-11-undécanoïque et d'un limiteur de chaîne ; trois pré-polymères PA-11 (diCOOH) de taille variable (600, 1500 ou 3000 g/mol) ont été synthétisés en présence d'acide sébacique et trois autres PA-11 (diNH₂) en présence de la 1,10 décane diamine. Ces PA-11 difonctionnels présentent une ou plusieurs températures de fusion qui augmentent avec leur taille. Le mode de cristallisation (α et/ou γ) dépend également de la taille du bloc. De plus, la phase γ pseudo-hexagonale s'efface au profit de la phase α triclinique, habituellement rencontrée pour le PA-11, lorsque la taille du bloc augmente de 600 à 3000 g/mol. L'ensemble de ces pré-polymères souple et rigide ont été caractérisés sur le plan de leur structure moléculaire, de la nature des bouts de chaîne et de leur dimension.

Le chapitre 3 a été dédié à l'élaboration selon un procédé en masse de 18 copolymères multiblocs de type PEsBA *via* deux types de polycondensation à la stœchiométrie 1 : 1 des fonctions réactives terminales des pré-polymères, à savoir des réactions de polyesterification conduisant à 9 grades de HO-PEs-O-(CO)-PA-11-COOH (Famille 1) ou de polyamidification conduisant à 9 grades de HOOC-PEs-(CO)-HN-PA-11-NH₂ (Famille 2). Pour chaque famille, les 9 copolymères possèdent une proportion massique en phase souple qui varie de 40 % à 95 %. De même, pour un même ratio phase souple/phase rigide, l'effet de la taille des blocs constitutifs des copolymères peut varier, ce qui permet d'évaluer ce paramètre sur la morphologie et les propriétés de ces copolymères. De manière générale, pour les deux familles, les réactions d'extension de chaîne par polycondensation sont beaucoup plus efficaces et conduisent à des copolymères multiblocs de masses molaires moyennes 'satisfaisantes', lorsque les pré-polymères, et en particulier le bloc PA-11 cristallin, sont de faible masse molaire (600 g/mol). Une viscosité trop importante des mélanges de pré-polymères de masse molaire élevée (> à 5000 g/mol pour les PEs et 1500 g/mol pour les PA-11) ou une moins bonne maîtrise de la nature des bouts de chaîne, peut expliquer les difficultés de synthèse dans ce cas. Il est également fortement probable que le type de réacteur et le mode d'agitation ne soient pas parfaitement adaptés pour ces pré-polymères. Pour les deux familles et de manière prévisible, les modules d'élasticité à température ambiante sont plus élevés lorsque la proportion en phase rigide augmente ; ils varient de 1 à 200 MPa. Ces résultats sont en accord avec une

augmentation du taux de cristallinité du bloc PA-11 lorsque la proportion en phase rigide augmente. Néanmoins, pour une même proportion entre phases souple et rigide, les modules d'élasticités sont plus faibles lorsque la taille des blocs augmente car les masses molaires sont plus faibles. Ceci oriente le choix de l'utilisation de blocs petits car cette première étude démontre l'importance de l'effet multiblocs sur les propriétés de ces TPEs. En effet, des valeurs très proches du facteur de perte du PEBA contenant le PA-11 (0,05) sont obtenus à température ambiante voire égale à 0,05 à plus haute température (entre 40 et 60 °C) pour les copolymères dont les blocs sont les plus petits. Pour rappel l'objectif est de comprendre comment obtenir les valeurs les plus faibles possibles sachant que le *Pebax*® 2533 possède une valeur de 0,02 à température ambiante (entre 10 et 30 °C). Sur le plan morphologique, tous les copolymères présentent une ségrégation de phase avec une phase cristalline, PA-11 et deux phases amorphes, l'une ester d'une T_g autour de -50 °C et l'autre, amide, dont la T_g est dépendante de la taille du bloc rigide. Les T_g des phases rigides sont uniquement observées en DMA. Cette démixtion de la phase amorphe atteste de l'incompatibilité entre les blocs polyester et polyamide.

