

## SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES À BASE DE POLYISOBUTÈNE

Cedric Vancaeyzeele

#### ► To cite this version:

Cedric Vancaeyzeele. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS DE POLYMÈRES À BASE DE POLYISOBUTÈNE. Polymères. Université de Cergy Pontoise (UCP), 2004. Français. NNT: . tel-01926220

## HAL Id: tel-01926220 https://hal.science/tel-01926220

Submitted on 19 Nov 2018

**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 de DOCTORAT de L'UNIVERSITÉ de CERGY-PONTOISE

Spécialité

#### CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMÈRES

Présentée par

Cédric VANCAEYZEELE

Laboratoire de Physico-chimie des polymères et des interfaces EA2528

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de CERGY-PONTOISE

Sujet de la thèse :

# SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉSEAUX INTERPÉNÉTRÉS

## **DE POLYMÈRES À BASE DE POLYISOBUTÈNE**

Soutenue le 15 Octobre 2004 devant le jury composé de :

- S. BOILEAU Examinateur
- O. FICHET Examinateur
- C. GAUTHIER Rapporteur
- D. HOURDET Président
- M. MAUZAC Rapporteur
- H-P. RATH Membre invité
- D. TEYSSIÉ Examinateur

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur Claude Chevrot directeur du laboratoire de Recherche de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces de l'Université de Cergy-Pontoise pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour sa gentillesse.

*Je remercie la société BASF pour son soutien financier et, plus particulièrement, Monsieur Hans-Peter Rath pour sa sympathie et son intérêt constant pour cette recherche.* 

*Je remercie le professeur Madame Dominique Teyssié pour avoir dirigé ce travail et pour son soutien constant et ses conseils avisés. Je lui exprime ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à mes recherches.* 

Un très grand merci également à Madame Odile Fichet pour ses nombreux conseils judicieux, sa disponibilité et la patience dont elle a su faire preuve au cours de ces trois années de thèse. Je lui suis également très reconnaissant pour la relecture de ce manuscrit.

J'adresse également mes remerciements à Mademoiselle Sylvie Boileau pour son soutien scientifique, ses précieux conseils et son entrain pour l'aboutissement de ces recherches.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Richard Blackborrow pour ses bons conseils et son enthousiasme concernant l'avancement de ces travaux.

Je désire exprimer ma sincère reconnaissance à Madame Catherine Gauthier et Madame Monique Mauzac pour avoir accepté de juger ce travail ainsi que Monsieur Dominique Hourdet pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire et en particulier Judith Laskar, Hyacinthe Randriamahazaka, Layla Beouch, Frédéric Vidal, François Tran-Van et Fabrice Goubard pour toute l'aide précieuse et pour leur bonne humeur qu'ils m'ont apportées au cours de ces trois années. Je remercie également Battatchona Amana pour sa disponibilité lors de la réalisation des images AFM.

Merci aussi aux étudiants et amis C. Plesse, V. Darras, M. Mallouki, R. Aïch qui ont su faire d'un cadre professionnel un espace dynamique, chaleureux et enrichissant.

## **Table des Matières**

## Introduction Générale

## **Chapitre I : Etude Bibliographique.**

## Combinaison d'un plastomère et d'un élastomère

I – Mélanges de polymères et réseaux	4
I-1 Séparation de phases dans les mélanges de polymères	4
I-2 – Réseaux de polymères	7
I-2-a- Polymères thermodurcissables.	7
I-2-b - Élastomères	8
II – Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs)	9
II – 1 – Synthèse	9
II-2- Séparation de phases dans les RIPs	11
II – 3 – Caractérisations des RIPs.	12
II- 3- a- Turbidité ou transparence.	13
II- 3- b- Analyse thermomécanique (DMA).	14
II – 3 – c- Modèles mécaniques	15
II -3-c-1- Les méthodes variationnelles.	15
II-3-c-2- Les méthodes phénoménologiques	16
II-3-c-3- Les méthodes auto-cohérentes.	
II -3-c-3-a- Modèle de Kerner.	19
II - 3 - c - 3 - b - Modèle de Budiansky	20
II - 3 - c - 3 - c - Modèle de Davies	20
II-3-c-4- Applications des modèles aux RIPs	21
II-3-d- Microscopie à Force Atomique (AFM)	
II-3-d-1 Principe.	
II-3-d-2 Imagerie AFM de mélanges de polymères multiphasés	23
III – Combinaisons d'un plastomère et d'un élastomère	
III - 1 – Combinaisons à base de polybutadiène	
III – 1 – a – Copolymères commerciaux	
III - 1 - b - RIPs	
III - 2 – Combinaisons à base de polydiméthylsiloxane	
III – 3 – Combinaisons à base de POE	
III - 4 - Combinaisons à base de PIB	
III-5 Conclusion	
I-V- Références	

## Chapitre II : Réticulation de Polyisobutènes difonctionnels

I- Les polyisobutènes difonctionnels utilisés dans ce travail.	49
I-1- Oppanol <sup>®</sup> BV : polyisobutène $\alpha, \omega$ - divinylique	49
I-2- Oppanol <sup>®</sup> BVD: polyisobutène α,ω-divinylidène	50
I-3- Oppanol <sup>®</sup> DL : polyisobutène $\alpha, \omega$ -dihydroxyle	51
II- Réseaux simples à base de polyisobutènes $\alpha, \omega$ -divinyliques	52
II-1 Réticulation par hydrosilylation	52
II-2 Réticulation par addition thiol-ène	54
II-2-1 Réticulation par le trithiol	56
III-2-1-a- Choix de la technique d'analyse cinétique	56
II-2-1-b-Effet de l'atmosphère.	60
II-2-1-c-Effet de la nature du solvant.	60
II-2-1-d-Effet de la concentration en amorceur ([amorceur]/[C=C])	61
II-2-1-e-Effet de la concentration en réticulant ([SH]/[C=C])	62
II-2-2 Réticulation avec le « tétrathiol »	63
III –Réticulation du PIB α,ω-divinylidène (BVD)	64
III-1 Fonctionnalisation du PIB $\alpha$ $\omega$ -divinvlidène (BVD)	65
III-2 Formation des réseaux à partir des PIB (BVD) fonctionnalisés à l'aide des thiols	67
III-2-1 Réticulation de PIB fonctionnalisés tétrathiol	68
III-2-1-a- Effet d'une charge	.69
III-2-1-b- Effet d'un plastifiant	72
III-2-2 Réticulation du PIB fonctionnalisé hexathiol	74
IV – Réticulation du Polyisobutène $\alpha, \omega$ –dihydroxyle	75
	70
IV -1- Etude cinetique de la formation du reseau PIB	/6
IV-2- Influence de la concentration en reticulant.	70
IV-3- Influence de la concentration en catalyseur DBTDL	00 00
V Propriétés thormoméaniques	00
v - r toprietes mermomecaniques	02
V-1 Etude des propriétés thermomécaniques d'un réseau PIB	82
V-2 Influence de la nature du réticulant	84
VI- Vieillissement des réseaux simples	85
VII- Applications	87
VIII- Conclusion.	88
VIII- Références	.90

## Chapitre III : Réseaux interpénétrés à base de PIB/PS.

I- Introduction.	92
II- Etude cinétique de la synthèse des réseaux	95
II-1- Détermination des conditions de synthèse	96
II-1-a- Effet de la température.	97
II-1-b- Effet de la concentration en amorceur	
II-1-c- Effet de la nature de l'amorceur.	100
II-2- Discussion	102
II – 3 – Conclusions	103
III- Caractérisations des RIPs.	104
III-1- Extractibles	104
III-2-Propriétés thermomécaniques des RIPs.	105
III-2-1- Influence de la proportion en polystyrène	105
III-2-2- Influence de la densité de réticulation de la phase PS	
III-2-2-1-Cas ou le PIB est majoritaire : PIB (70)/PS (30)	112
III-2-2-2- Cas ou le 15 est majoritaire : 1 IB (50)/15 (70)	114
III-2-4 - Conclusions	
III-3- Morphologie des RIPs · Modélisation des résultats de l'étude thermomécani	aue des
RIPs.	
III-3-1 Modélisation de l'influence de la composition sur la morphologie	124
III-3-2- Influence du taux de réticulation	126
III-4- Imagerie AFM	127
III-4-1- RIP PIB/PS 60/40.	
III-4-2- RIP PIB/PS 20/80	128
III-5- Mesures en traction	130
IV- Etude du vieillissement des RIPs PIB/PS	131
IV-1- Comportement dans le domaine du visible	132
IV-2- Analyse thermomécanique des matériaux vieillis	134
V- Les semi-RIPs PIB/PS.	137
V-1- Extractibles.	
V-2-Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs	139
V-3- Comparaison avec les modèles	142
V 4 Luce and A DM	1 4 2
V-4- Imagerie AFM	143
VI- Applications	144
VII- Conclusions	145
VII- Références.	147

## Chapitre IV : Réseaux Interpénétrés PIB/Poly méthacrylates.

Partie I : Réseaux Interpénétrés PIB/PMMA.	149
I- Synthèse des RIPs	150
I -1- Choix du mode de synthèse des RIPs	150
I -2- Etude cinétique de la synthèse des réseaux	151
II- Caractérisations des RIPs.	154
II-1- Extractibles	154
II-2- Propriétés thermomécaniques des RIPs	154
II-2- 1- Influence de la proportion en PMMA dans le RIP	154
II-2-2 Influence de la densité de réticulation du PMMA	159
III-2-3 Influence de la nature du réticulant	165
II-2-4 Le réseau greffé	167
II-2-5- Conclusion	168
II-3- Morphologie des RIPs.	169
II-3-1 Modélisation des résultats de thermomécanique des RIPs	169
II-3-2- Imagerie AFM	171
III- Conclusion.	173
Partie II : Réseau Interpénétré de polymères PIB/PCHMA	175
I- Synthèse des RIPs	175
II- Caractérisations des RIPs.	177
II-1- Extractibles	177
II-2- Propriétés thermomécaniques des RIPs	177
II-2- 1- Influence de la proportion en poly (méthacrylate de cyclohexyle)	177
II-2-2 Influence de la densité de réticulation du PCHMA	181
II-2-3- Influence d'autres paramètres	182
II-2-5- Conclusion	183
II-3 Morphologie des RIPs	184
II-3-1- Modélisation des résultats de thermomécanique	184
II-3-2- Imagerie AFM	185
III- Semi-RIPs PIB réticulé/PCHMA linéaire	187
III-1- Extractibles.	187
III-2-Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs	189
III-3- Influence du mode de synthèse	190
IV- RIP PIB/Poly (méthacrylate de cyclohexyle-co- méthacrylate de méthyle)	191
V- Conclusion	195
VI- Références	196

## Conclusion Générale.....

# Annexe A : influence du mode de synthèse sur les propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS.

I- Synthèse séquentielle : Réseau PS formé en premier	
II- Synthèse simultanée des réseaux PIB et PS	
II-1- Comparaison entre synthèse séquentielle (réseau PIB formé en simultanée	premier) et synthèse 207
II–2 – Modélisation des résultats	
III- Conclusions	
IV- Références	

## Annexe B : Partie Expérimentale

I- Produits utilisés	211
I-1- Liste des réactifs	211
I-2- Liste des solvants	
I-3- Spectres RMN proton des Polyisobutènes difonctionnels	214
II- Modes opératoires	215
II-1- Synthèses des réseaux PIB	215
II-1-1- Réseaux simples à base de $\alpha,\omega$ - divinyl polyisobutène	215
II-1-2- Réseaux simples à base de $\alpha,\omega$ - divinylidène polyisobutène	216
II-1-3- Réseaux simples à base de $\alpha,\omega$ - dihydroxy polyisobutène	
II-2- Synthèses des réseaux interpénétrés	217
II-2-1- Réseaux interpénétrés PIB/PS 50/50.	217
II-2-2- Réseaux interpénétrés PIB/PMMA 50/50.	217
II-2-3- Réseaux interpénétrés PIB/PCHMA 50/50.	217
III- Techniques d'analyses	218
III-1 Etude cinétique par spectroscopie FTIR	
III-1-1 Choix de la cellule IR	
III-1-2- Détermination de l'épaisseur de l'échantillon.	218
III-2- Etude cinétique par viscosimétrie	220
III-3- Analyses thermomécaniques dynamique (DMA)	220
III-4- Extraction des réseaux.	
III-5- Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	222
III-6- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	222
III-7- Résonance magnétique nucléaire RMN <sup>1</sup> H	
III-9- Spectroscopie UV-visible	
III-10- Vieillissement des matériaux.	223
III-11- Imagerie AFM.	223

## **Introduction Générale**

Le caoutchouc naturel vulcanisé (C. Goodyear, 1839), n'a été remplacé par le copolymère à blocs le poly (styrène-butadiène-styrène) (SBR) (Bock et Tschunkur) qu'en 1929. Ainsi, le mélange d'un élastomère (Tg < T<sub>ambiante</sub>) et d'un plastomère<sup>\*</sup> (Tg > T<sub>ambiante</sub>) au sein d'un même matériau est généralement réalisé pour moduler les propriétés mécaniques d'un des deux partenaires : renforcer l'élastomère par l'introduction du polymère rigide ou améliorer les propriétés d'amortissement du plastomère, par exemple. En effet, l'introduction de nodules d'élastomère dans une matrice de plastomère permet l'absorption partielle des ondes de choc à l'interface des deux polymères.

Ces associations de polymères peuvent être effectuées à partir de mélanges mécaniques de polymères (polymères de nature différente sans liaison covalente entre eux), sous forme de copolymères à blocs (polymères de nature différente liés par des liaisons covalentes) ou encore de réseaux interpénétrés de polymères (RIP) (polymères réticulés enchevêtrés l'un dans l'autre sans liaisons covalentes entre les deux réseaux d'homopolymères).

Dans le domaine des applications industrielles faisant intervenir les élastomères en association avec un plastomère, le polyisobutène (PIB) est nettement moins utilisé que le polybutadiène ou les silicones. Le polybutadiène, très peu coûteux, est à la base de produits commerciaux comme le SBS (polystyrène choc) ou l'ABS (terpolymère acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) [<sup>1</sup>]. Ces matériaux sont utilisés pour leur meilleure résistance aux chocs que le polystyrène, leur meilleure résistance à la fissuration sous contrainte et aux attaques chimiques, mais aussi comme adhésifs sensibles à la pression. Le polybutadiène peut également être réticulé au niveau de ses insaturations par le procédé de vulcanisation. Ces mêmes insaturations sont malheureusement responsables de sa sensibilité à tout agent oxydant.

Les silicones présentent une stabilité thermique accrue, du fait des fortes énergies de liaisons -Si-O- (535 kJ.mol<sup>-1</sup>) et -Si-C- (370 kJ.mol<sup>-1</sup>), par rapport aux polymères organiques ( $E_{(C-C)} = 305$  kJ.mol<sup>-1</sup>) [<sup>2</sup>]. Elles possèdent une énergie de surface extrêmement faible qui induit des propriétés d'anti-adhésion et un caractère à la fois hydrofuge et lipophobe utilisés dans de multiples applications telles que les huiles silicones de faible viscosité (liquide de frein haute performance grade DOT 5), les moules souples, les joints d'étanchéité,

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Le terme plastomère sera utilisé préférentiellement au terme thermoplastique tout au long de ce manuscrit pour designer les polymères (PS, PMMA...) pouvant être réticulés.

l'enduction ou l'enrobage. Les silicones sont également utilisées dans le domaine biomédical, mais leur principal inconvénient reste leur coût.

En contre partie, le polyisobutène (PIB), polymère organique saturé présentant une très bonne inertie chimique et résistance au vieillissement, reste relativement sous exploité (4,2% de la production mondiale en caoutchoucs [<sup>3</sup>]). Très hydrophobe, il est considéré comme le polymère le plus imperméable aux gaz en général et à la vapeur d'eau en particulier, propriété qui détermine l'ensemble de ses applications. Il est commercialisé sous forme de polymère de masse molaire élevée (Mn> $3.10^4$ g.mol<sup>-1</sup>) ou réticulé par vulcanisation de motifs isoprène intercalés dans la chaîne de polymère.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré de nouveaux matériaux à base de polyisobutène (PIB) seul ou en l'associant à un plastomère au sein de réseaux interpénétrés de polymères, en gardant toujours comme objectif leur valorisation dans des applications industrielles nouvelles. En effet, nous nous sommes intéressés exclusivement aux PIB de faible masse (Mn<5000 g.mol<sup>-1</sup>) non encore exploités industriellement à ce jour.

Dans ce manuscrit, un rappel bibliographique sur les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs), leurs différentes méthodes de caractérisation et une présentation générale sur les RIPs combinant un polymère élastomère et un polymère plastomère sont destinés à dessiner le cadre de notre travail.

Ensuite, dans une première partie nous avons étudié et réalisé la réticulation de différents types de polyisobutènes téléchéliques fournis par la société BASF sous forme de réseaux simples que nous avons ensuite caractérisés. A partir de ces réseaux, nous avons synthétisé divers nouveaux matériaux associant ces réseaux élastomères à des réseaux plastomères polystyrène dans une seconde partie. Des RIPs PIB/PS ont été élaborés afin de renforcer les propriétés mécaniques de l'élastomère. Enfin dans une troisième partie, ces mêmes réseaux ont été combinés sous forme de RIPs à des réseaux de dérivés polyméthacryliques afin d'améliorer cette fois les propriétés d'amortissement du plastomère.

Les RIPs peuvent conduire dans certains cas à une synergie des propriétés de chacun des deux polymères. Les conditions les plus favorables de l'obtention d'une telle synergie impliquent que les cinétiques de formation des deux réseaux doivent être ajustées de façon à limiter la séparation de phases propre à la plupart des mélanges de polymères. Les propriétés thermomécaniques et les morphologies des différents RIPs ont été analysées par spectroscopie mécanique (DMA) et microscopie à force atomique (AFM). A partir des différents résultats, nous avons tenté de comprendre ce qui gouverne les propriétés de ces nouveaux matériaux. Toujours dans l'objectif d'applications potentielles, la résistance au vieillissement de ces matériaux a également été étudiée.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> G.W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères structure, propriétés et applications,* Hermes sciences publication, (2000).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, éd Dunod (2002).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> "Caoutchouc" Encyclopédie Microsoft® Encarta® en ligne 2004 http://fr.encarta.msn.com © 1997-2004 Microsoft Corporation.

**Chapitre I : Etude Bibliographique.** 

Combinaison d'un plastomère et d'un élastomère

La synthèse de copolymères offre une possibilité attrayante permettant d'obtenir des matériaux qui bénéficient des propriétés de chacun des deux constituants. Il s'agit donc d'un mélange de polymères. Les copolymères alternés ou statistiques sont exclus de la catégorie des mélanges de polymères car, bien que conduisant à l'élaboration de nouveaux matériaux, leurs propriétés ne correspondent pas à la combinaison de celles des homopolymères [<sup>1</sup>]. Par contre, les combinaisons de copolymères greffés et de copolymères à blocs sont les principales voies de mélanges étudiées. Ainsi, les terpolymères SBS (styrène-butadiène-styrène), vendus sous le nom de KRATON<sup>®</sup>, présents dans les pneus ou le bitume, sont utilisés pour leur excellente résistance aux chocs. Le terpolymère SIS (styrène-isoprène-styrène), quant à lui, est utilisé comme adhésif sensible à la pression.