Une comparaison des copolymères de ces deux familles démontre les bénéfices de liens amide entre les blocs en comparaison aux liens ester. La réaction de polyamidification (Famille PEsBA 2) entre pré-polymères souple et rigide permet en effet d'obtenir des masses molaires plus élevées jusqu'à 50000 g/mol et des propriétés mécaniques (taux de cristallinité, module d'élasticité au plateau caoutchoutique, facteur de perte) plus en accord avec les objectifs de la thèse. Le choix des pré-PA-11 à terminaison diamine entraîne une cristallisation dans le mode α et/ou dans le mode γ , selon la taille du pré-polymère. Il semble que la morphologie (diminution de la taille des domaines) induite par la réaction d'extension de type amidification soit un facteur majeur pour l'obtention de résultats améliorés.

En revanche et pour la plupart des copolymères des deux familles, des viscosités très élevées ont été observées par analyse rhéologique à l'état fondu du copolymère. Il a été fait l'hypothèse que ce comportement était dû à la présence de trimères dans le *Pripol*® 1009 diacide, mais principalement dans le *Pripol*® 2033 diol. Ces derniers génèrent la formation de ramifications au sein du matériau ; cette viscosité est fortement remarquée même après la fusion des phases cristallines. En effet, pour la plupart des copolymères, lors d'essais rhéologiques en température, un comportement viscoélastique était observé jusqu'à 350 °C, température à laquelle les chaînes se désenchevêtraient. Ce type de comportement pose problème pour la mise en forme des polymères en fondu. Les différents procédés de mise en forme (injection, extrusion, ...) nécessitent un comportement liquide du polymère. Néanmoins, s'agissant des

Conclusion et perspectives

propriétés mécaniques, il a été montré qu'un faible apport de ramification (< 5 %) permettait de diminuer le facteur de perte à température ambiante.

Sur la base des résultats obtenus dans le chapitre 3 et afin de mieux comprendre l'effet de la morphologie de ces copolymères sur leurs propriétés mécaniques, le procédé de synthèse des copolymères a été modifié. Un premier, le procédé 2, a consisté à ne pas réaliser la synthèse du pré-polymère souple (diol ou diacide) et à utiliser directement les dérivés *Pripol*® 1009 et 2033 en polycondensation directe avec le pré-polymère PA-11. Quant au procédé 3, dénommé UE (une étape), aucun pré-polymère n'est préalablement élaboré et la polycondensation est réalisée à partir de tous les monomères de départ (*Pripol*® 1009 diacide, 2033 diol avec l'acide amino-11-undécanoïque, l'acide sébacique ou la 1,10 diaminodécane). De manière générale et en comparaison à la synthèse réalisée à partir des pré-polymères préalablement pré-formés, les procédés 2 et 3, pour une même composition entre phases souple et rigide, permettent l'accès à des copolymères de masses molaires en moyenne plus élevées que celles des copolymères du chapitre précédent, en accord avec un comportement plus liquide du milieu réactionnel constaté en rhéologie. Un des intérêts de ces procédés est de limiter les effets dus aux ramifications, permettant l'obtention de copolymères présentant des contraintes et des déformations à la rupture supérieures (pouvant dépasser 15 MPa et se déformer à plus de 1200 %), démontrant une résistance accrue pouvant être intéressante pour certaines applications. Ces procédés de synthèse entraînent également une baisse du taux de cristallinité (de quelques pourcent jusqu'à 50 %) de ces copolymères et une répartition beaucoup plus homogène des phases cristallines dans la matrice amorphe, comme il a pu être démontré par TEM et AFM. En effet, la morphologie de ces copolymères ainsi formés fait état d'une phase cristalline et d'une seule phase amorphe, démontrant dans ces cas une affinité entre les unités ester et amide. Les copolymères ainsi formés possèdent des modules élastiques au plateau caoutchoutique plus élevés que leur homologues PEsBA 1 et 2 et, de façon très intéressante, des facteurs de perte aux alentours de 0,05, valeur très proche de la référence *Pebax*® 2533 voire meilleur que la référence PEBA constitué de PTMG (2000 g/mol) et de PA-11 diacide (600 g/mol). Les meilleurs résultats sont obtenus avec le procédé SPS et là encore, par le biais de l'utilisation des pré-PA-11 diamine. Le procédé UE conduit à des résultats très intéressants en lien avec la cinétique de réaction qui est plus rapide que pour la synthèse des PEsBA par la voie « pré-polymère ».