Mélanger mécaniquement des polymères (mélange physique de deux homopolymères) est relativement plus simple et moins coûteux que de synthétiser de nouvelles macromolécules. Cette technique est employée depuis longtemps dans l'industrie des plastiques. Toutefois, ce type d'association est limité aux polymères ayant des paramètres de solubilité voisins ce qui garantit une démixtion réduite des composants. Aujourd'hui, environ 10% des thermoplastiques et 75 % des élastomères sont utilisés sous forme de mélanges [<sup>2</sup>]. Initialement, ces mélanges étaient principalement destinés à améliorer la ténacité et la mise en forme des matériaux. D'autres propriétés sont recherchées, comme l'augmentation de la température de déformation, la résistance à la fissuration sous contrainte, l'aptitude à l'enduction et à la galvanisation, mais aussi l'amélioration du comportement au feu, ce qui a conduit à la recherche d'autres types de combinaisons que les mélanges mécaniques.

## I – Mélanges de polymères et réseaux

#### I-1 Séparation de phases dans les mélanges de polymères

Les polymères étant généralement non miscibles, la séparation de phases est un problème inhérent aux mélanges de polymères. Cette non-miscibilité est un processus thermodynamique gouverné par l'enthalpie libre des mélanges  $\Delta G_m$ , selon l'équation de Flory-Huggins

$$\Delta G_{\rm m} = \Delta H_{\rm m} - T^* \Delta S_{\rm m}$$
 Équation I-1

où  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de mélange. La condition nécessaire mais pas suffisante pour qu'un mélange soit miscible est que l'enthalpie libre de mélange soit négative. Or, les masses molaires élevées des polymères conduisent à une entropie de mélange très faible et les interactions défavorables entre les polymères ont pour conséquence une enthalpie de mélange élevée. Ainsi, dans la plupart des cas, l'enthalpie libre est positive, le mélange des polymères est thermodynamiquement impossible.

L'équation précédente peut également s'écrire en fonction des paramètres de solubilité et des fractions volumiques de chacun des polymères :

Les indices 1 et 2 renvoient à chacun des deux polymères. V représente le volume total du mélange, k la constante de Boltzmann,  $\delta_1$  et  $\delta_2$  les paramètres de solubilité,  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  les fractions volumiques et  $n_1$  et  $n_2$  le nombre de molécules de chacun des polymères 1 et 2.

Les chaînes de polymères sont considérées comme linéaires, très flexibles et isomoléculaires. Cette équation ne concerne que les systèmes athermiques ou des mélanges ne donnant lieu seulement à de faibles interactions entre les molécules ( $\Delta H_m$  faible). Ainsi, plus les paramètres de solubilité des polymères sont proches, plus la valeur de l'enthalpie libre est faible et plus le mélange est stabilisé. Dans un mélange de deux polymères non miscibles, les interactions entre les différentes phases sont très faibles et les interactions moléculaires au sein de chacune des phases sont plus importantes que dans le polymère seul. Il en résulte donc des caractéristiques médiocres pour les matériaux correspondants.

La thermodynamique des RIPs évolue au cours de leurs synthèses en raison de la polymérisation/réticulation des deux polymères partenaires. En effet, ce système composé initialement de monomères et/ou de macromères se compose, à l'état final, de polymères réticulés.

Les différents domaines de stabilité des phases d'un mélange de polymères peuvent être représentées par un diagramme de composition en fonction de la température (figure I-1). A une température donnée, les polymères sont soit non miscibles (domaine II sur le diagramme), soit complètement miscibles (domaine III), soit métastable (domaine I). Dans ce dernier cas, le mélange se compose de deux phases distinctes, chacune plus riche en l'un des deux composants.



*Figure I-1 : Diagramme de phases en fonction de la température et de la composition d'un mélange binaire.* 

La démixtion entre les phases polymères peut se faire selon deux mécanismes en fonction de la température et de la composition du mélange (Figure I-2).

• Nucléation - croissance :



• Décomposition spinodale :



Figure I-2 : Mécanisme de séparation de phases

Lors d'un mécanisme de nucléation-croissance, des nodules de concentration constante en l'un des deux composants voient leur volume augmenter et se rejoindre au cours de la séparation de phases. Le mécanisme de décomposition spinodale conduit à un système instable dans lequel apparaissent des domaines de formes complexes et enchevêtrées. La composition chimique de ces domaines évolue : l'une des deux espèces devient majoritaire dans un type de domaines car la seconde en est expulsée au cours de la séparation de phases [<sup>3</sup>].

De nombreux auteurs [<sup>4,5</sup>] ont étudié les mécanismes de séparation de phases dans les mélanges mécaniques de polymères. Le mécanisme intervenant le plus souvent est la

décomposition spinodale. A titre d'exemple, Zheng et al. [<sup>4</sup>] ont étudié la séparation de phases du mélange binaire poly(méthacrylate de méthyle)/poly(styrène-co-acrylonitrile) par diffusion de la lumière aux petits angles (SALS). Cette technique permet de déterminer, pour des polymères dont les indices de réfraction sont suffisamment différents, des domaines de petite taille et des faibles fluctuations de concentration. En s'appuyant sur l'hypothèse que lors de la séparation des phases dans un mélange de polymères, la vitesse de croissance des domaines dépend principalement de la diffusion des chaînes de polymères, ils ont démontré que, dans ce système, la séparation de phases suit bien une décomposition spinodale. Une étude similaire conduisant à la même conclusion, a également été réalisée par Edel sur un mélange poly(méthacylate de méthyle -stat- méthacrylate de cyclohexyle) avec le polystyrène [<sup>6</sup>].

Lors de la synthèse de RIPs, une séparation de phases riches en l'un des deux polymères peut apparaître. Dans ce cas celle-ci est gouvernée par l'un ou l'autre des deux mécanismes.

La synthèse de RIPs implique la réticulation de polymères partenaires pour former des *réseaux*, ce que nous allons maintenant présenter.

#### I-2 – Réseaux de polymères

#### I-2-a- Polymères thermodurcissables.

Les chaînes de polymère peuvent former un réseau dès lors que chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues par l'intermédiaire d'unités monomères de fonctionnalité égale ou supérieure à trois, appelées *nœuds de réticulation* [<sup>7</sup>]. A l'inverse des réseaux cristallins, le terme de réseau polymère n'implique aucunement une notion d'ordre à grande distance ; il est utilisé pour signifier que l'édifice macromoléculaire s'étend dans les trois directions de l'espace. La masse d'une mole de cette molécule macroscopique est égale à l'infini. Elle est insoluble, ne présente pas ou peu de phases cristallines mais peut gonfler dans un bon solvant du polymère linéaire.

La condition première pour obtenir un réseau est d'introduire dans le mélange de polymérisation un agent de réticulation de fonctionnalité au moins supérieure à deux, dont le rôle est de permettre une croissance non linéaire des chaînes. Il faut, par ailleurs, que la probabilité qu'une chaîne en croissance rencontre un agent de réticulation soit supérieure ou égale à celle de rencontrer un monomère. D'autre part, il est nécessaire de prendre en compte la non-équiréactivité des groupes fonctionnels d'un même type.

La réaction de polymérisation / réticulation est compliquée par l'existence du phénomène de gélification : pour un degré d'avancement suffisant, le milieu passe de l'état de solution à celui de gel. Cette transition sol-gel est appelée *point de gel*. Elle est caractérisée par une augmentation brutale de la viscosité du milieu, croissant exponentiellement vers l'infini et conduit à une structure tridimensionnelle. Carothers a établi une relation entre le degré d'avancement critique pour lequel est observée la gélification et la fonctionnalité moyenne des monomères présents initialement dans le milieu réactionnel. Celle-ci est égale au nombre moyen de groupes fonctionnels par molécule de monomères présents [<sup>8</sup>].

Un réseau idéal est censé ne comporter aucun défaut, mais en réalité il présente des chaînes pendantes dont la proportion décroît lorsque le taux de conversion augmente.

#### I-2-b - Élastomères

Les élastomères ne possèdent généralement pas dans leur structure chimique de groupements rigides tels que des groupements aromatiques ou des groupements pendants encombrants [<sup>9</sup>]. Ils présentent une grande flexibilité et une mobilité importante qui se traduisent par une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Ainsi, pour des faibles masses, ces polymères sont généralement liquides (plus ou moins visqueux selon leur masse) et il est donc nécessaire d'y introduire des nœuds de réticulation pour les rendre « solides » et utilisables en tant que matériau. Ces nœuds de réticulation peuvent être physiques du fait, par exemple, de la présence de zones cristallines (cas des polyoxyéthylène POE). Ces nœuds de réticulation physique étant généralement réversibles, ces matériaux ont l'avantage de pouvoir être remis en forme à volonté mais présentent l'inconvénient de ne pas conserver leurs propriétés aux températures élevées, en présence de solvant, de plastifiants etc, ... Les nœuds de réticulation peuvent également être chimiques et alors non réversibles : les chaînes polymères sont alors liées entre elles par des liaisons covalentes permanentes. Le matériau est un réseau.

Les polymères réticulés présentent donc une très bonne stabilité dans le temps. Ainsi la combinaison de deux polymères de nature chimique différente et réticulés au sein d'un même matériau peut, grâce à la présence des nœuds de réticulation chimique et physique propres à chaque polymère, éviter la séparation de phases observée dans les mélanges de

polymères. Cette structure est habituellement appelée « *réseaux interpénétrés de polymères* » et est présentée plus en détail ci-dessous.

## II – Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs)

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis comme une combinaison de deux polymères synthétisés et réticulés en juxtaposition [<sup>3</sup>]. Les enchevêtrements des deux polymères réticulés forcent leur miscibilité par rapport au cas du mélange classique des mêmes polymères. Le matériau résultant présente une bonne stabilité dimensionnelle dans le temps. Le but de ce type d'association de polymères est d'obtenir des matériaux présentant de meilleures propriétés mécaniques, une résistance accrue à la dégradation et éventuellement une synergie des propriétés de chacun des deux polymères. Dans un semi-RIP, autre type de matériaux de la même famille, un polymère linéaire est enchevêtré dans les réseaux d'un ou plusieurs autres polymères.

#### II – 1 – Synthèse

Les RIPs peuvent être obtenus par différentes voies de synthèse. Deux techniques sont principalement décrites dans la littérature [<sup>10,11</sup>]. Lors d'une *synthèse séquentielle*, schématisée Figure I-3, le premier réseau formé est gonflé par l'amorceur, le réticulant et le précurseur du second réseau avant polymérisation et réticulation de celui-ci. Cette méthode permet de préparer des RIPs dont les réseaux se forment selon le même mécanisme de polymérisation ou encore des RIPs combinant deux réseaux enchevêtrés de polymères de même nature, dont les propriétés sont différentes de celles du réseau simple et du même polymère [<sup>112</sup>]. Toutefois, l'étape de gonflement est limitée par la solubilité du monomère du second réseau dans le premier réseau. En cas d'insolubilité, un solvant adéquat est choisi afin de compatibiliser les différentes composants. Il est clair que cette méthode est laborieuse et plus difficilement applicable à l'échelle industrielle notamment du fait de la nécessité d'un solvant.



Figure I-3 : Schéma d'une synthèse séquentielle de RIP.

Lors d'une *synthèse in situ*, schématisée Figure I-4, tous les composants sont mélangés dès le départ et les réactions conduisant à l'obtention des deux réseaux sont déclenchées simultanément conduisant à une formation des réseaux.



Figure I-4 : Schéma d'une synthèse in situ de RIP.

Dans ce cas, les mécanismes de formation des deux réseaux doivent être différents au risque d'obtenir un simple copolymère. Toutefois, en contrôlant précisément une formation séparée dans le temps des deux réseaux, le même mécanisme de synthèse peut être utilisé pour les deux réseaux partenaires. Par exemple, Widmaier et al. ont polymérisé/réticulé indépendamment deux monomères de réactivités différentes par voie radicalaire avec deux amorceurs thermiques sélectifs [<sup>12</sup>]. En effet, les monomères acryliques sont 100 fois plus

réactifs que les dérivés allyliques. Ainsi, l'utilisation d'azobis isobutyronitrile (AIBN) permet la formation du premier réseau à partir des monomères acryliques à 50°C. L'augmentation de la température à 90°C permet ensuite la formation du second réseau à partir des monomères diallyliques amorcée par la décomposition du peroxyde de benzoyle (POB). Dans ce cas, les synthèses des réseaux ayant lieu l'une après l'autre, la synthèse des RIPs est qualifiée de *in situ séquentielle* (ce terme de séquentiel se référant au temps zéro de la formation de chaque réseau). Lorsque les synthèses des deux réseaux ont lieu plus ou moins en même temps, donc suivant des réactions de polymérisation de natures différentes, la synthèse des RIPs est appelée *in situ simultanée*.

#### II-2- Séparation de phases dans les RIPs

Les RIPs sont également sujets au phénomène de séparation de phases, mais à une moindre échelle que les mélanges mécaniques de polymères. En effet, les mélanges initiaux de monomères ou d'oligomères conduisant aux RIPs sont homogènes. Au cours de la réaction de polymérisation / réticulation, les masses molaires des espèces en présence augmentent, ce qui tend à écarter le mélange de l'équilibre dans lequel il se trouvait : la démixtion apparaît. La séparation de phases se trouve alors en compétition avec la formation des deux réseaux qui s'oppose à la démixtion. Cette séparation de phases au cours de la formation des RIPs peut être suivie par SALS [<sup>10,11</sup>] et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [<sup>13,14</sup>]. Cependant, il est possible de perturber les phénomènes thermodynamiques et ainsi de limiter la séparation de phases entre les deux polymères [<sup>15</sup>]. Ainsi, plutôt qu'une démixtion complète du mélange, des domaines de petites tailles sont obtenus.

Le contrôle des réactions de polymérisation / réticulation des deux composants permet de réduire le phénomène de séparation de phases entre les polymères et donc la taille des domaines. Plus ces derniers sont petits, plus le degré d'interpénétration au sein du RIP sera important.

La taille et la forme des domaines observées dans un RIP obtenu par synthèse *in situ séquentielle* dépendent fortement du mécanisme de séparation des phases s'établissant au cours de sa formation [<sup>16</sup>]. Ainsi, le mécanisme de nucléation-croissance conduit à une morphologie composée de domaines réguliers dispersés dans une matrice alors que le mécanisme de décomposition spinodale conduit à une co-continuité des phases. Le type de mécanisme dépend de la proportion de chacun des deux polymères et notamment de la concentration du polymère formant la phase non continue [<sup>17,18</sup>]. Lorsque les précurseurs de la

phase dispersée sont en faible proportion, le mécanisme de séparation de phases est de type nucléation-croissance. Par contre, lorsque leur concentration augmente, des nodules dispersés et des domaines complexes interconnectés issus respectivement des mécanismes de types nucléation-croissance et décomposition spinodale sont observés. A forte concentration, la séparation de phases a lieu généralement selon un mécanisme de décomposition spinodale conduisant à la présence de deux phases co-continues sur l'ensemble du matériau.

Sperling a nuancé les termes de continuité des deux polymères d'un RIP sur l'ensemble du matériau [<sup>3</sup>]. Il distingue la co-continuité de deux phases riches en l'un ou l'autre des polymères (*dual phase continuity*) de la co-continuité des réseaux (*co-continuous networks*) (Figure I-5).



Figure I-5 : Schéma de phases co-continues (A) et de réseaux co-continus (B).

Dans le premier cas, les phases de chacun des deux polymères sont continues sur tout l'échantillon et résultent d'une séparation de phases issue d'un processus de décomposition spinodale en général. Si un RIP composé de deux polymères, l'un rigide (vitreux) et l'autre mou (élastomère) en proportions équimassiques présente une telle morphologie la valeur de son module sera alors proche de celle du polymère vitreux à température ambiante. Dans le deuxième cas, le matériau peut être traversé de part en part en se déplaçant sans interruption sur les chaînes de l'un ou l'autre des réseaux. Les domaines dispersés de ce polymère sont alors de forme sphérique, issue principalement d'un mécanisme de séparation de phases selon le processus de croissance-nucléation.

#### II – 3 – Caractérisations des RIPs.

En résumé, les RIPs sont la combinaison de deux réseaux polymères dont la séparation de phases est limitée par la présence de nœuds de réticulation chimique. Ces réseaux, dans la

définition la plus stricte, ne sont pas liés chimiquement. Toutefois, le terme 'interpénétration' doit être utilisé avec précaution. En effet, il ne permet pas de considérer l'existence de séparation de phases ou les différentes morphologies possibles au sein des RIPs. Sperling souligne en effet « *nous savons à présent que la plupart des RIPs ne sont pas interpénétrés à l'échelle moléculaire ; ils peuvent néanmoins former des phases dispersées de quelques dizaines de nanomètres. De nombreux RIPs présentent des phases co-continues, ce qui veut dire que deux polymères ou plus forment, dans le système, une phase continue à l'échelle macroscopique » [<sup>11</sup>]. Il est donc important de faire la différence entre la continuité des phases et la continuité des réseaux.* 

L'interpénétration des RIPs peut être évaluée par un certain nombre de méthodes. Nous allons décrire celles que nous avons utilisées dans ce travail.

#### II- 3- a- Turbidité ou transparence.

La transparence des RIPs est un test très simple mais de portée limitée informant sur l'interpénétration des réseaux puisqu'une simple observation visuelle suffit. En effet, l'opacité d'un RIP est révélatrice de la présence d'hétérogénéités dans le matériau, dans la mesure où elle traduit la diffusion du rayonnement visible par les domaines de taille supérieure à 400nm. Pour quantifier la transparence d'un RIP, Sperling utilise la définition suivante de la turbidité :  $\tau = (10^{-A})/e$  où A est l'absorbance du matériau à 360 nm et *e* son épaisseur. Ainsi, toujours selon Sperling un matériau est considéré comme transparent lorsque sa turbidité est inférieure à 0,15, opaque lorsque  $\tau$  est supérieur à 0,40 et translucide entre ces deux valeurs.

L'opacité constitue donc un critère positif d'incompatibilité. Par contre, la transparence d'un matériau ne peut être considérée a priori comme une preuve de compatibilité, et ce, en raison de deux limitations. La méthode ne peut convenir lorsque la différence d'indice de réfraction entre les deux polymères constituants le RIP est très faible car l'intensité de la lumière diffusée est également très faible. En général, un matériau est transparent quelle que soit la taille des domaines qu'il contient lorsque la différence d'indice de réfraction des constituants est inférieure ou égale à 0,01. Par ailleurs, le phénomène de diffusion de la lumière ne sera perceptible que si la taille des domaines est proche de la longueur d'onde du rayonnement visible. Ainsi, un matériau reste transparent, même si la différence des indices de diffraction est élevée, lorsque la taille des domaines est inférieure à 100 nm environ, ce qui ne constitue pas loin de là, un critère d'interpénétration à l'échelle moléculaire.

#### II- 3- b- Analyse thermomécanique (DMA).

L'analyse thermomécanique dynamique (DMA) est communément utilisée pour mettre en évidence l'existence de toutes les phases dans les RIPs. Les modules E' et E'' correspondent respectivement au module de conservation et au module de perte. Tan $\delta$  est définit comme étant égale au rapport de E''/E'.

Sur les spectres de la figure I-6, la température de transition vitreuse d'un polymère (Tg) est associée à des pics sur les courbes de tan $\delta$ =f(T) et E''=f(T) et à une forte diminution sur les courbes de E'=f(T). Ainsi, le spectre d'un mélange binaire de polymères incompatibles présente deux transitions distinctes correspondant à chacune des phases. Par contre, lorsque le mélange est parfaitement homogène, à l'échelle de la DMA, une seule relaxation mécanique située entre les Tgs des deux polymères est détectée (Figure I-6).



Figure I-6 : Comportement type observé pour un mélange binaire en mécanique dynamique. (----) miscible, (-----) hétérogène, (-----) partiellement miscible,

A l'interface des domaines enrichis en l'un des polymères, il existe une influence mutuelle, mais pas forcément réciproque, entre les différents polymères qui est susceptible de perturber le processus de relaxation des chaînes se trouvant à cette interface. Si les interactions sont suffisamment importantes, un pic additionnel de tanô correspondant aux polymères de l'interface peut être observé. Ainsi, lorsque cette interface devient infinie, ce qui correspond à un matériau homogène, ce pic intermédiaire devient prédominant voire unique. L'analyse par DMA apporte donc des informations sur l'influence et l'arrangement des phases entre elles.

L'utilisation de modèles mécaniques permet de relier les propriétés thermomécaniques d'un matériau à sa morphologie. Ces différents modèles, les hypothèses sur lesquels ils sont établis, leurs limites et leurs conclusions sont donc maintenant présentés.

#### II – 3 – c- Modèles mécaniques

La prédiction du comportement viscoélastique des systèmes multiphasés (composites polymère/charge ou mélanges polymère/polymère) s'appuie sur des approches mécaniques « classiques », telles que les méthodes variationnelles [<sup>19,20</sup>], phénoménologiques [<sup>21,22,23</sup>] ou autocohérentes [<sup>24,25</sup>], étendues à la description des modules complexes des systèmes hétérophasés, c'est-à-dire non miscibles ou partiellement miscibles, selon le principe de correspondance énoncé par Hashin [<sup>26,27</sup>] et Dickie [<sup>28</sup>]. Selon ce principe, les expressions des modules complexes des matériaux multiphasés peuvent être obtenues en remplaçant les modules d'élasticité des différentes phases par leurs homologues complexes dans les expressions des modules données pour ces matériaux.

#### II -3-c-1- Les méthodes variationnelles.

Les propriétés effectives des matériaux multiphasés peuvent être obtenues au moyen de considérations énergétiques. Ainsi, par le biais de la minimisation d'une fonction représentant l'énergie de déformation, les méthodes variationnelles, essentiellement fondées sur les travaux de Voigt [<sup>19</sup>], Reuss [<sup>29</sup>] et Hashin et Shtrikman [<sup>20</sup>], permettent de définir des valeurs limites de constantes d'élasticité (telles que les modules de compressibilité K, d'Young E et de cisaillement G ou encore le coefficient de Poisson v) des systèmes hétérophasés se présentant sous forme de particules dispersées dans une matrice.

Les bornes proposées par Hashin et Shtrikman définissent des valeurs limites des propriétés élastiques des matériaux multiphasés quasi isotropes quelle que soit la morphologie de la phase inclusionnaire. Une telle approche est facile à mettre en œuvre puisque la connaissance de la distribution spatiale du renfort ou des contraintes internes n'est pas requise. Elle suppose que :

- les propriétés du matériau sont isotropes
- le comportement des constituants mélangés est le même dans le matériau qu'en masse
  - les interactions matrice/inclusion sont nulles.

La relation de Hashin et Shtrikman est la suivante :

$$G_1 \frac{\Phi_1 G_1 + (\alpha_1 + \Phi_2) G_2}{(1 + \alpha_1 \Phi_2) G_1 + \alpha_1 \Phi_1 G_2} \langle G \langle G_2 \frac{\Phi_2 G_2 + (\alpha_2 + \Phi_1) G_1}{(1 + \alpha_2 \Phi_1) G_2 + \alpha_2 \Phi_2 G_1}$$
 Équation I-3

où  $v_i$  est le coefficient de Poisson de la matrice, G le module de cisaillement et  $\Phi$  la fraction volumique (les indices 1 et 2 correspondant respectivement à la phase continue et aux inclusions). Le paramètre de couplage  $\alpha_i$  est défini par :

$$\alpha_i = \frac{2(4-5v_i)}{(7-5v_i)}$$
Équation I-4

Les bornes calculées dépendent du rapport des propriétés élastiques des différents composants : Hashin a montré que les valeurs de ces bornes sont précises lorsque les modules des inclusions et de la matrice sont proches. Par contre, cet encadrement diverge lorsque les caractéristiques des différents composants diffèrent ; ce qui est le cas dans un mélange thermoplastique / élastomère. Cette relation donne donc des valeurs limites du module, mais celles-ci sont souvent trop éloignées pour être d'un intérêt pratique. Ce modèle sert toutefois de référence pour l'élaboration d'autres modèles tels que celui de Budiansky qui sera présenté ultérieurement.

#### II-3-c-2- Les méthodes phénoménologiques

Les modèles phénoménologiques sont fondés sur des relations empiriques ou semiempiriques comportant des paramètres ajustables dont la signification physique n'est pas toujours établie. L'approche la plus utilisée est celle développée par Takayanagi et al. [<sup>22,30</sup>]. Fondée sur la combinaison linéaire pondérée des lois de mélanges développées par Voigt [<sup>19</sup>] et Reuss [<sup>19</sup>], elle suppose que :

- l'une des phases est continue (matrice) dans laquelle l'autre est dispersée (inclusion)
- continuité des contraintes et des déformations à l'interface
- une partie des contraintes ne s'exerce que sur la phase continue alors que l'autre s'exerce sur les deux phases suivant la loi des mélanges.

Le mélange est schématisé par trois éléments dont les propriétés sont celles de l'un ou de l'autre des constituants placés en parallèle ou en série. L'un des deux composants est représenté par deux éléments (noté 1) et l'autre par un seul (noté 2). Les deux types d'associations proposées par Takayanagi et al. sont reportés figure I-7.



Figure I-7 : Représentation schématique des modèles d'association en série (a) et en parallèle (b).

Sur ce schéma,  $\sigma$  représente la contrainte imposée au mélange de polymères. La somme des dimensions des éléments est égale à l'unité. Dans les deux cas,  $\Psi$  et  $\lambda$  sont des paramètres ajustables dont le produit  $\Psi$ . $\lambda$  est égal à la fraction volumique de la phase  $\Phi_2$ . La somme des surfaces des deux éléments 1 est donc égale à  $\Phi_1$ , fraction volumique du composé 1. (car  $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ )

Dans ces conditions le paramètre  $\alpha$  défini comme  $\alpha = \frac{\lambda - \Phi_2}{1 - \lambda}$  est ajustable et le module du mélange est donné par la relation :

$$\frac{G}{G_1} = \frac{\Phi_1 G_1 + (\alpha + \Phi_2) G_2}{(1 + \alpha \Phi_2) G_1 + \alpha \Phi_1 G_2}$$
 Équation I-5

L'approche phénoménologique de Takayanagi et al. permet l'étude de matériaux présentant un taux volumique d'inclusion élevé. Elle a été appliquée avec succès pour la description du comportement viscoélastique de matériaux composites [<sup>31</sup>] et de mélanges de polymères incompatibles [<sup>32,33,28</sup>].

Cependant, l'approche de Takayanagi ne peut rendre compte de l'apparition de mode de relaxation spécifique aux mélanges composés de constituants partiellement miscibles. De plus, de par la nature de ses hypothèses initiales, elle ne peut être utilisée pour prédire ou décrire le comportement viscoélastique d'un mélange de polymères présentant une morphologie de type co-continue. Mais ce modèle sert de base au modèle de Kerner présenté par la suite. Cependant, l'inconvénient majeur de ces méthodes phénoménologiques reste le fait de laisser la valeur du paramètre ajustable  $\alpha$  à la discrétion de l'expérimentateur. C'est cette objection qu'essaient d'éviter les modèles dits « auto-cohérents ».

#### II-3-c-3- Les méthodes auto-cohérentes.

Les méthodes auto-cohérentes, essentiellement fondées sur les travaux d'Eshelby relatifs aux techniques d'homogénéisation [<sup>34</sup>], ont été initialement développées pour prédire le comportement viscoélastique des matériaux polycristallins. L'extension de l'approche aux matériaux composites particulaires a ensuite été réalisée dans les années 60, par Budiansky [<sup>35</sup>] et Hill [<sup>36</sup>] notamment et a permis à Kerner [<sup>24</sup>] et Hashin [<sup>37</sup>] de proposer des expressions des modules de compressibilité K et de cisaillement G de composites quasi isotropes.

L'analyse du matériau multiphasique avec les méthodes auto-cohérentes est réalisée à partir de la représentation de celui-ci par des volumes élémentaires représentatifs. Le mélange de deux polymères est supposé se comporter comme deux sphères concentriques. La plus petite, de rayon  $r_2$ , a les propriétés de la phase dispersée, la plus grande, de rayon  $r_1$ , a les propriétés de la matrice. L'ensemble est dispersé dans un milieu ayant les propriétés du mélange (figure I-8)



Figure I-8 : Schéma représentatif des modèles auto-cohérents.

Les méthodes auto-cohérentes les plus utilisées sont celles de Kerner et Budiansky présentées ci-dessous.

#### II -3-c-3-a- Modèle de Kerner.

Kerner suppose que sur toute la gamme de composition, la phase 2 est dispersée sous forme de sphères dans la phase 1. Le module de cisaillement défini par Kerner s'exprime exactement de la même façon que dans le modèle de Takayanagi et al. par :

$$\frac{G}{G_1} = \frac{(1 - \Phi_2)G_1 + (\alpha + \Phi_2)G_2}{(1 + \alpha \Phi_2)G_1 + \alpha (1 - \Phi_2)G_2}$$
 Équation I-6

où G est le module de cisaillement et  $\Phi$  la fraction volumique (les indices 1 et 2 correspondant respectivement à la phase continue et aux inclusions).

Cependant, dans ce modèle, le paramètre  $\alpha$  n'est plus un paramètre ajustable, mais se calcule à partir du coefficient de Poisson de la matrice v par la relation :

$$\alpha = \frac{2(4-5\nu)}{(7-5\nu)}$$
Équation I-7

Ce modèle propose deux cas limites : soit des inclusions de 2 dans une matrice de 1, soit des inclusions de 1 dans une matrice de 2. C'est-à-dire que les indices utilisés dans l'équation I-7 sont interchangeables selon la réalité physique du matériau (élastomère ou thermoplastique sous forme d'inclusion ou de matrice). Ce modèle prédit correctement les propriétés d'un mélange lorsque le volume occupé par la phase dispersée est faible puisqu'il ne prend pas en compte les différentes interactions possibles entre les domaines dispersés et la matrice.

#### II - 3 - c - 3 - b - Modèle de Budiansky.

Budiansky propose un modèle prédisant une inversion de phases aux compositions intermédiaires pour un matériau biphasique. Ainsi un matériau présentant une phase 1 continue dans laquelle la phase 2 est dispersée voit pour des valeurs de  $\Phi_2 > 0,5$ , la phase 2 devenir continue et la phase 1 devenir la phase inclusionnaire. Le module est alors exprimé par :

$$\frac{\Phi_1}{1+\varepsilon(G_1/G-1)} + \frac{\Phi_2}{1+\varepsilon(G_2/G-1)} = 1$$
 Équation I-8

avec 
$$\varepsilon = \frac{2(4-5\nu)}{15(1-\nu)}$$
 Équation I-9

où v est le coefficient de Poisson du mélange, G le module de cisaillement et  $\Phi$  la fraction volumique.

Notons que pour des compositions limites ( $\Phi_2$  proche de 1 ou de 0), les modèles de Kerner et de Budiansky se rejoignent. Ceci s'explique facilement puisque les conditions aux limites de Budiansky ( $\Phi_2$  tend vers 0 ou 1) correspondent aux prédictions de Kerner (inclusion de 2 dans 1 ou inclusion de 1 dans 2)

II - 3 - c - 3 - c - Modèle de Davies.

Le modèle proposé par Davies [<sup>38</sup>] diffère des modèles précédents puisqu'il n'a pas pour hypothèse l'inclusion de sphères dans une matrice. Par contre, il considère les interactions entre les phases. Le matériau n'est pas simulé par un volume élémentaire représentatif mais il est considéré comme homogène et isotrope macroscopiquement. Davies a suivi le raisonnement de Looyenga [<sup>39</sup>] en considérant une légère variation de volume d'un matériau composite fictif de référence. Cette perturbation provoque une variation de module du composite calculée par les modèles de Hashin et Shtrikman [<sup>20</sup>] (indépendant de la géométrie du matériau) et de Budiansky [<sup>35</sup>]. La résolution de ces équations conduit à la formule suivante :

$$G^{1/5} = \Phi_1 G_1^{1/5} + \Phi_2 G_2^{1/5}$$
 Équation I-10

où G, G<sub>1</sub> et G<sub>2</sub> sont respectivement les modules du matériau et de chacune des phases et  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  les fractions volumiques de chacun des polymères.

Davies a interprété les conditions limites de cette équation comme dépendantes de la géométrie du matériau. L'équation n'est valable que si les deux phases en présence sont cocontinues sur l'ensemble du matériau. Looyenga a obtenu une équation similaire pour les constantes diélectriques avec pour exposant 1/3 au lieu de 1/5 [<sup>39</sup>].

Il est important de noter qu'aux compositions extrêmes les trois modèles présentés conduisent au même résultat.

#### II-3-c-4- Applications des modèles aux RIPs

Bien que décrits pour des mélanges mécaniques de polymères, de nombreux auteurs ont constaté que les propriétés viscoélastiques des RIPs sont corrélées par les modèles présentés [<sup>40,41,42</sup>]. La miscibilité forcée par les nœuds de réticulation chimiques lors de la synthèse d'un RIP détermine l'arrangement, la taille et les interactions entre les phases. Si les modèles ne correspondent pas réellement à la morphologie du matériau, ils reflètent généralement l'agencement et les interactions entre les phases qui doivent être confirmés par d'autres méthodes.

Quelques exemples d'études des propriétés de RIPs et la manière dont elles peuvent être décrites par les modèles sont maintenant repotées.

Ainsi, Akay et Rollins [<sup>42</sup>] ont remarqué que, suivant le mode de synthèse utilisé pour la synthèse de RIPs polyuréthane (PUR)/PMMA, les variations du module en fonction de la proportion des constituants ne peuvent pas être décrites par le même modèle mécanique. En effet, lorsque la synthèse est *in situ* simultanée, les modules peuvent être décrits généralement par le modèle d'inversion de phase de Budiansky. Par contre, lorsque la synthèse est *in situ* séquentielle, les modules peuvent être décrits par le modèle de co-continuité des phases de Davies.

Hourston et Schäfer [<sup>40</sup>] ont pu ajuster au modèle de Budianky les valeurs des modules de RIPs PUR/ Poly(méthacrylate d'éthyle) synthétisés *in situ* simultanément. L'inversion de phases prévue aux compositions intermédiaires est décalée vers les fortes proportions en PUR : entre 70% et 80% en masse selon la température de mesure choisie. Le même phénomène a été constaté sur des RIPs PUR/polystyrène(PS) [<sup>43</sup>]. Il semble donc que la position de l'inversion de phases prédite par le modèle dépende de la température à laquelle est faite l'étude.

Yeo et al. [<sup>44</sup>] ont comparé les modules de RIPs poly(acrylate de n-butyle) / (PS) mesurés aux modules calculés à l'aide de différents modèles. De nouveau, les données expérimentales ne peuvent pas être corrélées par un même modèle sur toute la gamme de compositions. En effet, aux fortes proportions en PS, le modèle de Davies convient, ce qui est en accord avec une co-continuité des phases. Par contre, aux faibles proportions en PS, le modèle de Budiansky est plus proche des valeurs expérimentales, les domaines de PS sont donc dispersés dans la matrice poly(acrylate de n-butyle). Lorsque la fraction de PS augmente, l'inversion de phases prédite par Budiansky correspond alors à une coalescence des domaines de PS.

L'étude des différents modèles proposés pour relier les mesures de DMA à la morphologie des matériaux montre que les méthodes variationnelles, certes, donnent de bonnes valeurs limites du comportement viscoélastique du matériau mais elles sont généralement trop éloignées pour être d'un intérêt pratique. Les méthodes phénoménologiques laissent le choix de l'ajustement du paramètre  $\alpha$  et posent le problème de la validité des résultats obtenus. Les méthodes auto-cohérentes semblent donc donner une meilleure vision de la réalité. A partir de ces méthodes, des modèles ont été établis pour les différentes morphologies pouvant être observées. Bien qu'établis pour des mélanges mécaniques de polymères, ces modèles semblent s'appliquer aux RIPs sur une certaine gamme de compositions.

#### II-3-d- Microscopie à Force Atomique (AFM).

#### II-3-d-1 Principe.

La technique consiste à donner une image de la surface d'un échantillon à partir des interactions entre une pointe et les molécules en surface. Contrairement aux microscopies à effet tunnel (STM), à balayage électronique (SEM) ou à transmission électronique (TEM) où les échantillons doivent subir une préparation ou être conducteurs, l'AFM permet d'avoir des images d'une grande diversité de surfaces. Au cours de son balayage, la pointe entre en contact avec les molécules de la surface par le biais d'une grande variété d'interactions (répulsions de surface, forces d'attraction de Van der Waals, interactions coulombiennes ou magnétiques...). Le faisceau d'une diode laser permet de détecter la déflexion de la pointe. Ce signal lumineux est recueilli par un photodétecteur puis converti en une image.

Les expériences peuvent être réalisées selon différents modes. En *mode « tapping »*, la pointe oscille à une fréquence constante légèrement inférieure à sa fréquence de résonance. Le relief du film scanné provoque une variation de l'amplitude de la déflexion de la pointe. En *mode hauteur* (image de topographie), la valeur quadratique moyenne du signal de la diode laser permet le déplacement en hauteur des cales piézoélectriques de telle façon que l'amplitude d'oscillation reste constante quel que soit le relief du matériau. Les interactions entre la pointe et la surface demeurent constantes tant que la nature de cette dernière l'est aussi. Ainsi, une variation de la nature de la surface engendre un déphasage dans l'oscillation de la pointe. L'image de morphologie (*image de phase*), indépendante du relief, est obtenue par traitement du signal de déphasage enregistré au cours du balayage de la surface. Ce type d'imagerie permet l'observation d'objet de taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

#### II-3-d-2 Imagerie AFM de mélanges de polymères multiphasés.

De nombreuses analyses par AFM sur des mélanges multiphasés de polymères sont décrites dans la littérature. C'est le cas notamment des RIPs composés d'un polymère rigide et d'un polymère souple ainsi que des copolymères à blocs polystyrène-polyisobutène.

Kim et al. se sont intéressés à l'étude des propriétés de surface de RIPs polyoxyde d'éthylène(POE)/PS en vue d'applications médicales [<sup>45</sup>]. A 25°C, le POE, hydrophile, est souple et le PS, hydrophobe, est rigide. Les images AFM de ces RIPs ont été réalisées en mode « tapping » à l'air ou recouverts d'une pellicule d'eau. Elles sont reportées dans la figure I-9.



Figure I-9 : Image AFM (1µm x 1µm) de RIPs POE/PS 50/50 (m/m) (a) à l'air et (b) recouvert d'une pellicule d'eau.

Quelles que soient leurs compositions (photo non montrées), les surfaces de ces RIPs présentent des domaines dispersés de la phase riche en PS (claire) dans une matrice riche en POE (foncée). Ces domaines dispersés hydrophobes sont plus gros à l'air qu'en présence d'eau, ce qui indique la mobilité possible à la surface.

La morphologie de RIPs notamment polyuréthane (PU)/ poly(acrylate de butyle) a été étudiée par Qin et al. [<sup>46</sup>] et des images de phases ont été enregistrées par AFM en mode 'tapping'. La présence de domaines de taille moyenne de 100nm dispersés de poly(acrylate de butyle) plus ou moins interconnectés par une structure fine dans une phase continue de PU pour la proportion 70/30 a été constatée (Figure I-10-a et b). Pour un rapport massique 50/50, une co-continuité des phases apparaît à l'échelle de 500nm (Figure I-10-c et d).



Figure I-10 : Images AFM de RIPs (PU)/ poly(acrylate de butyle) 70/30 (m/m) (a) et (b) et 50/50 (m/m) pour (c) et (d). (a) et (c) : 1µm x 1µm, (b) et (d) = 500nm x 500nm.