Dans le dernier chapitre, 12 copolyamides (COPA) contenant des pré-polyamides souples et les PA-11 rigides utilisés sont décrits. Là encore deux choix de synthèse étaient possibles. Ainsi,

d'une part, ont été synthétisés et analysés, 6 copolymères $H_2N-PAP-NH-(CO)-PA-11-COOH$ constitués des pré-polymères polyamides souples PAP diamines ($H_2N-PAP-NH_2$) et des pré-polymères rigides diacide PA-11. D'autre part 6 copolymères $HOOC-PAP-(CO)-HN-PA-11-NH_2$, issus de la polyamidification des pré-polymères PAP diacides et des pré-polymères PA-11 diamine, ont été synthétisés et analysés. De manière récurrente, l'utilisation des blocs rigides ($H_2N-PA-11-NH_2$) a permis l'obtention de masses molaires supérieures que lors de l'utilisation des $HOOC-PA-11-COOH$. Ces blocs souples amide permettent d'avoir des polymères à l'aspect plus rigides que les PEsBA pour une même composition en phase souple et rigide, en témoigne les valeurs plus élevées des modules élastiques. Malgré une affinité plus importante entre les différentes phases polyamide, une ségrégation de phase subsiste, à l'exception du copolymère $PAP_{2000}-PA-11_{600}$ qui possède un bloc PA-11 court. Finalement ce chapitre consolide l'idée que la réaction de polyamidification entre les blocs permet d'atteindre des caractéristiques mécaniques plus en accord avec l'objectif et démontre également qu'il est préférable que le bloc rigide PA-11 porte des fonctions amine terminales pour l'obtention de masses molaires et de taux de cristallinité plus élevés. De plus, il est probable que le mode de cristallisation γ pseudo-hexagonal soit bénéfique notamment pour le retour élastique. En effet des résultats plus encourageants sont obtenus pour certains $HOOC-PAP-(CO)-HN-PA-11-NH_2$, car ces derniers possèdent un facteur de perte plus faible ($< 0,1$) à température au-dessus de l'ambiante (60 à 90 °C). Ces copolymères COPA n'étant pas constitués de *Pripol*® 2033 diol, les chaînes possèdent moins de ramifications. Ceci entraîne une viscosité plus faible et des valeurs de contraintes et de déformations à la rupture, relativement élevées (jusqu'à 20 MPa et plus de 1000 %). De plus certains copolymères ont même cristallisé sous contrainte, phénomène qui n'avait pas été observé dans le cas des PEsBA.

En résumé de cette étude, l'utilisation de dimères d'acide gras et de leurs dérivés permet d'atteindre des propriétés intéressantes et valorisables, à savoir des modules assez élevés par rapport aux taux de phase rigide, un faible facteur de perte, des déformations et contraintes, à la rupture, élevées. En effet, les résultats décrits dans le chapitre 3 ont clairement montré que la réaction d'amidification était préférable pour atteindre des copolymères de masse molaire compatibles avec ces propriétés. Ce chapitre a mis également en évidence, l'incidence de la pureté des monomères sur la structure et les propriétés des copolymères synthétisés. Le chapitre suivant montre l'effet majeur du procédé de synthèse et notamment l'intérêt qu'il peut y avoir à ne pas préparer les pré-polymères au préalable. En effet, le procédé 2, par exemple, conduit à une morphologie bi-phasique où les petits domaines rigides cristallins sont répartis de manière

Conclusion et perspectives

homogène dans la matrice amorphe souple. Ce résultat semble être un point clé en regard des objectifs de l'étude. Finalement, à part dans le chapitre 5, l'augmentation de la taille des blocs, notamment le bloc rigide n'a pas eu l'effet escompté sur les propriétés, *via* l'augmentation de la cristallinité du bloc PA-11. La difficulté d'avoir de hautes masses molaires (> 30000 g/mol) lors de l'utilisation des blocs les plus longs étant la principale raison. Cependant le bloc rigide doit être assez grand pour qu'il y ait assez de liaisons hydrogènes formées ($>$ ou $=$ à 600 g/mol). Un bloc rigide diamine compris entre 600 g/mol et 1500 g/mol est idéal. De plus cela permet l'existence de la phase cristalline γ .