Le contraste de phases riches en PIB et riches en PS a été observé dans le cas de copolymères à blocs. Mauritz et al. ont observé par AFM des copolymères à blocs poly(styrène-b-isobutène-b-styrène) dont les blocs de PS contiennent un certain nombre d'unités styrène sulfonate [<sup>47</sup>]. Ces groupements ioniques se regroupent en domaines au sein desquels une structure de silice est incorporée après une réaction de type sol-gel (hydrolyse du tetraethoxysilane). Le PS, composé minoritaire du matériau, se trouve sous la forme de domaines dispersés de géométrie irrégulière dans une matrice PIB.



Figure I-11 : Image AFM (1µm x 1µm) de copolymères à blocs PS-PIB-PS composés de 24,9% de PS en masse dont 19,2% (mol) de motifs sont porteurs de groupements sulfonate. Le matériau contient 3,44% en masse de silice.

Par ailleurs, J.E. Puskas et al. ont étudié l'arrangement des phases de films de copolymères à blocs poly(styrène-b-isobutène-b-styrène) linéaire ou en étoile déposés par spin-coating sur une tranche de silicium [<sup>48,49</sup>]. Les phases riches en l'un des deux polymères s'organisent différemment selon la teneur en PS, c'est-à-dire la longueur des blocs PS. Aux faibles teneurs en PS, celui-ci forme des sphères ou cylindres dans une matrice de PIB. Avec plus de 34% en PS, des domaines cylindriques de PS coexistent avec une structure lamellaire dans une matrice de PIB (Figure I-12).


Figure I-12 : Images AFM de copolymères à blocs PS-PIB-PS (a) 20% en masse de PS et (b)34% en masse de PS.

Ainsi l'AFM permet de visualiser l'arrangement en surface des phases de RIPs indépendamment de la qualité de leur interpénétration à condition que les deux phases riches en l'un des deux polymères aient une différence de rigidité suffisante pour engendrer un déphasage détectable par la pointe de l'AFM, ce qui est le cas du PIB et du PS.

## III – Combinaisons d'un plastomère et d'un élastomère

La combinaison d'un élastomère et d'un plastomère (polymère à l'état vitreux à la température ambiante) peut conduire à deux types de matériaux aux propriétés et aux applications bien différentes. D'une part, les élastomères thermoplastiques (TPEs), obtenus principalement à partir de copolymères, présentent une morphologie de sphères de thermoplastique dispersées dans une matrice élastomère. A la température ambiante, les nodules sphériques de polymères thermoplastiques sont à l'état vitreux alors que les chaînes de l'élastomère sont à l'état caoutchoutique. Les nodules rigides jouent alors le rôle de nœuds physiques qui permettent la réversibilité des déformations sous contrainte. Lorsque la température du TPE est portée au dessus de la température de transition vitreuse du thermoplastique, le matériau dans son ensemble peut être mis en forme. Par la suite, lors de l'abaissement de la température, en dessous de la Tg du thermoplastique le matériau retrouve

son caractère élastomère. Cette caractéristique est à la fois un avantage technique et constitue une limite d'utilisation à température élevée.

D'autre part, le deuxième type de matériaux pouvant être obtenus sont les polymères chocs. Ils présentent une résistance à l'impact fortement améliorée par rapport à celle du plastomère. Ce comportement est le résultat de la dispersion de nodules d'élastomère dans une phase rigide. La matrice dont les chaînes polymères sont à l'état vitreux à la température ambiante favorise la stabilité de la dispersion et l'élastomère dispersé arrête la propagation des fractures résultant d'un impact. La qualité des propriétés mécaniques de ces matériaux est gouvernée par la nature des interactions entre les phases des deux polymères. Ainsi, les mélanges mécaniques sont fragilisés par un manque de cohésion entre les phases [<sup>50</sup>]. Ce problème de fragilité peut être contourné par l'ajout d'additif ou d'agent émulsifiant comme un copolymère à blocs des deux homopolymères qui se place naturellement à l'interface et la renforce (Figure I- 13).



*Figure I- 13: Microscopie SEM- (a)d'un mélange d'homopolymères* polybutadiène/polystyrène et (b) du mélange précédent avec un copolymère à blocs butadiène-styrène.[<sup>50</sup>] (cliché BASF)

Examinons brièvement quelques différentes combinaisons « élastomère / plastomère ». Nous nous sommes limités aux copolymères commerciaux d'une part et aux combinaisons sous forme de RIPs, d'autre part. Les différents exemples ont été classés en fonction de la nature de l'élastomère utilisé : le polybutadiène, le polyoxyéthylène (POE) et le polydiméthylsiloxane (PDMS).

### III - 1 – Combinaisons à base de polybutadiène

### III – 1 – a – Copolymères commerciaux

L'un des principaux produits commerciaux contenant du polybutadiène (PB) est le SBS, élastomère thermoplastique obtenu par polymérisation anionique et vendu sous le nom commercial KRATON® (Figure I- 14). Il s'agit d'un terpolymère contenant un bloc central de polybutadiène et deux blocs externes de polystyrène.



Figure I-14: Formule chimique du SBS.

Les domaines de PS jouent le rôle de nœuds physiques de réticulation réversibles et les propriétés mécaniques du matériau dépendent du rapport massique polybutadiène/polystyrène [<sup>50</sup>]. Aux proportions extrêmes, le copolymère présente une morphologie de sphères du composé minoritaire dispersées dans une matrice du composé majoritaire selon une symétrie cubique centrée (cf. figure I-15-a et e). Lorsque la proportion de la phase PS est comprise entre 15% et 35%, les sphères se regroupent en cylindres conduisant à un assemblage de symétrie hexagonale (Figure I-15-b et d). Entre 35% et 40%, une phase bicontinue peut être observée. Cette structure biphasique est l'intermédiaire entre celle des cylindres et celle des lamelles observées pour une composition en PS comprise entre 40% et 50%(Figure I-15-c). Les cylindres s'assemblent alors en lamelles dont l'épaisseur dépend de la composition.



Figure I-15 : Morphologie de copolymères à blocs (styrène-b-butadiène)[<sup>50</sup>](1µm x 1,5µm).
(a) et (e) : sphères, (b) et (d) cylindres, (c) lamelles.
Les pourcentages indiquent la teneur en styrène.

Par ailleurs, Decker et al. [<sup>51</sup>] ont montré que les fonctions vinyle de la chaîne polybutadiène (dont 8% sont des groupements pendants 1,2 et 1,4) réagissent entre elles par voie radicalaire en présence de soufre et d'un photo-amorceur pour former des ponts disulfure sous irradiation UV. La réticulation du SBS peut également être accélérée en incorporant un trithiol [<sup>52</sup>]. Le copolymère est alors réticulé par addition thiol-ène photo-amorcée selon un mécanisme de polyaddition qui se propage par des réactions de transfert impliquant les radicaux thiyle (RS<sup>•</sup>). La réticulation du SBS permet d'en améliorer sa résistance aux solvants et à la température [<sup>53</sup>].

Le polystyrène choc (HIPS) est un autre produit commercial à base de copolymère à blocs de polystyrène-polybutadiène. Il fait partie des « polymères choc » dont la résistance à l'impact est améliorée par la dispersion d'un élastomère. Le HIPS est préparé par polymérisation radicalaire du styrène en présence de polybutadiène. La labilité des protons allyliques du polybutadiène donne lieu à des réactions de transfert à partir des chaînes en croissance du polystyrène qui conduisent à la formation de copolymères greffés parallèlement à l'homopolymérisation du styrène. Au début du processus, le polybutadiène est soluble dans le styrène qui joue le rôle de solvant. Le PS qui se forme est encore minoritaire par rapport au polybutadiène et se trouve dispersé sous forme de nodules dans le polybutadiène (Figure I-16a). Au-delà d'un certain taux de conversion (>5% [<sup>54</sup>]), le PS devient la phase majoritaire engendrant une inversion de phases et une dispersion importante de la phase polybutadiène dans la matrice de PS. La taille et l'architecture de ces domaines ont été optimisées afin de limiter les fissurations de la matrice de PS [<sup>55,56,57</sup>] et la présence de microcavités autour des domaines de polybutadiène [<sup>58,59</sup>].



Figure I- 16: Microscopie TEM réalisée à différents stades de la formation du HIPS. Les pourcentages correspondent aux taux de conversion du PS. L'image (e) correspond à l'état final [<sup>50</sup>].

L'ABS, copolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène fait partie de cette même famille. Sa structure chimique est représentée sur la figure I-17.



Figure I-17 : Structure chimique de l'ABS.

L'ABS est synthétisé par polymérisation en émulsion. L'acrylonitrile et le styrène sont d'abord mélangés à une dispersion aqueuse de polybutadiène. Les chaînes en croissance se greffent sur le polybutadiène en réagissant avec ses groupements vinyle. Des nodules de polybutadiène sur lesquels sont greffés des copolymères styrène-acrylonitrile sont obtenus. Ils sont ensuite mélangés à une dispersion de copolymère styrène-acrylonitrile préparée séparément, puis précipités pour former le produit final. Par ce procédé complexe, une distribution plus fine des composants rigides dans les nodules d'élastomère que celle du HIPS est obtenue.

### III - 1 - b - RIPs

Le polybutadiène peut également être combiné à un plastomère au sein d'une structure de réseaux interpénétrés.

De nombreux travaux concernant des RIPs SBR (copolymère statistique butadiène styrène)/ polystyrène [60,61,62,63] élaborés selon un mode de synthèse séquentielle, ont été reportés. Le réseau élastomère est obtenu par vulcanisation du SBR. Il est ensuite immergé dans une solution contenant les précurseurs du réseau PS (divinylbenzène comme réticulant et peroxyde de dicumyle comme amorceur radicalaire). Le réseau souple est formé en premier et le réseau rigide en second. Pour une observation par TEM des phases du RIP, le polybutadiène est marqué par le tétroxyde d'osmium (OsO<sub>4</sub>). Cette caractérisation montre que le PS a tendance à former des nodules dispersés dans la matrice polybutadiène. La taille de ces nodules dépend du taux de réticulation du SBR mais très peu de celui du PS. Une augmentation du taux de réticulation du SBR entraîne une diminution de la taille des nodules de PS et une plus grande continuité du PS sur l'ensemble du matériau. Ainsi, la continuité de la phase PS, composée par les nodules du SBR et le réseau polystyrène formé en deuxième, est gouvernée par le taux de réticulation du SBR. Les analyses thermomécaniques dynamiques montrent deux pics de tan $\delta$  caractéristiques des transitions de chacun des deux polymères. Les hauteurs de ces pics sont influencées par les densités de réticulation des réseaux. L'augmentation de cette densité de réticulation améliore les interactions entre les deux phases. Les modules d'élasticité de ces RIPs sont corrélés par le modèle de Davies fondé sur l'hypothèse de deux phases co-continues. Cette étude montre bien que la morphologie du mélange de deux polymères dépend de la façon dont ils sont combinés et qu'il est possible d'obtenir différentes morphologies par l'ajustement de certains paramètres.

Bufford et al. se sont plus particulièrement intéressés à l'évolution de la morphologie au cours de la préparation des RIPs et des semi-RIPs SBS/PS [<sup>64</sup>]. La synthèse des réseaux est toujours réalisée séquentiellement. Le premier réseau est obtenu par réticulation du SBS commercial amorcée par le peroxyde de dicumyle. Il est ensuite immergé dans une solution contenant les précurseurs du réseau PS (styrène, peroxyde de benzoyle et DVB pour les RIPs)

[<sup>65,66</sup>]. Les morphologies sont observées par TEM. La morphologie du copolymère SBS se compose de domaines cylindriques de PS dispersés dans une phase continue de polybutadiène. Le réseau SBS réticulé conserve ces mêmes domaines cylindriques. Le semi-RIP présente également des domaines cylindriques de PS orientés dans une matrice polybutadiène. L'interpénétration est meilleure dans le RIP : en effet des filaments riches en polybutadiène apparaissent dans les domaines de polystyrène. Ce nouveau matériau diffère du SBS commercial par la présence du PS dans les domaines de polybutadiène, ce qui doit se traduire par une rigidité accrue.

Dans les RIPs présentés précédemment, le polybutadiène est introduit sous forme de copolymère SBR. Un polybutadiène difonctionnel téléchélique, réticulable par ses fonctions terminales, peut également être utilisé pour réaliser des RIPs.

Jia et al [<sup>67</sup>] ont élaboré des RIPs polybutadiène/PMMA par synthèse *in situ* simultanée. Le réseau polybutadiène est obtenu par réticulation d'un prépolymère hydroxy téléchélique par formation de liaisons uréthane. Le méthacrylate de méthyle est polymérisé radicalairement en présence de diméthacrylate d'éthylèneglycol conduisant au réseau PMMA. Les observations par microscopie TEM ont montré des domaines dispersés de PMMA de 100 à 200 Å pour une composition massique polybutadiène/PMMA de 80/20 (Figure I-18a). Cette morphologie évolue vers la co-continuité des phases lorsque la fraction de PMMA augmente (Figure I-18d) avec une séparation de phases (plusieurs microns) plus prononcée.



Figure I-18 : Imagerie de TEM des RIPs polybutadiène/PMMA comportant différentes teneurs en masse de PMMA. (a) 20%, (b) 40%, (c) 60% et (d) 80%.
(a) et (b) (9μm x 6,5μm), (c) et (d) (17,5μm x 12,5μm)

En plus des pics de tanó aux températures de transition vitreuse de chaque composant, les mesures thermomécaniques montrent un nouveau pic aux températures intermédiaires, caractéristique de l'interpénétration au niveau des blocs rigides formés par les liaisons PU. Pour des proportions inférieures à 40% en PMMA, les matériaux se comportent comme des élastomères renforcés avec des modules et des allongements avant rupture supérieurs à celui du réseau simple de polybutadiène. Aux proportions supérieures à 60% de PMMA, les RIPs se comportent mécaniquement comme des polymères thermoplastiques.

L'effet de la densité de réticulation du polybutadiène sur les propriétés de ces RIPs a été étudié par ailleurs [<sup>68</sup>]. Ainsi, plus le taux de réticulation est élevé et la réticulation homogène, plus le matériau est résistant mécaniquement et thermiquement. D'après les analyses thermomécaniques des RIPs dont le réseau polybutadiène est fortement réticulé, les segments durs formés par les liaisons PU sont plus compatibles avec le PMMA qu'avec les chaînes de polybutadiène. De plus, lorsque le taux de réticulation du polybutadiène augmente, l'inversion de phases a lieu pour des teneurs en PMMA plus faibles. Lorsque la masse entre nœuds de réticulation augmente de 15600 g.mol<sup>-1</sup> à 19800 g.mol<sup>-1</sup>, l'inversion de phases a lieu respectivement à 40% et 50% en PMMA. Ainsi, la densité de réticulation des réseaux d'un RIP influence la morphologie et les propriétés de celui-ci.

### III - 2 – Combinaisons à base de polydiméthylsiloxane

Les silicones, et plus particulièrement le polydiméthylsiloxane (PDMS), ont souvent été considérées comme référence pour les modèles de réseaux élastomères [ $^{69,70}$ ]. En effet, la flexibilité des chaînes de PDMS est inégalée et il existe commercialement une large variété de silicones fonctionnalisées. Les faibles interactions entre les chaînes de polymères sont responsables des propriétés mécaniques médiocres inhérentes aux silicones non renforcées. En dépit de ce handicap, les matériaux à base de ces polymères présentent d'autres propriétés très intéressantes telles qu'une faible tension de surface, une excellente perméabilité aux gaz et à l'humidité malgré leur caractère hydrophobe, une bonne résistance à la température et une grande flexibilité à basse température [ $^{71}$ ].

La combinaison de silicones avec un autre polymère par la technique des copolymères à blocs ou greffés conduit à des matériaux dont la transparence et les propriétés mécaniques sont dictées, comme pour tous les copolymères, par la proportion de chacun des deux constituants et la longueur de leurs chaînes respectives.

Combiner une silicone avec un polymère organique est particulièrement difficile. Les silicones, et surtout le PDMS, sont connus pour leur incompatibilité avec les autres

polymères. En effet, leur très grande flexibilité favorise la séparation de phases conduisant à des matériaux biphasiques aux tailles de domaines importantes. Cette démixtion peut toutefois être limitée quand le PDMS forme un premier réseau continu lors de la synthèse séquentielle d'un RIP [<sup>72</sup>].

Quelques exemples de RIPs contenant une silicone et un polymère rigide (à l'état vitreux à la température ambiante) ont été décrits dans la littérature. Il existe peu d'exemples dans lesquels le réseau silicone est formé à partir du monomère et non d'un prépolymère fonctionnalisé. Gilmer et al. ont étudié des semi-RIPs composés de PMMA linéaire et de réseaux silicones portant des groupements latéraux aromatiques et aliphatiques [<sup>73</sup>]. Les silicones sont obtenues *in situ* par hydrolyse du dichlorosilane correspondant et ils comportent des fonctions terminales alcool. Les réseaux de silicone sont réalisés par ajout de trichloromethylsilane au système. Les RIPs formés à partir de silicones aliphatiques sont moins transparents que ceux formés à partir de silicones portants des groupements aromatiques, en raison de l'écart plus important entre l'indice de réfraction du silicone et du PMMA. De façon générale, la résistance mécanique du matériau augmente avec la teneur en PMMA dans les RIPs mais l'allongement à la rupture diminue.

He et al. ont étudié la synthèse *in situ* séquentielle de RIPs polydiméthylsiloxane / PMMA [<sup>74,75,76</sup>]. Le réseau PDMS est formé en premier par polycondensation du PDMS dihydroxy téléchélique sur le tétraéthoxysilane. Le réseau PMMA est ensuite formé par voie radicalaire. Le réticulant est le triméthacrylate de triméthylolpropane et l'amorceur radicalaire l'AIBN.

Figure I-19 : Schéma réactionnel de la synthèse des RIPs PDMS/PMMA de He et al.<sup>74</sup>]

Dans la plupart des cas, les matériaux sont opaques. Ils se composent d'une phase continue riche en PDMS dans laquelle sont dispersés des domaines riches en PMMA. Les analyses thermiques montrent que les Tg des deux phases des RIPs se situent à des températures intermédiaires à celle des Tg de chacun des constituants. La rigidité des matériaux augmente avec la teneur en PMMA alors que l'allongement à la rupture diminue. Les tensions de surface restent égales à celle du réseau simple PDMS pur pour les RIPs contenant jusqu'à 80% de PMMA. Cette caractéristique est attribuée à une migration limitée du PDMS en surface lors de la synthèse du RIP. Des deux polymères, le PDMS est le polymère le plus perméable aux gaz et la perméabilité des RIPs à l'oxygène augmente linéairement avec leur teneur en PDMS.

Frisch et al. ont synthétisé des RIPs poly(diméthylsiloxaneuréthane)(PDMSU)/PMMA. Le PDMSU est obtenu par polyaddition d'un oligomère PDMS di(β-hydroxyéthoxyméthyl) aux réticulants triisocyanate de biuret et  $tris((\beta$ hydroxyéthoxyméthyldiméthylsiloxy)phénylsilane que l'auteur décrit comme indiqué cidessous [<sup>77</sup>].



Figure I-20 : Schéma réactionnel de la formation du réseau PDMS de Frisch et al.

La plupart des RIPs et semi-RIPs présentent une séparation de phases dont les tailles des domaines sont comprises entre 0,2µm et plusieurs micromètres. Des études par DSC sur la cinétique de formation des deux réseaux du RIP ont montré que la morphologie des phases variait lors d'une modification des vitesses de réticulation des réseaux [<sup>78</sup>]. Frisch et al. ont ainsi obtenu un RIP PDMSU/PMMA 80/20 (m/m) ne présentant qu'une seule transition vitreuse et dont les domaines ne peuvent être distingués par microscopie SEM. La bonne interpénétration de ces RIPs synthétisés *in situ* dépend donc des vitesses de réticulation des deux réseaux qui doivent être telles qu'un maximum d'enchevêtrements physiques entre les deux réseaux s'établisse avant que la séparation de phases ne se produise [<sup>79</sup>]. Ces RIPs présentent une stabilité thermique accrue par rapport au mélange des polymères linéaires PDMSU et PMMA.

Le PDMS et le polyoxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène (PPO), polymère rigide à température ambiante, ont également été combinés au sein de RIPs [<sup>80,81</sup>]. Les réseaux sont

synthétisés par réticulation de PPO bromé avec du 1,2-diaminoéthane d'une part, et par réticulation de PDMS par du diméthacrylate d'éthylène glycol par voie radicalaire. Les semi-RIPs PPO<sub>réticulé</sub> /PDMS<sub>linéaire</sub> présentent une séparation de phases importante. Par contre, les RIPs correspondants sont bien interpénétrés pour des proportions en PDMS inférieures à 30% en poids. Cette proportion limite peut être augmentée à 40% en utilisant le tétraallyloxysilane comme réticulant du PDMS dihydrosilane téléchélique de faible masse [<sup>82</sup>]. Les propriétés mécaniques, les températures de transition vitreuse et les morphologies de ces RIPs ont été comparées à celles des différents mélanges de polymères PDMS/PPO tels que les mélanges physiques, les copolymères à blocs ou greffés ou les co-réseaux PPO-PDMS fortement réticulés [<sup>83,84</sup>]. Les RIPs présentent des tailles de domaines comprises entre 10 et 100 nm alors que celles des mélanges physiques peuvent atteindre quelques micromètres. A composition égale, les RIPs ont la meilleure résistance à la rupture ce qui est expliqué par la présence d'une région interfaciale importante entre les domaines. En effet, du fait de la réticulation, les polymères sont forcés d'interagir à l'échelle moléculaire [<sup>85,86</sup>].

Les RIPs PDMS/PS deutérié obtenus par synthèse séquentielle ont été étudiés par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) par McGarey et Richards [<sup>87,88</sup>]. Le réseau PDMS est formé en premier puis il est immergé dans la solution contenant les précurseurs (monomères, réticulant, amorceur) du réseau PS qui est synthétisé au sein du réseau PDMS. Ces matériaux sont biphasiques. Les tailles des domaines de PS dispersé dans la matrice PDMS, la distribution de ces tailles et l'existence d'une couche interfaciale diffuse à la limite des deux phases ont été étudiées par SANS. Les profils de diffusion ne correspondent pas à ceux d'un matériau mou (PDMS) chargé de sphères rigides (PS) qui se repoussent entre elles, mais à une morphologie plus complexe. Le rayon de giration des domaines dispersés peut être évalué par un modèle qui ne requiert pas de supposition sur la morphologie. Par ailleurs, les mesures ont révélé une large distribution de taille de domaines dispersés.

Les RIPs PDMS/PS préparés par synthèse séquentielle, ont été utilisés comme membranes de perméation sélective eau-éthanol [<sup>89</sup>]. Le prépolymère PDMS dihydroxy téléchélique (Mn =  $36000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), solubilisé dans du toluène, est réticulé par du tétraéthoxysilane en présence de dilaurate de dibutylétain (DBTDL). Ce premier réseau est ensuite immergé dans la solution contenant les précurseurs du second réseau (styrène, divinylbenzène et AIBN). Ces membranes se sont avérées plus sélectives pour la séparation de l'éthanol et mécaniquement plus résistantes que la membrane de PDMS.

Hamurcu et al. ont également réalisé des RIPs PDMS/PS suivant la même voie de synthèse, mais en utilisant des prépolymères PDMS dihydroxy téléchéliques de masses

variables (15000 et 75000 g.mol<sup>-1</sup>) [<sup>90</sup>]. Les propriétés mécaniques et élastiques de ces matériaux, dont les proportions varient de 0% à 25% en PS, sont supérieures à celles des réseaux simples de PDMS. Cependant tous les RIPs sont blancs, indiquant une séparation de phases importante, ce qui est confirmé par les analyses thermiques. Le PS est dispersé dans le PDMS et sa transition vitreuse est, pour certains échantillons, décalée vers les hautes températures comme l'ont constaté He et al. avec des RIPs PDMS/PMMA [<sup>91</sup>].

Le PDMS a également été associé au poly (acide méthacrylique) (PMAA) dans un RIP par une synthèse séquentielle. Les tailles des domaines de chacune des phases ont été mesurées par SANS [<sup>92</sup>]. En dépit de la nature hydrophobe du PDMS, une épaisseur suffisante de l'interface formée entre les deux phases, a permis l'absorption d'eau deutérié e dans les zones de PMAA. Ainsi l'étude de la diffusion à travers ces RIPs, utilisés comme membrane de séparation entre une solution aqueuse de chlorure de potassium et une solution d'eau pure, ont permis de montrer la continuité des domaines de PMAA dans le matériau. La co-continuité des phases a été vérifiée à partir de 13% en masse de PMAA [<sup>93</sup>].

Turner et al. [<sup>94</sup>] ont également synthétisé des RIPs PDMS/PMAA de façon séquentielle. Le réseau PDMS est formé au préalable par hydrosilylation d'un PDMS  $\alpha,\omega$ -divinyle avec un réticulant cyclique hydrosilane polyfonctionnel (MDX4-4210, Dow Corning) en présence d'un catalyseur au platine. Puis il est immergé dans une solution contenant les précurseurs du second réseau. Le réseau PMAA est formé par polymérisation sous UV. Les analyses par microscopie confocale à balayage laser (LSCM) et de perméation ont montré que les RIPs ont une structure composée de phases co-continues. Les auteurs expliquent cette morphologie par la séparation du second réseau. Ils constatent également que cette technique de formation des RIPs conduit à un gradient de PMAA sur l'épaisseur du matériau, qui est attribué à l'évaporation du monomère en surface suivie d'une redistribution dépendant fortement du matériau utilisé pour le moule de synthèse.

Dillon et al. ont synthétisé un semi-RIP PDMS/ PTFE (Tg = 125-130°C [<sup>2</sup>]) afin de réaliser des membranes de filtration semi-perméable ou des vêtements de protection [<sup>95,96,97</sup>]. Le réseau PDMS est obtenu à partir d'un mélange commercial de type RTV (room température vulcanization). Ce mélange est additionné au PTFE plastifié par du kérosène. Le mélange est extrudé puis mis en forme avant que le kérosène ne s'évapore. Le semi-RIP est poreux. Son énergie de surface et sa morphologie dépendent de sa composition. Le PTFE renforce mécaniquement le matériau alors que le PDMS agit sur son comportement élastique et sa transparence.

Boileau et al. [<sup>98</sup>] ont synthétisé des RIPs polysiloxanes/polycarbonates par la méthode *in situ* séquentielle. Le polysiloxane, premier réseau formé à 20°C pendant 20 heures, est un polysiloxane porteur de groupements pendants triéthoxysilane, permettant la réticulation par hydrolyse en présence de DBTDL, et de fonctions phénylcarbonate hydrolysables en vue du relargage de principe actif. Le bis allylcarbonate de diethylèneglycol est ensuite réticulé par voie radicalaire lors de la cuisson à 100°C pendant 6 heures avec pour amorceur radicalaire le peroxyde de benzoyle.



*Figure I-21 : Formation du réseau polysiloxane des RIPs polysiloxanes/polycarbonates* [<sup>98</sup>].

Le polysiloxane confère aux RIPs des propriétés de flexibilité et de perméabilité à l'oxygène et le polycarbonate ses propriétés optiques et mécaniques. Les RIPs ont de faibles taux d'extractibles (<8%) et sont transparents en dépit d'un écart non négligeable des indices de réfraction des polymères. Les réseaux sont donc correctement interpénétrés. Des analyses par DSC et DMA ont confirmé l'existence d'une bonne interaction entre les polymères puisque une transition vitreuse a pu être observée à une température comprise entre les Tgs des deux polymères partenaires. La taille des hétérogénéités présentes dans les RIPs augmente de 30 à 55 nm avec la proportion en polycarbonate selon des mesures de turbidité. Les auteurs ont établi, par ailleurs, le modèle cinétique du relargage de phénol en solution aqueuse à pH neutre par spectroscopie UV.

L'ensemble de ces exemples montre qu'il est extrêmement difficile de combiner le PDMS à un plastomère dans un RIP sans qu'une séparation de phases ne soit observée. Notons toutefois, que récemment, le PDMS a été combiné au sein d'un RIP à un dérivé cellulosique (l'acétate butyrate de cellulose (CAB)) suivant une synthèse simultanée *in situ* 

[<sup>99</sup>]. Le réseau PDMS est formé par addition thiol-ène amorcée par l'AIBN à partir de PDMS  $\alpha, \omega$ -divinyle et d'un réticulant trithiol. Le réseau cellulosique est synthétisé à partir du prépolymère CAB réticulé par une réaction avec un diisocyanate. Lorsque la formation des deux réseaux est simultanée, le RIP PDMS/CAB 50/50 (m/m) est transparent et ne présente qu'une seule température de transition vitreuse à 50°C ce qui est caractéristique d'une excellente interpénétration des deux réseaux. Les propriétés mécaniques du PDMS sont également considérablement améliorées. Ainsi, ce matériau transparent et présentant une seule relaxation mécanique possède les propriétés de surface du PDMS et une résistance accrue par l'adjonction de ce dérivé cellulosique.

### III – 3 – Combinaisons à base de POE

Les mélanges de polymères à base de PMMA et de polyoxyde d'éthylène (POE) sont parmi les mélanges les plus étudiés. En effet, ces polymères sont compatibles du fait des interactions de type Van der Waals entre les chaînes de PMMA et les segments de chaînes du PEO [<sup>100,101</sup>,<sup>102</sup>]. Cependant, selon la concentration en POE, différents degrés de miscibilité sont observés. En effet, à faible concentration en POE, deux transitions vitreuses caractéristiques d'un mélange biphasique sont observées en DSC [<sup>102</sup>].

Du Prez et al. ont étudié la miscibilité du système POE/PMMA lors de la formation du RIP correspondant [<sup>103</sup>]. Les réseaux sont formés simultanément *in situ*. Le réseau POE est préparé par polycondensation catalysée par un acide du POE  $\alpha,\omega$ -bis(triéthoxysilane) alors que le réseau PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire du MMA en présence de divinylbenzène (DVB) comme réticulant. L'étude de la formation de chacun des deux réseaux en présence des précurseurs du partenaire a montré que la formation simultanée des réseaux dans le RIP augmentait considérablement la vitesse de formation de chacun des réseaux.

Les auteurs ont pu construire les diagrammes de phases du mélange de polymère linéaire, des semi-RIPs et RIPs à différentes températures. La composition des RIPs au début de la séparation de phases a pu être déterminée par la destruction du réseau POE après hydrolyse de ses nœuds de réticulation en milieu basique. La comparaison de ces diagrammes de phases montre que la réticulation joue un rôle important sur la séparation de phases. Les mélanges de polymères et les RIPs de composition identique présentent toutefois des degrés de miscibilité identiques alors que le diagramme des semi-RIPs met en évidence une région fortement réduite dans laquelle les polymères sont miscibles (Figure I-22). La séparation de phases limitée par la réticulation simultanée des réseaux explique cette augmentation de la compatibilité des réseaux des RIPs par rapport à ceux des semi-RIPs.



Figure I-22 : Diagramme ternaire illustrant la séparation de phases du mélange MMA/NPMMA (réseau PMMA)/LPEO (POE Linéaire) à différentes températures pendant la synthèse des semi-RIPs.

Kim et al. ont synthétisé des RIPs (PU)/PS dans lesquels le polyuréthane (PU) est un poly(éthylène glycol) (POE) (Mn = 600 g.mol<sup>-1</sup>) réticulé par le 1,6-diisocyanatohexane et du 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane. Ces RIPs amphiphiles PU/PS peuvent être utilisés dans des applications biomédicales telle que l'hémocompatibilité. Ils présentent d'excellentes propriétés mécaniques et sont hémocompatibles [ $^{104,105,106}$ ]. D'après des analyses AFM, ils ont une morphologie de surface biphasique avec des domaines dispersés de la phase riche en PS dans une matrice riche en PU [ $^{45}$ ]. Les auteurs ont vérifié, par cette technique, que la morphologie de surface des RIPs amphiphiles ne variait pas avec le milieu extérieur (air ou eau) grâce à l'interpénétration des réseaux. Ce contrôle de la morphologie est nécessaire pour conserver la bonne hémocompatibilité des réseaux.

### III - 4 - Combinaisons à base de PIB

Le polyisobutène (PIB) est un élastomère ( $Tg = -73^{\circ}C$ ) saturé qui appartient à la famille des polyoléfines. Il est très imperméable aux gaz et à l'eau et sa résistance au vieillissement est très bonne. En plus de son utilisation comme composant principal dans les « chewing gum », le polyisobutène est employé dans la production d'adhésifs, de colles, de lubrifiants, d'additifs

pour essences et huiles de moteur, d'emballages alimentaires, de films de protection d'équipements électroniques, de revêtements, de protections pour fibres optiques et de gaines de câbles électriques. Il est obtenu par polymérisation cationique de l'isobutène en solution dans l'éthylène avec du BF<sub>3</sub> à -100°C pour limiter l'importance des réactions de transfert et de terminaison. L'amorceur est un acide de Lewis complexe résultant de l'addition de quantité infime d'eau sur du trichlorure d'aluminium ou du tétrachlorure de titane [<sup>1</sup>] (Figure I-23).



Figure I-23 : Schéma réactionnel général de la polymérisation cationique du PIB.

Par ailleurs, l'isobutène peut être copolymérisé avec une faible quantité d'isoprène (environ 1% en masse) afin d'obtenir un élastomère qui pourra être vulcanisé ultérieurement [<sup>7</sup>].

Puskas et al. ont synthétisé des copolymères à blocs polyisobutène-co-polystyrène linéaires et en étoile [ $^{47,107,108,109}$ ]. En choisissant le système adéquat d'amorçage de la polymérisation cationique de l'isobutène (cf. Figure I-23) et les concentrations optimales en chaque espèce (amorceur multifonctionnel, co-amorceur TiCl<sub>4</sub>, le capteur de protons, le donneur d'électrons, le solvant chlorure de méthylène et l'isobutène et le styrène), les auteurs ont réussi à synthétiser un copolymère en étoile de haute masse molaire ( $M_n$ =164000-690000 g.mol<sup>-1</sup>) et de faible polymolécularité ( $I_p$ =1,32-1,52) [ $^{109}$ ]. Les analyses thermomécaniques des copolymères linéaires et en étoile ont révélé l'existence de deux transitions vitreuses correspondant à deux phases riches en PIB et en PS. Leurs propriétés mécaniques ont été comparées et sont semblable à celles de TPEs polybutadiène/PS. A compositions similaires, les copolymères linéaire. Ces propriétés sont influencées aussi bien par la teneur en PS et la longueur des blocs PS que par la longueur des blocs PIB. Les morphologies de ces matériaux ont été étudiées par AFM en « mode tapping ». L'arrangement des phases évolue

en fonction de l'architecture du copolymère (linéaire ou en étoile) et de la composition PIB-PS. Les copolymères linéaires présentent des morphologies composées de domaines dispersés de PS de la taille du nanomètre dans une matrice PIB dont la forme varie de la sphère (diamètre : 25-35nm) à la lamelle (épaisseur : 55-70nm) en passant par le cylindre. A 40% en masse de PS, une morphologie de phases co-continues est observée mais elle disparaît après recuit (Figure I-24).



*Figure I-24 : Imagerie AFM de phase du copolymère linéaire PS-PIB-PS avec 40% de PS en masse. (a) avant chauffage, (b) après chauffage à 115°C pendant 25 heures.* 

Les morphologies observées sur les copolymères en étoile sont similaires à celles des copolymères linéaires mais avec des tailles de domaine inférieures (lamelle d'épaisseur : 21-35nm). Les auteurs ont par ailleurs vérifié l'application possible de ces matériaux dans le domaine biomédical puisque les bactéries *Escherichia coli 67* et *Enterococcus faecalis 1131* utilisées comme référence n'adhérent pas sur ces matériaux ce qui diminue les risques d'infection [<sup>108</sup>].

D'autre part, la compagnie Kuraray a breveté [<sup>110</sup>] et commercialisé récemment le copolymère appelé TS30. C'est un mélange de terpolymères PS-PIB-PS linéaire et en étoile de masse moyenne ( $M_n$ = 60000 g.mol<sup>-1</sup>,  $I_p$ = 1,8 [<sup>110</sup>]) contenant 30% en masse de polystyrène. D'autres caractéristiques sont présentées dans le tableau I-1.

Masse volumique	$0.95 \text{ g/cm}^3$
Dureté JIS-A	56
Contrainte à la rupture	10,8 MPa
Allongement à la rupture	440%

Tableau I-1 : Caractéristiques du copolymère commercial PIB-PS.

A notre connaissance aucun RIP à base de PIB et de PS n'a encore été étudié.

### **III-5** Conclusion

Il est reconnu que la structure interpénétrée des réseaux d'un RIP lui assure une stabilité de morphologie dans la masse et en surface supérieure à celle des autres types de mélanges. La réticulation/polymérisation conduit à des enchevêtrements permanents et à la formation de domaines de polymères de très petites tailles à partir de mélanges de polymères incompatibles. Une approche systématique du problème compatibilité/morphologie, de la cinétique de formation de chacun des deux réseaux et des mécanismes de séparation de phases comme le suggère Sperling [<sup>11</sup>] est donc nécessaire pour l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés souhaitées.

Nous avons étudié la synthèse de RIPs à base de PIB difonctionnel (Mn = 2000-5000 g.mol<sup>-1</sup>) et de divers plastomères. Les RIPs PIB/PS ont été élaborés afin de renforcer les propriétés mécaniques de l'élastomère et les RIPs PIB/dérivés méthacryliques afin de renforcer les propriétés d'amortissement des plastomères. La formation de chacun des réseaux au sein des RIPs a été suivie afin de déterminer quelles étaient les conditions de synthèse limitant la séparation de phases. Les propriétés thermomécaniques de chacun de ces réseaux ont été mesurées par DMA et associées aux différentes morphologies observées par AFM en mode « tapping ».

## **I-V-** Références

<sup>1</sup> M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, éd Dunod, Chap. III, 22, (2002).

<sup>2</sup> G.W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères structure, propriétés et applications,* Hermes sciences publication, (2000).

<sup>3</sup> L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemper, L.H. Sperling, L.A. Utracki, Adv. Chem. Ser. No 239, ACS Washington DC, (1994).