Enfin, le dernier objectif était d'avoir un matériau plus souple que le *Pebax*® 2533. Cependant, pour l'instant, il a été possible d'avoir les meilleurs résultats pour les copolymères type PEsBA issus du procédé 2 ayant un module élastique au plateau caoutchoutique plus élevé que le *Pebax*® 2533. Ceci témoigne de leur rigidité supérieure. Néanmoins ils avaient une proportion massique en phases rigide et souple, égales.

Afin d'avoir un matériau plus souple il faudrait alors introduire, avec le bloc rigide une proportion plus importante de *Pripol*® 2033 diol pour qu'en moyenne les segments souples créés soient plus grands (> 2000 g/mol). Ainsi il serait possible d'obtenir un copolymère entièrement biosourcé plus souple que le *Pebax*® 2533, et pour autant proches des caractéristiques des TPE *Pebax*®.

Les limites de l'utilisation des *Pripol*® sont :

- Leur pureté
- Le caractère amorphe des blocs souples synthétisés, ne permettant pas d'avoir un faible facteur de perte à froid (entre -20 et 0 °C), tout en ayant un module élastique élevé entre ces températures.
- La T_g relativement plus élevée (-52 °C) par rapport à celle du PTMG (-86 °C) de ces blocs polyester limitant l'accès à des grades très souples avec une proportion en phase rigide assez importante.

Ainsi, il pourrait être intéressant d'obtenir un grade plus rigide que *Pebax*® 7433 ou le *Pebax*® 80R53 (contenant du PA-11). Ces grades sont composés en très grande majorité de PA-11. Une des cibles d'Arkema est d'élargir la gamme en termes de dureté. Dans le chapitre 4, certains copolymères issus du procédé 2 de composition 77% en phase souple et 23 % en phase rigide

étaient plus rigides que le *Pebax*® 2533. Il serait alors possible à composition égale en phase souple et rigide d'avoir des copolymères plus rigides que le *Pebax*® 80R53.

Il serait également intéressant de connaître réellement l'impact de la phase cristalline γ du PA-11 sur les propriétés des PEBA contrairement aux *Pebax*® de la gamme R-New® contenant des blocs PA-11 diacide. Tout au long de ce manuscrit, il est possible que la phase γ ait été un moteur pour l'obtention de propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, il n'a pas été possible de le quantifier. Pour cela il faudrait modifier les fins de chaînes d'un PTMG diol en diacide et contrôler les masses molaires des copolymères étudiés pour les comparer convenablement.

Enfin pour aller plus loin, il serait intéressant de réaliser une batterie de tests mécaniques, habituellement réalisés pour les *Pebax*® et autres TPE tels que des tests de faibles contraintes répétées, ou flexions répétées. En effet pour réellement savoir si ces copolymères possèdent un avenir industriel, les caractérisations effectuées dans ce manuscrit ne suffisent pas. Des caractérisations supplémentaires pourraient permettre de mieux se rendre compte de leurs potentiels afin de déterminer les applications pour lesquelles il serait intéressant de les incorporer.

Enfin, les perspectives industrielles de ces travaux seront mises en lumière dans un brevet sur la base des résultats des procédés novateurs du chapitre 4.

Matériel et méthodes

I. Matériel

Les Pripol® 1009, 2033, 1013, priamine 1075, nous ont été gracieusement fournis par CRODA.

L'acide amino 11 undécanoïque nous a été gracieusement fourni par Arkema.

Le tetrabutoxyde de zirconium à 80% en masse dans une solution de butanol, et le méta-crésol ont été achetés chez ABCR.