- <sup>4</sup> Qiang Zheng, Mao Peng, Yihu Song, and Tiejun Zhao, *Macromolecules*, **34**, 8483-8489, (2001).
- <sup>5</sup> Anne-Valerie G. Ruzette and Anne M. Mayes, *Macromolecules*, **34**, 1894-1907 (2001).
- <sup>6</sup> Edel, V. *Macromoleclues*, **28**, 6219-6228, (1995).
- <sup>7</sup> M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, éd Dunod (2002).
- <sup>8</sup> G. Odian, La Polymérisation Principes et applications, éd John Wiley and Sons, Chap.2, 122, (1994).
- <sup>9</sup> J.E. Mark, A.Eisenberg, W.W.Graesseley, L.M.andelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, G.D. Wignall, *Physical properties of polymers*, second ed, ACS, (1993).
- <sup>10</sup> S.C. Kim and L.H.Sperling, *IPNs around the world : Science and engineering*, New-York : Wiley (1997)
- <sup>11</sup> L. H. Sperling, D. Klempner, L. A. Utracki (Eds.). "Interpenetrating Polymer Networks", Washington (1991), ACS.
- <sup>12</sup> S.N. Derrough, C. Rouf, J.M. Widmaier, G.C. Meyer, J. Appl. Polym. Sci., 48, 1183, (1993).
- <sup>13</sup> Toshikazu Tamai, Akira Imagawa, and Qui Tran-Cong, Macromolecules, 27, 7486-7489, (1994).
- <sup>14</sup> Junker, M.; Alig, I.; Frisch, H. L.; Fleischer, G.; Schulz, M., *Macromolecules*, **30**, 2085 -2091, (1997).
- <sup>15</sup> Suthar B., Xiao H., Klemper D., Frish K.C., dans *IPNs around the world : Science and engineering*, S.C. KIM et L.H.Sperling, Wiley, p.49, (1997).
- <sup>16</sup> Park J. W., Kim S.C., dans *IPNs around the world: Science and Engineering*, S.C. Kim et L.H.Sperling, Wiley, Chap.2, p.27, (1997).
- <sup>17</sup> Sperling L.H., Mishra V., dans *IPNs around the world: Science and Engineering*, S.C. Kim et L.H.Sperling, Wiley, Chap.1, p.7, (1997).
- <sup>18</sup> Kim Y., Kim S., *Macromolecules*, **32**, 2334-2341, (1999).
- <sup>19</sup> V. Voigt, Lehrburch der Kristallphysik, Berlin:B.G. Teuber, 964, (1910).
- <sup>20</sup> Z. Hashin, S. Shtrickman, J. Mech. Phys. Solids, 11, 127-140, (1963).
- <sup>21</sup> T.B. Lewis, L.E. Nielsen, J. Appl. Polym. Sci., 14, 1449-1471, (1970).
- <sup>22</sup> M. Takayanagi, K. Imida, T. Kajiyama, J. Appl. Polym. Sci., 5, 113-122, (1964).
- <sup>23</sup> L.E. Nielsen, J. Appl. Phys, 41, 4626-4641, (1970).
- <sup>24</sup> E.H. Kerner, Proc. Phys. Soc. London B, 69, 808-813, (1956).
- <sup>25</sup> E. Herve, A. Zaoui, Int. J. Eng. Sci., **31**, 1-10, (1993).
- <sup>26</sup> Z. Hashin, Int. J. Sol. Struct., 6, 539-552, (1970).
- <sup>27</sup> Z. Hashin, J. Appl. Mech., 42, 630-636, (1965).
- <sup>28</sup> R.A. Dickie, J. Appl. Polym. Sci., 17, 45-63, (1973).
- <sup>29</sup> A. Reuss, Ang. Math. Mech., 9, 49-58, (1929).
- <sup>30</sup> T. Okamoto, T. Takayanagi, J. Polym. Sci., 23, p.597-606, (1968).

- <sup>31</sup> E. Le Guay, Thèse Insa de Lyon, 177, (1992).
- <sup>32</sup> K. Benzarti, Thèse Université Claude Bernard Lyon I, 237, (1997).
- <sup>33</sup> L Bohn, Copolymers, polyblend, and composites : a symposium, Platzer N.A. ed, 6, 66-75, (1974).
- <sup>34</sup> J.D. Eshelby, Proc. Roy. Soc. London, A241, 376-386, (1956).
- <sup>35</sup> B. Budiansky, J. Mech. Phys. Solids., 13, 223-232,(1965).
- <sup>36</sup> R. Hill, J. Mech. Phys. Solids., 13, 213-222,(1965).
- <sup>37</sup> Z. Hashin, J. Appl. Mech., **39**, 143-150, (1962).
- <sup>38</sup> W.E.A. Davies, J. Phys. D : Appl. Phys., 4, 1176-1181, (1971).
- <sup>39</sup> H. Looyenga, *Physica*, **31**, 401, (1965).
- <sup>40</sup> D.J. Hourston, F.U. Schäfer, *Polymer*, **37**, 3521, (1996).
- <sup>41</sup> S.C. Kim, D. Klempner, K.C. Frish, W. Radigan, H.L. Frisch, *Macromolecules*, **10**, 1187, (1977).
- <sup>42</sup> M. Akay, S.N. Rollins, *Polymer*, **34**, 1865, (1993).
- <sup>43</sup> D.J. Hourston, F.U. Schäfer, M.S.H. Gradwell, Mo Song, *Polymer*, **39**, 5609-5617, (1998).
- <sup>44</sup> J.K. Yeo, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Polymer Eng. And Sci.*, **21**, 696-702, (1981).
- <sup>45</sup> J.H. Kim, S.C. Kim, *Macromolecules*, **36**, 2867-2872, (2003).
- <sup>46</sup> C.H. Qin, W.M. Cai, J. Cai, D.-Y. Tang, J.S. Zhang, MM.Qin, Mat. Chem. And Phys., 85, 402-409 , (2004).
- <sup>47</sup> K.A. Mauritz, R.F. Storey, D.A. Reuschle, N.B. Tan, *Polymer*, **43**, 5949-5958, (2002).
- <sup>48</sup> J.E. Puskas, P. Antony, M. El Fray, V. Altstädt, *Eur. Polym.J.*, **39**, 2041-2049, (2003).
- <sup>49</sup> J.E. Puskas, P. Antony, M. El Fray, V. Altstädt, *Eur. Polym.J.*, 40, 149-157, (2004).
- <sup>50</sup> M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, ed dunod, Chap. V, 83, (2002).
- <sup>51</sup> C. Decker, Nguyen Thi Viet T. Macromol Chem Phys 200, 358, (1999).
- <sup>52</sup> C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, *Polymer*, **41**, 3905–3912, (2000).
- <sup>53</sup> M. Dupont, N. De Keyser, Proceedings of RadTech Europe Conference, Maestricht, 174, (1995).
- <sup>54</sup> H. Keskkula, *Plastics and Rubber : Materials and application*, 71, (1979).
- <sup>55</sup> CB. Bucknall, *Toughened plastics*. London: Appl. Sci. Pub., (1979).
- <sup>56</sup> CB. Bucknall, In Paul DR, Bucknall CB, editors. *Polymer blends*, vol. II. New York: Wiley; 83, (1999).
- <sup>57</sup> G.H. Michler, Kunststoff-Mikromechanik. Munich: Hanser; (1992).
- <sup>58</sup> C.B. Bucknall, Karpodinis AM, Zhang XC. J Mater Sci 29, 3377, (1994).
- <sup>59</sup> A Lazzeri, C.B. Bucknall, Polymer, **36**, 2895, (1995).
- <sup>60</sup> A.A. Donatelli, D.A. Thomas, L.H. Sperling, Polym. Sci. Tech., 4, 375-93, (1974).
- <sup>61</sup> A.A. Donatelli, D.A. Thomas, L.H. Sperling, Polym. Preprints, 14, 1080-3, (1973).
- <sup>62</sup> A.A. Donatelli, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Macromolecules*, 9, 671-675, (1976).
- <sup>63</sup> A.A. Donatelli, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Macromolecules*, 9, 676-680, (1976).
- <sup>64</sup> R.P. Bufford, J.J. Jones, Y.W. Mai, Interpenetrating Polymer Networks, L. H. Sperling, D. Klempner, L. A.
- Utracki, advances in chemistry series, ACS, Washington, chap14, 285, (1994)
- 65 H.S. Byun, R.P. Bufford, Y.W. Mai, Mater. Forum, 13, 26, (1989).
- <sup>66</sup> J.J. Jones, R.P. Bufford, Polym. Int., 26, 163, (1991).
- <sup>67</sup> D.M. Jia, C.J. You, B. Wu, M.Z. Wang, Int. Polym. Processing, 4, p.205, (1988).
- 68 S.H. Wang, S.Zawadzki, L. Akcelrud, J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., 38, 2861-2872, (2000).
- <sup>69</sup> Chandima Kumudinie, James E. Mark, *Materials Science and Engineering* C 11, 61–66, (2000).

- <sup>70</sup> J.E. Mark, *Prog. Polym. Sci.* 28, 1205–1221, (2003).
- <sup>71</sup> J.Rich, J.Cella, L.Lewis, J.Stein, N.Singh, S.Rubinstajn et J. Wengrovius, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York, **22**, 82-142, (1997).
- <sup>72</sup> M.Mazurek, *Silicon-Containing Polymers*, R.G. Jones, .Ando, J.Chojnowski, Kluwer Academic Publishers, 113-133, (2000).
- <sup>73</sup> T.C. Gilmer, P.K. Hall, H. Ehrenfeld, K. Wilson, T. Bivens, D.Clay, C.Endreszl, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1025, (1996).
- <sup>74</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Adv. Interpenetrating Polym. Networks*, D.Klempner,K.C. Frisch, **4**, 321-56, (1994).
- <sup>75</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Polymer*, **33**, 866-71, (1992).
- <sup>76</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Polymer*, **30**, 364-68, (1989).
- <sup>77</sup> P. Zhou, H.L. Frisch, L.Rogovina, L. Makarova, A. Zhdanov, N. Sergeienko, *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2481, (1993).
- <sup>78</sup> P. Zhou, Q. Xu, H.L. Frisch, *Macromolecules*, **27**, 938, (1994).
- <sup>79</sup> H.L. Frisch, Q. Xu, P. Zhou, *Polym, Gels and Networks*, 2, 257, (1994).
- <sup>80</sup> H.L. Frisch, K. Gebreyes, K.C. Frisch, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 26, 2589, (1988).
- <sup>81</sup> H.L. Frisch, P. Zhou, *Interpenetrating Polymer Networks*, L. H. Sperling, D. Klempner, L. A. Utracki, advances in chemistry series, ACS, Washington, chap13, 269-283, (1994).
- <sup>82</sup> K. Gebreyes, H.L. Frisch, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 26, 3391, (1988).
- <sup>83</sup> W. Huang, H.L. Frisch, *Makromol. Chem. Suppl.*, **15**, 137, (1989).
- <sup>84</sup> H.L. Frisch, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 40, 739, (1987).
- <sup>85</sup> H.L. Frisch, W. Huang, *Siloxane Polymers*, S.J. Clarson, J.A. Semlyen, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, (1993).
- <sup>86</sup> H.L. Frisch, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 171, 231, (1990).
- <sup>87</sup> B. McGarey et R.W. Richards, *Polymer*, **27**, 1315-1324, (1986).
- <sup>88</sup> B. McGarey, *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*, Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, **1**, 69, (1989).
- <sup>89</sup> L. Liang, E. Ruckenstein, Journal of Membrane science, 114, 227-234, (1996).
- <sup>90</sup> E.E. Hamurcu, B.M. Baysal, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**,1261-1276, (1995).
- <sup>91</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Polymer*, **33**, 866-71, (1992).
- <sup>92</sup> B. MacGarey, RW. Richards, Br. Polym. J., 19, 111, (1987).
- 93 B. MacGarey, A.D.W. McLenaghan, RW. Richards, Br. Polym. J., 21, 227, (1989).
- <sup>94</sup> J. S. Turner and Y.-L. Cheng, *Macromolecules*, **33**, 3714-3718, (2000).
- <sup>95</sup> M.E. Dillon, *Interpenetrating Polymer Networks*, L. H. Sperling, D. Klempner, L. A. Utracki, Advances in Chemistry Series, ACS, Washington, chap19, 395, (1994).
- <sup>96</sup> M.E. Dillon, US patent 4,832,009, (1989).
- 97 J.A. Dillon, M.E. Dillon, US patent 4,945,125, (1990).
- <sup>98</sup> S. Boileau, L. Bouteiller, R.B. Khalifa, Y.Liang, D. Teyssié, *Silicones and silicones-modified Materials*, S.J.
- Clarson, J.J. Fitzgerald, M.J. Owen, S.D. Smith, ACS Symposium series 729, chap.25, 383, (2000).

<sup>99</sup> Judith Laskar, Frédéric Vidal, Odile Fichet, Catherine Gauthier, Dominique Teyssié, *Polymer*, **45**, 5047-5055, (2004).

<sup>100</sup> S.A. Liberman, A. Des Gomes, E.M. Macchi, J. Polym. Sci., 22, 2809, (1984).

<sup>101</sup> E. Martuscelli, C. Silvestre, M.L. Addonizio, L. Amélio, Macromol. Chem, 187, 1557,(1986).

<sup>102</sup> X. Li, S.L. Hsu, J. Polym. Sci., **22**, 1331, (1984).

<sup>103</sup> F.E. Du Prez, Peiwen Tan, E.J. Goethals, *IPNs around the world Science and Engineering*, S.C. Kim, L.H. Sperling, ed John Wiley & sons, chap.6, 123, (1997).

<sup>104</sup> Y.C. Shin, D.K. Han, Y.H. Kim, S.C. Kim, J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 6, 195, (1994).

<sup>105</sup> Y.C. Shin, D.K. Han, Y.H. Kim, S.C. Kim, J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 6, 281, (1994).

<sup>106</sup> H.W. Roh, M.J. Song, D.K. Han, D.S. Lee, J.H. Ahn, S.C. Kim, J. Biomater. Sci., Polym. Ed., 10, 123, (1999).

<sup>107</sup> P. Cadieux, J.D. Watterson, J. Denstedt, R.R. Harbottle, J. Puskas, J. Howard, B.S. Gan, G. Reid, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **28**, 95-105, (2003).

<sup>108</sup> Y. Kwon, J.E. Puskas, Eur. Polym. J., 40, 119-127, (2004).

<sup>109</sup> P. Antony, Y. Know, J.E. Puskas, M. Kovar, P.R. Norton, *Eur. Polym. J.*, 40, 149-157, (2004).

<sup>110</sup> Kuraray Inc., US 5,721,331 (2000).

<sup>111</sup> J.J. Staudinger, H.M. Hutchinson, US Patent 2,539,377 (1951).

# **Chapitre II : Réticulation de Polyisobutènes**

## difonctionnels

A notre connaissance, la synthèse et la caractérisation de réseau simple de poly(isobutène) n'ont été décrites que par Kennedy et al [<sup>36</sup>]. En effet, les formations de réseaux polyisobutène (PIB) décrites dans la littérature correspondent presque exclusivement à l'élaboration de co-réseaux amphiphiles composés de PIB et d'un polymère hydrophile.

Ainsi, Kennedy et al. ont étudié des réseaux poly(isobutène-co-méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle [<sup>1</sup>]. Un PIB terminé par des fonctions méthacrylate est copolymérisé avec le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle. Le réseau résultant a été élaboré dans le but de constituer un système potentiellement implantable permettant le relargage de médicaments. La diffusion du bleu de bromophénol, utilisé comme composé modèle dépend du pH du milieu dans lequel est immergé le réseau. Ce co-réseau est biocompatible uniquement à la composition équimassique en chacun des deux polymères. Iván et al. ont étudié les propriétés d'absorption d'eau de ce même type de co-réseau par des mesures d'annihilation de positrons [<sup>2</sup>]. Ces mesures ont montré qu'une molécule d'eau est liée par liaisons hydrogène aux fonctions amine ou ester de chaque motif du polymère hydrophile.

Toujours dans l'optique de réaliser un matériau pour l'encapsulation, Kennedy et al. ont préparé un co-réseau dans lequel le poly (N,N-diméthylacrylamide) hydrophile réticule un PIB, linéaire ou à trois branches, terminé par des fonctions méthacrylate [<sup>3</sup>]. Les coefficients de diffusion de l'insuline et du glucose ainsi que la perméabilité de ces membranes ont été mesurés. Cette dernière dépend de la densité de réticulation. Le matériau formé à partir du PIB en étoile présente des contraintes et des élongations à la rupture supérieure à celles du matériau formé à partir du PIB linéaire. De plus, il est possible d'y encapsuler sans les endommager, des cellules de porc. Un co-réseau de même nature mais synthétisé à partir d'un PIB en étoile à huit branches terminées par des fonctions méthacrylate a également été préparé [<sup>4</sup>].

Par ailleurs, Kennedy et al. ont étudié un matériau composé de PIB dispersé et lié par des liaisons covalentes à une matrice PMMA destiné à l'application en tant que ciment pour les os. La résistance et la flexibilité de ce matériau dépendent de la proportion en chacun des deux polymères [<sup>5</sup>].

Des co-réseaux PIB/PDMS à partir de PIB à trois branches terminées par des fonctions vinyle réagissant par hydrosilylation en présence d'un catalyseur au platine sur un PDMS linéaire terminé par des groupements silane ont été synthétisés. Ces matériaux sont homogènes et présentent une fraction soluble inférieure à 10% en masse. Ils se sont avérés

biocompatibles après implantation *in vivo* dans des rats [<sup>6</sup>] et peuvent donc être potentiellement utilisés comme implants.

Iván et al. ont synthétisé un co-réseau à partir de PIB linéaire terminé par des fonctions méthacrylate copolymérisées avec l'acrylate d'éthyle. Les analyses SANS et DSC ont montré une ségrégation partielle des polymères [<sup>7</sup>].

Nous présentons, dans ce chapitre, la synthèse de réseaux simples de PIB, réticulés par des réticulants de faible masse molaire (Mn<500 g.mol<sup>-1</sup>) par rapport à celles des chaînes PIB. Ces réseaux, de par leur structure, peuvent présenter comme avantages, par rapport aux matériaux composés de PIB de masse élevée (Mn>3.10<sup>4</sup>g.mol<sup>-1</sup>) non réticulé les plus souvent utilisés dans les applications industrielles, une résistance accrue aux solvants organiques et l'absence d'écoulement à des températures supérieures à la Tg du polymère.

# I- Les polyisobutènes difonctionnels utilisés dans ce travail.

Trois polyisobutènes téléchéliques, utilisés dans cette étude et fournis par BASF, seront utilisés dans cette étude.

### I-1- Oppanol<sup>®</sup> BV : polyisobutène α,ω- divinylique

Les Oppanol <sup>®</sup> BV sont des polyisobutènes  $\alpha, \omega$ -divinyliques de formule :



*Figure II-1* : *Formule chimique du polyisobutène*  $\alpha$ , $\omega$ *-divinylique.* 

Les spectres RMN <sup>1</sup>H réalisés dans le chloroforme deutérié (annexe B) présentent en particulier deux pics à  $\delta$ =5ppm et  $\delta$ =5,8ppm caractéristiques des protons des groupements vinyle en bout de chaîne R-CH=CH<sub>2</sub><sup>b</sup> et R-CH<sup>a</sup>=CH<sub>2</sub>. Les masses molaires des polymères peuvent être estimées d'après ces spectres à partir du rapport entre le signal des protons des fonctions terminales et le signal des protons méthyliques de la chaîne PIB dans la mesure où la longueur des chaîne est constante (Tableau II-1).

Les masses molaires de ces Oppanol<sup>®</sup> ainsi que leur molecularité ont également été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le toluène avec un étalonnage polystyrène (Tableau II-1, comportant également la description des PIB des §I-2 et I-3).

	SEC		RMN <sup>1</sup> H	$T_{\alpha}(^{9}C)$
Oppanol <sup>®</sup>	$Mn(g.mol^{-1})$	Mw/Mn	$M_{NMR}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	1g(C)
BV 2000	1970	1,8	2200	-78
BV 5000	4900	1,4	5200	- 73
BVD 2000	2450	1,8	1960	-76
DL 4000	4200	1,2	5400	- 67
DL 5000	5200	1,3	6200	-76

*Tableau II-1 : Masses molaires (mesurées par SEC et RMN <sup>1</sup>H) et Températures de transition vitreuse (mesurées par DSC) des différents PIB.* 

Les masses molaires déterminées par ces deux techniques sont en accord. Ainsi nous disposons de deux PIB divinyliques téléchéliques de masse 2000 (BV 2000) et 5000 g.mol<sup>-1</sup> (BV 5000) respectivement. Dans la suite du travail, la teneur en fonctions réactives (en mol.g<sup>-1</sup> de polymère) a été évaluée à partir des analyses RMN <sup>1</sup>H.

Les températures de transition vitreuse des PIB sont mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) avec une vitesse de chauffage de  $20^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>. Les températures de début de transition vitreuse des PIB BV2000 et BV5000 sont respectivement de -78 et -73°C. Ces valeurs sont comparables à celles de la littérature (Tg<sub>PIB</sub> comprise entre - 68°C et -73°C [<sup>8</sup>]).

## I-2- Oppanol<sup>®</sup> BVD: polyisobutène α,ω-divinylidène

L'Oppanol <sup>®</sup> BVD est un polyisobutène  $\alpha, \omega$ -divinylidène. Les fonctions vinylidène sont majoritairement de type exo (97%) (Figure II.2). Les groupements vinylidène de type endo se sont avérés non réactifs au cours des réactions de réticulation tentées sur ces polymères.





PB-olefine (exo) PB-olefine (endo)

*Figure II-2* : *Les deux types de motifs terminaux du polyisobutène*  $\alpha, \omega$ *-divinylidène.* 

Le spectre RMN <sup>1</sup>H de ce PIB présente, entre autres, deux pics à  $\delta$ =4,6ppm et  $\delta$ =4,8ppm caractéristiques des protons du CH<sub>2</sub> de l'oléfine exo et un pic à  $\delta$ = 5,1ppm associé au proton du CH de l'oléfine endo (Annexe B). Sa masse molaire (2450 g.mol<sup>-1</sup>) et son indice de polymolécularité (Ip=1,8) ont été déterminés par SEC et par RMN <sup>1</sup>H (1960 g. mol<sup>-1</sup>). Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau II-1. Sa température de transition vitreuse déterminée par DSC est de -76°C.

## I-3- Oppanol<sup>®</sup> DL : polyisobutène α,ω-dihydroxylé

Les Oppanol <sup>®</sup> DL sont des polyisobutènes  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé de formule :



*Figure II-3 : Formule chimique du polyisobutène α,ω-dihydroxylé.* 

Cette structure est confirmée par l'analyse RMN <sup>1</sup>H (Annexe B). Le pic à  $\delta$ =3,5 ppm est associé aux protons méthylèniques en  $\alpha$  des groupements hydroxyle. Les masses molaires de ces PIB et leur polymolécularité ont été déterminées par SEC et RMN <sup>1</sup>H (Tableau II-1). Les valeurs des masses molaires sont en accord entre elles. Les débuts des transitions vitreuses du PIB DL4000 et DL5000 sont respectivement situés à -67 et -76°C.

## II- Réseaux simples à base de polyisobutènes α,ωdivinyliques

La réaction radicalaire des fonctions vinyle terminales du BV2000 (Mn = 2000 g.mol<sup>-1</sup>) et du BV5000 (Mn = 5000 g.mol<sup>-1</sup>), en vue d'une réticulation, n'a pas été possible. Ainsi, pour réticuler ces polyisobutènes  $\alpha, \omega$ -divinyliques, d'autres mécanismes réactionnels faisant intervenir un réactif particulier comme agent réticulant ont dû être envisagés.

### **II-1** Réticulation par hydrosilylation

Les polyisobutènes  $\alpha, \omega$  divinyle, BV2000 et BV5000, peuvent être réticulés par hydrosilylation. Les groupements vinyle réagissent avec un silane plurifonctionnel tel que le 1,3,5,7-tétrahydro-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane (D<sub>4</sub><sup>H</sup>) utilisé comme réticulant. La réaction est catalysée par le réactif de Karstedt (Pt<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH-Si-(Me)<sub>2</sub>OSi(Me)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ) selon la réaction :



Figure II-4 : Schéma de la réaction de réticulation du PIB  $\alpha, \omega$  divinylique par hydrosilylation.

En raison de l'extrême incompatibilité entre le PIB et le réticulant siloxane ainsi que de la viscosité importante des PIB, la réaction est réalisée dans un minimum de toluène. Le catalyseur à base de platine est additionné à ce mélange homogène juste avant la mise en forme du matériau dans un moule. Les concentrations optimales en réticulant et en catalyseur, caractérisées par le rapport molaire des fonctions réactives [Si-H]/[C=C] et le rapport molaire [Pt]/[C=C], ont été déterminées expérimentalement. Des réseaux simples PIB sont obtenus pour des rapports [Si-H]/[C=C] supérieurs à 0,8. Toutefois, il est préférable que ce rapport soit au moins égal à 1 pour que le réseau simple PIB présente un taux d'extractibles inférieur

à 4% en masse. Le rapport [Pt]/[C=C] est fixé à  $10^{-3}$ . En effet, l'augmenter à une valeur de  $10^{-2}$  n'accélère que très légèrement la réaction et le diminuer à  $10^{-4}$  double le temps de réaction (de quelques heures à plusieurs jours). La réaction peut être réalisée à la température ambiante mais elle est accélérée en augmentant la température de synthèse. Ainsi, les réseaux sont préparés à 60°C en 6 heures.

Les matériaux obtenus sont des élastomères transparents. La qualité des réseaux est évaluée par leur insolubilité dans tous les solvants. Afin de mesurer la fraction soluble de ces réseaux (taux d'extractibles), ces derniers sont extraits dans un Soxhlet avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pendant 72 heures. Les taux d'extractibles mesurés sont respectivement de 2% et 4% pour les réseaux élaborés à partir du PIB BV2000 et BV5000. Les matières extraites sont identifiées par RMN <sup>1</sup>H comme étant du PIB BV n'ayant pas réagi. Le degré de réticulation par hydrosilylation des chaînes PIB est donc satisfaisant. Un des objectifs est donc atteint : les réseaux PIB résistent aux solvants organiques.

La transition vitreuse, mesurée par DSC, d'un réseau synthétisé à partir du PIB BV5000 est de -67°C, valeur comparable à celle du polymère non réticulé (Tg=-73°C). Ce léger écart de Tg est expliqué par la faible densité de réticulation des réseaux en raison de la longueur de chaînes des PIB (le nombre moyen de motifs par chaîne d'Oppanol <sup>®</sup> BV (DP<sub>n</sub>) est compris entre n = 34 et 86 suivant la masse du PIB utilisé).

Une application potentielle de ce type de réseau est le collage du verre. En effet, le PIB présente de bonnes propriétés d'adhérence au verre et le silane tétrafonctionnel utilisé comme réticulant peut également réagir avec les groupements silanol présents en quantité à la surface du verre. Cette réaction  $\equiv$ Si-OH/ $\equiv$ Si-H est également catalysée par le platine [<sup>9,10,11,12</sup>] (cf. Figure II-5).



*Figure II-5 : Schéma du collage du verre par le réseau à base de PIB*  $\alpha, \omega$  *divinylique.* 

Ces liaisons covalentes entre le réticulant du réseau et la surface du verre permettent d'assurer une adhésion par liaison covalente entre le réseau et les deux pièces de verre à coller. Pour que celle-ci soit optimale, il convient de nettoyer préalablement les surfaces de verre avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (pour dégraisser) et à l'acide (pour débarrasser les groupements silanol de toutes impuretés). Les pièces de verre sont ensuite conservées à l'étuve pour limiter l'adsorption d'eau. Une solution de toluène contenant le PIB, le  $D_4^H$  et le catalyseur au platine est ensuite placée entre les deux plaques de verre, ces dernières sont maintenues en contact (à l'aide d'une pince) pendant 12 heures à 60°C. Dans ces conditions, les collages résistent aux vapeurs d'eau pendant une semaine au moins, à une immersion dans de l'eau bouillante et à une extraction au Soxhlet par du dichlorométhane pendant 3 jours. Toutefois, les réactions d'hydrosilylation demandent une certaine rigueur quant à la présence d'eau dans le milieu réactionnel, ce qui peut être une contrainte gênante en vue d'une application industrielle. C'est pourquoi un autre type de réticulation a été envisagé, en vue de la même application.

### II-2 Réticulation par addition thiol-ène

L'addition thiol-ène peut être utilisée pour la formation de réseaux à partir de dérivés vinyliques [ $^{13,14,15}$ ] et peut donc être appliquée aux polyisobutènes  $\alpha,\omega$ -divinyliques. Ces polymères de fonctionnalité égale à 2 sont mis en présence d'un tri ou tétrathiol. Le schéma de la réaction d'addition thiol-ène est représenté figure II-6.



Figure II-6: Schéma général de la réaction de thiol-ène addition.

L'addition thiol-ène est possible aussi bien avec le PIB BV2000 qu'avec le PIB BV 5000, mais l'étude a été principalement réalisée sur le PIB BV2000 dont la réactivité des fonctions vinyle est supérieure.

La réaction a lieu en solution afin que le milieu réactionnel de départ soit homogène. La décomposition thermique d'un amorceur radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le perodicarbonate de dicyclohexyle (PCDH) ou le peroxyde de benzoyle (POB) permet la formation de radicaux réagissant sur les groupements thiol du réticulant pour former, à leur tour, des radicaux thiyle (RS<sup>•</sup>). Ces radicaux thiyle s'additionnent ensuite sur les fonctions vinyle du PIB BV2000 formant le réseau PIB. Les deux réticulants utilisés au cours de cette étude sont le tris(3-mercaptopropionate) de triméthylolpropane (trithiol) et le tétrakis(3-mercaptopropionate) de pentaérythritol (*tétrathiol*) de formules :



Figure II-7 : Formule des réticulants de l'addition thiol-ène. (A) tris(3-mercaptopropionate) de triméthylolpropane, (B) Tétrakis(3-mercaptopropionate) de pentaérythritol.

Le mécanisme de la réaction est similaire à celui d'une polyaddition puisque les deux espèces sont consommées en même temps [<sup>16,15</sup>]. Ainsi le *point de gel* (Pc) défini par Carother (cf. Chap.I§I-2-a), peut être estimé pour chacun des réticulants lorsque les fonctions thiol et vinyle sont introduites en quantités équimolaires suivant l'équation II-1:

$$Pc = \frac{2}{\overline{f}} = \frac{2(n(C = C) + n(HS))}{(n(C = C)f_{\text{PIB}} + n(HS)f_{\text{plurithiol}})}$$
Équation II-1

où n(C=C) et n(S-H) représentent respectivement le nombre de fonctions vinyle et thiol introduites dans le mélange réactionnel. La fonctionnalité moyenne du PIB ( $f_{PIB}$ ) est égale à 2 et celles des réticulants *trithiol* et *tétrathiol* sont respectivement égales à 3 et 4.

Ainsi, les points de gel théoriques des réactions d'addition thiol-ène du PIB BV2000 avec le *trithiol* ou le *tétrathiol* sont respectivement égaux à 80% et 67%. Par conséquent, le taux de conversion des fonctions vinyle doit être plus élevé lorsque le *trithiol* est utilisé à la place du *tétrathiol* pour qu'un gel se forme.

#### II-2-1 Réticulation par le trithiol

Des essais préliminaires ont montré que la formation d'un réseau simple PIB est possible à partir du PIB BV2000 à 23°C en présence de PCDH (peroxydicarbonate de dicyclohexyle) comme amorceur radicalaire et de *trithiol* comme réticulant à des concentrations telles que [PCDH]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1. Un minimum de chloroforme est utilisé comme solvant : 1mL par gramme de polymère. Afin d'optimiser les différents paramètres de la réaction, nous avons suivi la formation du réseau PIB en temps réel.

### III-2-1-a- Choix de la technique d'analyse cinétique

La synthèse de réseaux conduit au-delà du point de gel à un matériau partiellement insoluble dans les solvants communs, c'est pourquoi la RMN n'est pas une technique d'analyse appropriée pour suivre les formations de ces réseaux. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nécessite, en raison de la forte absorption des bandes fondamentales des différents groupements fonctionnels, des prélèvements à intervalles réguliers dans le milieu réactionnel. Cette procédure ne peut pas être utilisée lors de la synthèse des réseaux interpénétrés. En effet, au delà du point de gel, le matériau est suffisamment réticulé pour être insoluble dans tous solvants. D'autre part, l'élaboration de pastilles de KBr est périlleuse et imprécise puisqu'une partie des réactifs est encore sous forme liquide.

En revanche, la cinétique de polymérisation peut être suivie en masse et en temps réel dans la région du proche infrarouge. En effet, les bandes d'absorption dans cette région sont

des harmoniques et des combinaisons des vibrations fondamentales [ $^{17}$ ] principalement des groupements fonctionnels contenant des atomes d'hydrogène (C-H, N-H ou O-H). Ces bandes ont des coefficients d'absorption molaire plus faibles que ceux des vibrations fondamentales associées. Ainsi dans cette région spectrale, il est possible de travailler avec une épaisseur d'échantillon plus importante et par là même de s'assurer que la mesure d'absorption est représentative de la réaction *in situ*. Cette technique a déjà été utilisée lors de l'étude de la polymérisation de fonctions allyliques et méthacryliques par exemple [ $^{18,19}$ ].

La formation du réseau PIB est donc étudiée par spectroscopie FTIR en suivant la disparition des bandes à 2575 et à 6136 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement aux liaisons S-H et C=C [<sup>20</sup>]. Le mélange précédemment décrit est introduit dans une cellule IR (voir partie expérimentale). Le taux de conversion p des fonctions réactives en fonction du temps est calculé à partir de l'absorbance des pics correspondants,  $p=1-\frac{A_t}{A_0}$ , où A<sub>t</sub> représente l'aire du

pic à un temps donné t de la réaction et A<sub>0</sub> son aire initiale. Les taux de conversion des différentes liaisons sont reportés en fonction du temps sur la figure II-8.



Figure II-8: Taux de conversion des groupements ( $\blacksquare$ ) thiol et ( $\circ$ ) vinyle en fonction du temps et de la température pour un réseau PIB BV 2000. [PCDH]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1.

Afin de déterminer la température idéale de synthèse, pour un même échantillon, la température est progressivement augmentée. Il est en effet important de vérifier que les fonctions S-H et C=C réagissent ensemble et donc disparaissent simultanément. A 23°C, les

liaisons S-H et C=C disparaissent lentement et mais simultanément. Lorsque la température est élevée à 30°C, le taux de conversion des fonctions S-H augmente mais la vitesse de disparition des liaisons C=C est inchangée. Le même phénomène est observé lorsque la température est élevée à 35°C. Ainsi, pour une disparition simultanée des fonctions thiol et vinyle, la réaction doit avoir lieu à basse température (23°C) pour ces conditions de concentrations en amorceur et en réticulant. Ces conditions doivent également être respectées pour éviter les réactions secondaires des thiols.

En effet, Broer et al. ont analysé les différentes réactions secondaires possibles impliquant les radicaux thiyle  $[^{21}]$  (figure II-9).



Figure II-9 : Réaction possibles avec les radicaux thiyle [<sup>22</sup>].
(I) dissociation de l'amorceur; (II) formation du radical thiyle; (III) réaction d'addition; (IVa) propagation; (IVb) cooxydation; (IVc) réarrangement; (IVd) transfert; (Va) recombinaison des radicaux thiyle; (Vb) recombinaison radicalaire carbone-carbone.

L'une des réactions secondaires possible est la recombinaison des RS<sup>•</sup> conduisant à la formation de ponts disulfure (RS-SR). Si cette réaction est favorisée, comme c'est le cas en augmentant la température (les fonctions thiol disparaissent plus rapidement que les fonctions vinyle), les fonctions thiol sont alors par la suite en défaut par rapport aux fonctions vinyle et ne permettent pas d'atteindre le taux de conversion des fonctions vinyle de 80% (point de gel) nécessaire à la formation du réseau. Il est donc préférable de réaliser cette synthèse à 23°C.

Le contrôle de la température du mélange réactionnel à 23°C étant difficile tant au laboratoire qu'en industrie, un autre amorceur thermique ayant la même vitesse de décomposition que celle du PCDH à 23°C mais à une température plus élevée est utilisé. La constante de décomposition du PCDH à 23°C est égale à  $k_d = 5,4.10^{-7}s^{-1}$  dans le chlorobenzène [<sup>23</sup>]. Le azobisisobutyronitrile (AIBN) a la même constante de dissociation ( $k_d = 5,4.10^{-7}s^{-1}$ ) dans le chlorobenzène mais à 40°C.

Les taux de conversion des fonctions vinyle et thiol en fonction du temps à 40°C avec des rapports molaires [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1 sont indiqués figure II-10. Le solvant utilisé est le chloroforme (l'effet du solvant sur la dissociation des amorceurs est ici négligé).



*Figure II-10: Taux de conversion des groupements* (■) *thiol et* (○) *vinyle en fonction du temps pour un réseau PIB BV 2000. [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1.T=40°C.* 

Dans ces conditions, les fonctions thiol et vinyle disparaissent simultanément et plus rapidement qu'à 23°C avec le PCDH comme amorceur radicalaire. Des taux de conversion de 100% sont atteints après 3 heures à 40°C. Dans la suite de ce travail, l'amorceur radicalaire de l'addition thiol-ène sera donc l'AIBN. Après réaction, le matériau obtenu est un élastomère gonflé de solvant.

Le taux d'extractibles mesuré par traitement au Soxhlet avec du  $CH_2Cl_2$  à reflux pendant 72 heures est de 17%. Le degré de réticulation est donc suffisant pour obtenir un réseau mais la fraction soluble est importante. Les matières extraites ont été identifiées par RMN <sup>1</sup>H comme étant du PIB BV ayant subi un allongement de chaîne.

La synthèse du réseau peut être affectée par la nature de l'amorceur radicalaire et la température de synthèse, comme nous venons de le voir, mais aussi par la nature de l'atmosphère (air ou argon), la nature du solvant, la concentration en amorceur ([amorceur]/[C=C]) et en réticulant ([SH]/[C=C]). Ces derniers paramètres sont donc à ajuster pour optimiser la synthèse du réseau PIB et diminuer ainsi le taux d'extractibles. L'amorceur

radicalaire reste l'AIBN et la température de synthèse est fixée à 40°C pour toutes les études suivantes.

### II-2-1-b-Effet de l'atmosphère.

Le choix de réaliser la synthèse à l'air et non sous atmosphère contrôlée avait été effectué en fonction des résultats présentés dans la littérature [<sup>24,25</sup>]. En effet, les rendements d'addition thiol-ène sont plus élevés lorsque les réactions sont réalisées à l'air plutôt qu'en présence d'un gaz inerte. Ce résultat devrait être corroboré par une étude de la synthèse des réseaux PIB réalisée à 40°C, sous argon, dans le chloroforme avec des rapports molaires [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1. Les taux de conversion des fonctions vinyle et thiol en fonction du temps sont indiqués figure II-11.



Figure II-11: Taux de conversion des groupements ( $\blacksquare$ ) thiol et ( $\circ$ ) vinyle en fonction du temps lors de la synthèse d'un réseau PIB BV 2000. [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1. T=40°C, solvant : chloroforme, atmosphère : argon.

Sous atmosphère d'argon, les groupements thiol disparaissent plus vite que les groupements vinyle. En accord avec les données de la littérature, la présence d'air favorise bien la réaction d'addition des radicaux thiyle sur les fonctions vinyle du PIB. Dans la suite de l'étude, les réseaux sont donc synthétisés à l'air.

II-2-1-c-Effet de la nature du solvant.
La synthèse du réseau PIB par addition thiol-ène a été réalisée dans le toluène afin de la comparer aux résultats obtenus dans le chloroforme. Le rapport volumique de 1 mL de solvant pour 1g de PIB est utilisé dans tous les cas. Les taux de conversion des fonctions vinyle et thiol en fonction du temps sont indiqués figure II-12.