L'isopropoxyde de titane à 98% a été acheté chez Acros.

L'acide sébacique, l'anhydride trifluoro acétique, l'alcool benzylique, et la solution d'acide perchlorique à 0,1M dans l'acide acétique ont été achetés chez Alfa Aesar.

Le chloroforme deutéré a été acheté chez Eurisotop.

L'acide benzoïque, l'acide acétique glacial, et le phtalate acide de potassium d'une pureté supérieure à 99,95% ont été achetés chez Merck.

La 1,10 décane diamine a été achetée chez TCL.

II. Méthodes

II.1. Résonance magnétique nucléaire (NMR)

Toutes les caractérisations NMR ont été effectuées à 298 K dans le CDCl₃ ou le CDCl₃/TFA (4:1, v/v) sur spectromètre Bruker Avance de 400MHz.

II.2. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La masse molaire des pré-polymères et les dispersités ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), sur un appareil Ultimate 3000 Thermoscientific, équipé d'un détecteur à barrettes diodes, d'un détecteur de diffusion de la lumière multi-angles, et d'un détecteur de différence d'indice de réfraction Wyatt technology. Les polymères ont été séparés sur trois colonnes de gel G2000, G3000 et G4000 TOSOH HXL de dimensions 300*7,8 mm (limites d'exclusions de 1000 Da à 400000 Da) en utilisant comme éluant du THF. Le volume d'injection est de 40 µL et l'élution est effectuée à un débit de 1 mL/min et à une température

Matériel et méthodes

de 40 °C. Les masses molaires moyennes ont été déterminées à partir d'une courbe de calibration polystyrène.

II.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures DSC ont été effectuées sur un appareil DSC Q100 (TA instruments). Les échantillons ont d'abord été refroidis jusqu'à -80°C puis chauffé jusqu'à 240 °C ou $T_f + 30$ °C, température à partir de laquelle l'histoire thermique est totalement effacée, à une vitesse de 20 °C/min. Puis les échantillons sont refroidis à 20 °C/min jusqu'à -80 °C et finalement chauffé de la même manière que la première chauffe. Les T_g et fusions sont relevées grâce à la deuxième chauffe.

II.4. Mise en forme

Les films d'une dimension de 6*6*0,2 cm était formés sous presse à $T_f + 40$ °C sous une pression de 10 bars pendant 15 min. Ils refroidissaient à temperature ambiante.

II.5. Analyses mécaniques différentielle (DMA)

Les échantillons découpés à partir des films réalisés sous presse et séchés 18h à 70 °C sous vide, ont été étudiés sur l'appareil de DMA TA instruments RSA3 de $T_g - 5$ °C relevée en DSC jusqu'au fluage du polymère à 3 °C/min. Les mesures sont effectuées en mode traction a une fréquence de 1 Hz, a une force statique initiale de 0,1 N, and et une déformation de 0.1%.

II.6. Microscopie à force atomique (AFM)

L'observation de la morphologie des surfaces des échantillons de copolymères mis en formes a été réalisé sur un microscope a force atomique Bruker Dimension FastScan en tapping mode, muni de Silicon cantilevers (Fastscan-A) avec un rayon typique de ≈ 5 nm, un spring constant de 18 N m⁻¹ et un cantilever d'une fréquence de résonance de 1.4 MHz.

II.7. Microscopie elctronique à transmission (TEM)

Les échantillons ont été préparés et analysés au Bordeaux Imaging Center, faisant partie de l'infrastructure nationale FranceBioImaging, par S. Lacomme. Les échantillons ont été coupés à -120°C par un couteau diamand (Diatome, Bienne, Suisse) grâce à l'ultramicrotome (EM UC7-FCS, Leica Microsystems, Vienne, Autriche). Les sections ultrafines d'une épaisseur

nominale moyenne de 90 nm ont été déposées sur des grilles en cuivre munis de films de carbones.

De la vapeur d'iode a été utilisé pour révéler la structure. Des billes d'iode sont écrasées dans un mortier pour obtenir 0,1 g de poudre. Les grilles sont mises dans une enceinte fermée avec l'iode à 52 °C pendant 30 min pour que la vapeur s'y dépose.

Les grilles sont ensuite analysées par le microscope électronique à transmission (Talos F200S G2 - Thermofisher - Eindhoven) utilisant un courant d'accélération de 200 kV et équipé d'une caméra 4K*4K One View (Gatan, Paris (France)).

II.8. Dynamométrie

Les essais de tractions ont été effectuées, sur au moins 3 éprouvettes normalisées H3 après découpe à l'emporte pièces des films formés sous presse puis séchés sous vide 18h à 70 °C, sur le dynamomètre MTS QTest 25 tensile test apparatus. La distance entre les mors était d'environ 20 mm et la vitesse de traction était de 50 mm/min.

II.9. Rhéologie

Les propriétés rhéologiques ont été évaluées par le rhéomètre Anton Paar MCR 302 équipé d'un four avec un flux d'azote. Les essais sont réalisés sur des pastilles de 6 mm de diamètre préalablement séchées sous vide 18h à 70 °C et pressée sous la géométrie plan-plan ($d = 8$ mm), à 1,2 mm de d'épaisseur, pour finalement faire 8 mm de diamètre. L'échantillon est fondu entre les plans à 220 °C le temps que la température se rééquilibre à 220°C. Les propriétés en fondu sont obtenues grâce à un test en fréquence entre 100 et 0,6 rad/s avec une déformation dans le domaine linéaire de 5%. La viscosité complexe (η^*), le module de conservation (G'), et de perte (G'') sont recueillis. Au préalable, une étude sur le domaine linéaire de l'échantillon est réalisée. Un test à fréquence fixée, à 220 °C, entre 0,1% de déformation jusqu'à 10 % de déformation est effectué. Si la courbe de module de conservation en fonction du pourcentage de déformation est une droite affine alors l'échantillon se trouve dans le domaine linéaire. Les échantillons étaient tout le temps dans le domaine linéaire autour des 5% de déformation choisis.

II.10. Diffusion des rayons X

WAXS : Les analyses de diffusion aux rayons X aux grands angles ont été réalisées par Ahmed Bentaleb au centre de recherche Paul Pascal (CRPP). Les mesures de diffraction Rayons X ont été réalisées sur le montage RX du CRPP composé d'un générateur RIGAKU MicroMax 007HF à anode rotative en cuivre couplé à un miroir confocal Osmic Max-Flux et une ligne de collimation à 3 pinholes qui délivre un faisceau de $1,28 \times 10^{-15}$ J (soit une longueur d'onde de $1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées par détecteur Image Plate bidimensionnel Mar345 de MARRESEARCH.

Les échantillons sont exposés 2h et placés à une distance de 124 mm du détecteur donnant accès à une gamme d'angle 2θ allant de 1° à 50° . Les diffractogrammes de l'intensité diffractée $I(q)$ en fonction de l'angle 2θ sont obtenus en traitant les images avec le logiciel FIT2D.

SAXS : Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil XEUSS 2.0 fabriqué par la société XENOCES (Figure II-3). Son tube scellé à anode de cuivre fonctionne sous une tension de 50 kV et un courant de 0,6 mA. Couplé à un miroir optique à simple réflexion FOX3D XENOCES centré sur la raie $K\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) du cuivre, le système délivre un faisceau de 8KeV sous vide qui est collimaté et défini par un ensemble de 2 fentes anti-diffusantes motorisées. Les échantillons sont exposés pendant 1h et les données sont collectées par un détecteur bidimensionnel DECTRIS PILATUS-330k placé à une distance de 1190mm donnant accès à une gamme de q comprise entre 0.009 \AA^{-1} et $0,29 \text{ \AA}^{-1}$. Les diffractogrammes de l'intensité diffractée $I(q)$ en fonction de l'angle 2θ sont obtenus en traitant les images avec le logiciel « FOXTROT » issu d'une collaboration entre XENOCES et les équipes du synchrotron « SOLEIL ».

II.11. Montage