*Figure II-12: Taux de conversion des groupements* (■) *thiol et* (○) *vinyle en fonction du temps pour un réseau PIB BV 2000. [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1. T=40°C* 

Dans le toluène, l'addition thiol-ène est toujours la réaction prépondérante puisque les deux types de fonctions réagissent simultanément mais elle est fortement ralentie. Ce phénomène est probablement dû à un transfert au solvant environ dix fois plus important en présence de chloroforme qu'avec le toluène (constante de transfert au solvant lors de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle à  $60^{\circ}$ C : Cs<sub>chloroforme</sub>=125,18.10<sup>4</sup>, Cs<sub>toluène</sub>=17,8.10<sup>4</sup> [<sup>26</sup>]). De plus, cette réaction s'apparente d'avantage à une succession de réactions de transfert qu'à une véritable polymérisation radicalaire. En effet, les thiols sont couramment utilisés comme agents de transfert dans les polymérisations radicalaires (et d'autre part, la polymérisation radicalaire des fonctions vinyle du PIB n'est pas possible). Un solvant favorisant les transferts de radicaux est donc préférable pour l'addition thiol-ène, c'est pourquoi le chloroforme est conservé comme solvant dans la suite de l'étude.

II-2-1-d-Effet de la concentration en amorceur ([amorceur]/[C=C]).

La concentration en amorceur fixée au cours des essais préliminaires ([AIBN]/[C=C]=0,125) correspond à une proportion massique d'amorceur par rapport au PIB BV2000 de 2%. L'augmentation de la température de synthèse a pour effet d'augmenter le flux de radicaux, ce qui ne favorise pas l'addition thiol-ène comme nous venons de le voir. Une augmentation de la quantité d'amorceur radicalaire devrait être suivie des mêmes effets. C'est pourquoi, l'effet de la concentration en amorceur n'a été étudié que pour des rapports [AIBN]/[C=C] inférieurs à 0,125 (figure II-13).



Figure II-13: Taux de conversion des groupements (■) thiol et (○) vinyle en fonction du temps pour l'élaboration d'un réseau PIB BV 2000. [HS]/[C=C]=1, T=40°C, solvant : chloroforme, [AIBN]/[C=C] =0,02 ; 0,05 ; 0,08 et 0,125.

Lorsque la teneur en amorceur radicalaire diminue, la réaction d'addition thiol-ène est toujours la réaction prépondérante (disparition simultanée des fonctions thiol et vinyle) mais elle est ralentie. Pour des rapports molaires [AIBN]/[C=C] de 0,125, 0,08 ou 0,05 les taux de conversion des fonctions thiol et vinyle sont proches de 100% après respectivement 3, 5 ou 8 heures. Lorsque le rapport molaire [AIBN]/[C=C] est de 0,02, les taux de conversion ne sont que de 80% après 16 heures à 40°C. Ainsi, il est possible de diminuer la quantité d'amorceur mais pour conserver un temps de réaction court, un rapport molaire [AIBN]/[C=C] de 0,125 est conservé dans la suite des expériences.

II-2-1-e-Effet de la concentration en réticulant ([SH]/[C=C]).

Afin de diminuer le taux d'extractibles, il est possible de faire varier la teneur en réticulant : le rapport molaire [SH]/[C=C] est donc choisi égal à 0,9, 1 ou 1,2. Lorsque les fonctions thiol et vinyle sont en proportions équimolaires, un réseau PIB gonflé de solvant est obtenu. Par contre, pour un rapport [SH]/[C=C] =0,9, un gel avec un important surnageant est observé, donc en diminuant la teneur en réticulant, une fraction non négligeable de PIB n'est pas réticulée. Enfin, lorsque le rapport molaire [SH]/[C=C] est de 1,2, aucun gel n'est observé. L'allongement de chaînes du PIB prévaut sur la réticulant. Cependant des écarts de ce taux de réticulant par rapport à la valeur équimolaire ne contribue pas à diminuer la quantité d'extractibles comme nous l'aurions souhaité. Nous avons donc utilisé un réticulant de fonctionnalité supérieure « le tétrathiol »

#### II-2-2 Réticulation avec le « tétrathiol »

Des réseaux simples à base de PIB  $\alpha$ , $\omega$ -divinylique peuvent également être synthétisés par addition thiol-ène en utilisant le tétrakis(3-mercaptopropionate) de pentaérythritol (tétrathiol) comme réticulant. L'augmentation de la fonctionalité du réticulant permet d'atteindre un point de gel pour des conversions plus faibles en fonctions vinyle (67% au lieu de 80%) et ainsi les taux d'extractibles devraient être diminués. Les conditions de synthèse utilisées sont identiques à celles établies pour le trithiol ([AIBN]/[C=C]=0,125, [HS]/[C=C]=1, solvant : CHCl<sub>3</sub>, T=40°C). Afin de suivre la formation du réseau, la disparition des bandes d'absorption des fonctions réactives est observée par spectroscopie FTIR (Figure II-14).



Figure II-14: Taux de conversion des groupements (■) thiol et (○) vinyle en fonction du temps lors de l'élaboration d'un réseau à base de PIB BV 2000 réticulé par le trithiol ou par le tétrathiol.

Avec ce nouveau réticulant comme avec le trithiol, une disparition simultanée de fonctions réactives est observée. Les radicaux thiyle formés réagissent donc préférentiellement avec les fonctions vinyle du PIB. Les vitesses de conversion sont similaires et les deux réseaux sont formés après deux heures de réaction à 40°C. Ainsi aucun effet notable de la nature du réticulant sur la vitesse de formation des réseaux n'est observé.

La proportion de tétrathiol a été modulée afin de modifier le rapport molaire [SH]/[C=C] fixé à 0.9, 1 ou 1.2. Contrairement aux résultats obtenus avec le trithiol, un réseau est formé dans tous les cas. Ainsi, le taux de conversion minimum de 67% nécessaire à l'apparition d'un gel a été atteint (cf. § II-2). Les taux d'extractibles sont de 12% indépendamment de la concentration en réticulant. La fraction soluble est donc moindre par rapport à celle du réseau synthétisé avec le trithiol. L'avantage majeur du tétrathiol comme réticulant est la faible sensibilité des résultats à la proportion des fonctions réactives thiol et vinyle. En effet, ce paramètre est important dans le cadre d'une application industrielle où une certaine marge de tolérance doit être envisageable.

### III – Réticulation du PIB $\alpha, \omega$ -divinylidène (BVD)

Comme pour les PIB BV, la polymérisation radicalaire en chaîne des groupements vinylidène du PIB BVD2000 n'a pas lieu. Par ailleurs, les fonctions vinylidène ne peuvent pas être réticulées par une réaction d'hydrosilylation. C'est pourquoi, la formation des réseaux PIB à partir de PIB BVD 2000 par addition thiol-ène, dans les conditions expérimentales définies précédemment, aussi bien avec le trithiol qu'avec le tétrathiol a été tentée. Malheureusement, aucun réseau n'a été obtenu directement. Cependant il a été possible de tirer profit de cette impossibilité et d'utiliser cette même réaction pour modifier les fins de chaînes du PIB BVD 2000. Dans le cadre d'une recherche de la valorisation de PIB de petites masses, ces nouveaux composés peuvent en effet présenter un intérêt certain, comme nous le verrons dans la suite.

### III-1 Fonctionnalisation du PIB α,ω-divinylidène (BVD)

La modification du PIB  $\alpha,\omega$ -divinylidène est réalisée par addition thiol-ène dans le but d'obtenir des PIB porteurs de fonctions thiol en fin de chaîne. Les conditions expérimentales utilisées sont les mêmes que celles présentées précédemment ([AIBN]/[C=C]=0,125, solvant : CHCl<sub>3</sub>, T=40°C). Les réactifs porteurs de fonctions thiol sont le trithiol et le tétrathiol introduits respectivement selon des rapports molaires [HS]/[C=C] de 3 et 4. Les schémas réactionnels sont indiqués dans la figure II-15.



Figure II-15: Schémas de la synthèse du PIB fonctionnalisé « tétrathiol » et « hexathiol ».

La synthèse de ces PIB porteurs de fonctions terminales thiol est suivie en spectroscopie FTIR par la disparition de la bande d'absorption des fonctions vinylidène et la diminution de celle des fonctions thiol en excès. Les produits sont ensuite précipités dans l'acétone (solvant des réactifs thiol et de l'AIBN mais non-solvant du PIB). Les analyses

RMN <sup>1</sup>H des produits confirment la disparition des pics à  $\delta$ =4,6ppm et  $\delta$ =4,8ppm de l'oléfine exo. Par contre, l'oléfine endo ne réagit pas par addition thiol-ène.

L'analyse par SEC dans le THF (étalonnage polystyrène) du produit de la réaction conduisant à la formation du PIB fonctionnalisé tétrathiol révèle la présence de deux populations (Figure II- 16). Une population correspond bien au PIB fonctionnalisé tétrathiol (Mn=3090g.mol<sup>-1</sup>, Ip=2,25) et la seconde au réactif trithiol (Mn=420g.mol<sup>-1</sup>, Ip=1,02).

Parallèlement, l'analyse SEC du produit de la réaction conduisant à la formation du PIB fonctionnalisé hexathiol montre également l'existence de deux populations (Figure II-16). Le produit PIB fonctionnalisé hexathiol est bien formé (Mn=3240g.mol<sup>-1</sup>, Ip=3,1) mais le PIB subit également un allongement de chaînes important (Mn=7,4.10<sup>6</sup> g.mol<sup>-1</sup>, Ip=5,2).

Les indices de polymolécularité (Ip) des PIB fonctionnalisés thiol sont supérieurs à celui du PIB BVD2000 de départ. Une certaine fraction des pics correspond donc sans doute à du PIB monofonctionnalisé.

(Les spectres ont été réalisé avec deux bouteilles de solvant différentes et le pic présent aux très faibles masses sur le spectre (A) uniquement correspond au oxyde du THF)



Figure II-16 : SEC des PIB fonctionnalisés tétrathiol (A) et hexathiol (B)

Le PIB fonctionnalisé tétrathiol s'est avéré stable à température ambiante et en présence d'air sur une période supérieure à deux mois alors que le PIB fonctionnalisé hexathiol doit être conservé à 4°C sous argon pour ne pas réticuler. Dans la littérature, des additions thiol-ène amorcées photochimiquement sans amorceur radicalaire ajouté ont déjà été

reportées [<sup>27</sup>]. Ainsi, la formation de radicaux thiyle, en proportion plus grande dans le PIB fonctionnalisé hexathiol que dans le PIB fonctionnalisé tétrathiol, est envisageable. Ces radicaux pourraient alors réagir entre eux pour former des ponts disulfure et, par là même réticuler le PIB fonctionnalisé hexathiol. La différence de réactivité entre les deux PIB fonctionnalisés thiol serait due à un effet de concentration des fonctions réactives.

# III-2 Formation des réseaux à partir des PIB (BVD) fonctionnalisés à l'aide des thiols

La formation de réseaux à partir de ces PIB modifiés par des thiols peut alors être réalisée par oxydation des fonctions thiol en radicaux thiyle qui ensuite réagissent sur euxmêmes pour former des ponts disulfure. Cette réaction se déroule à température ambiante, à l'air et sans solvant.



Figure II-17 : Réticulation du PIB fonctionnalisé tétrathiol.

L'oxydant utilisé est le dioxyde de manganèse MnO<sub>2</sub> dispersé dans du noir de carbone et un plastifiant. Cette dispersion est utilisée dans l'industrie à hauteur de trois parts pour dix parts de polysulfure afin de sceller les doubles vitrages (*thioplast G21*<sup>®</sup> de Akzo Nobel). Cette composition correspond à un excès de MnO<sub>2</sub> par rapport aux fonctions thiol (soit 8g pour 100g de polymère). Nous avons donc utilisé cette composition comme référence (3parts/10parts de polymère) pour la réticulation des PIB fonctionnalisés thiol. L'oxydant doit toutefois être dispersé le mieux possible et en excès par rapport au polymère pour que la réaction d'oxydation hétérogène soit la plus efficace possible (le PIB et les oxydants sont en effet peu compatibles). L'obtention d'un tel réseau présenterait un grand intérêt s'il possédait les mêmes propriétés mécaniques que le thioplast<sup>®</sup> puisque les polysulfures sont appelés à disparaître du marché.

L'introduction de la pâte de  $MnO_2$  dans le PIB entraîne inévitablement l'addition de noir de carbone qui empêche l'observation de la disparition des bandes d'absorption

caractéristiques des fonctions réactives par spectroscopie FTIR. Nous avons donc suivi cette réticulation par rhéométrie. En effet la formation du réseau engendre une augmentation de la viscosité du mélange. Après stabilisation de celle-ci la formation du réseau est considérée comme pratiquement terminée. Nous avons donc étudié l'effet des différents paramètres pouvant influencer soit la cinétique de la réaction, soit les propriétés mécaniques du matériau final.

#### III-2-1 Réticulation de PIB fonctionnalisés tétrathiol

Dans un premier temps, la formation du réseau à base de PIB fonctionnalisé tétrathiol est comparée à celle du réseau polysulfure commercial mentionné ci-dessus (Polysulfure en étoile avec des fonctions thiol terminales de fonctionnalité supérieure à 2, Mn=2400g.mol<sup>-1</sup>, Ip=3,5). La quantité de MnO<sub>2</sub> est de 3 parts pour 10 parts de polymère (en masse). La réaction est réalisée à l'air, sans solvant et à température ambiante. Les mesures de viscosité en fonction du temps lors de la formation de ces réseaux sont reportées dans la figure II-18.



Figure II-18 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux polysulfure et PIB fonctionnalisé tétrathiol.

La viscosité initiale du mélange réactionnel comprenant le *thioplast* (20 Pa.s) est plus faible que celle du mélange avec le PIB fonctionnalisé tétrathiol (320 Pa.s). Par contre, la viscosité mesurée sur le réseau polysulfure en fin de réaction (35800 Pa.s) est bien supérieure à celle mesurée sur le réseau PIB (1600-2000 Pa.s). Ce dernier est donc beaucoup moins rigide que le matériau commercial probablement en raison d'une plus faible densité de

réticulation. Il est donc clair que la viscosité du matériau que nous élaborons est loin d'atteindre celle qui est requise. Diverses expériences vont être tentées pour augmenter cette viscosité et accélérer la vitesse de formation du réseau. Afin de comparer les vitesses de formation des réseaux, les viscosités mesurées sont normalisées par rapport à leur viscosité finale (encadré Figure II-18). Le réseau polysulfure est formé en 5 heures alors que le réseau PIB l'est en plus de 8 heures.

Les taux d'extractibles de ces deux réseaux sont élevés (environ 20%) en raison de la teneur en plastifiant de la pâte de manganèse (environ 80%).

La vitesse de formation du réseau PIB fonctionnalisé tétrathiol étant très faible, la quantité de  $MnO_2$  est augmentée successivement à 4 et 5 parts pour 10 parts de PIB (Figure II-19).



Figure II-19 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisés tétrathiol (Quantité de pâte MnO<sub>2</sub> en parts/10 parts de PIB en masse : 3 ; 4 ; 5).

L'augmentation de la quantité de la dispersion de  $MnO_2$  ne modifie pas les viscosités initiales et finales, mais la vitesse de formation du réseau augmente en fonction de cette proportion. En effet, le réseau PIB est formé en 4 heures lorsque la teneur de la pâte  $MnO_2$  est de 5 parts pour 10 parts de PIB.

#### III-2-1-a- Effet d'une charge

Afin d'augmenter la viscosité finale des matériaux, des charges telles que du carbonate de calcium (poudre) ont été ajoutées dans le milieu réactionnel. L'influence de celui-ci sur la formation du réseau est reportée sur la figure II-20.



Figure II-20 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB tétrathiol (quantité de CaCO<sub>3</sub> %/ masse de PIB : 0 ; 10 ; 30) en présence de MnO<sub>2</sub> à 3 parts pour 10 parts de polymère dans tous les cas.

Pour chacun des mélanges, la pâte de  $MnO_2$  est introduite à hauteur de 3 parts pour 10 parts de PIB. La viscosité initiale du mélange réactionnel passe de 1600 Pa.s à 3400 Pa.s et la viscosité finale du matériau de 1600 Pa.s à 6030 Pa.s lorsque 30 % en masse de carbonate de calcium sont introduits. La viscosité se stabilise moins rapidement en présence de CaCO<sub>3</sub>; la vitesse de réaction est ralentie. La viscosité finale reste cependant largement inférieure à celle du matériau commercial et le CaCO<sub>3</sub> ne constitue donc pas une charge intéressante.

D'autres charges, comme des silices de différents grades (6-35 $\mu$ m et 40-65 $\mu$ m) ont été introduites dans le mélange réactionnel. La pâte de MnO<sub>2</sub> est toujours introduite à hauteur de 3 parts pour 10 parts de PIB. L'influence de ces charges est reportée figure II-21.



Figure II-21 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisé tétrathiol en présence de charges de silice(quantité de silice %/ masse de PIB) et de MnO<sub>2</sub> à 3 parts pour 10 parts de polymère dans tous les cas.

L'ajout de 10% en masse de silice (40-65 $\mu$ m) par rapport au PIB fonctionnalisé tétrathiol, n'a pas l'effet escompté : les viscosités initiale et finale sont inchangées mais la vitesse de formation du réseau est ralentie. La silice de grade supérieure (6-35 $\mu$ m), utilisée dans les mêmes proportions, ralentit de façon moins marquée la vitesse de réaction. Il faut introduire 20% en masse de silice (6-35 $\mu$ m) pour observer une légère augmentation de la viscosité finale (2800Pa.s) mais la vitesse de la réaction est toujours ralentie (16h au lieu de 7h pour atteindre le plateau). Cette solution n'est donc pas non plus satisfaisante.

Pour augmenter la rigidité du réseau final, nous avons tenté de greffer le PIB fonctionnalisé tétrathiol sur la silice. La silice (6-35µm) est préalablement modifiée par condensation des groupements méthoxy du 3-mercaptopropyl triméthoxysilane sur les groupements silanol en surface des grains (Figure II-22). Ce réactif est introduit en fort excès avec du dilaurate de dibutylétain (DBTDL) comme catalyseur à 60°C. Cette réaction hétérogène a lieu sous forte agitation. L'analyse IR a confirmé la présence de fonctions thiol sur la silice.



Figure II-22 : Modification de la silice.

Comme précédemment, cette silice est introduite dans le mélange réactionnel de formation du réseau PIB (3 parts de pâte MnO<sub>2</sub> pour 10 parts de PIB).



Figure II-23 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisé tétrathiol en présence de silice modifiée ou non (quantité de silice %/ masse de PIB) et de MnO<sub>2</sub> à 3 parts pour 10 parts de polymère dans tous les cas.

L'introduction de cette silice modifiée entraîne une augmentation à la fois, de la viscosité initiale (780 Pa.s au lieu de 320 Pa.s) et de la vitesse initiale de formation du réseau (au cours des 4 premières heures). Par contre, la viscosité finale du matériau reste proche de la viscosité du réseau sans silice. Cette solution ne permet donc pas non plus d'obtenir un matériau aux propriétés mécaniques comparables à celles du produit commercial.

#### III-2-1-b- Effet d'un plastifiant

Seul l'introduction du plastifiant dans le mélange réactionnel permet de rendre compatibles les PIB fonctionnalisés thiol avec le polysulfure commercial mentionné précédemment (thioplast). En effet, le simple mélange du PIB fonctionnalisé et du polysulfure est impossible à réticuler. C'est pourquoi nous avons étudié dans un premier temps, l'effet de la présence de plastifiant sur la réticulation du PIB seul. Nous avons donc vérifié si la formation du réseau était possible en présence d'un plastifiant tel que le phtalate de dinonyle. La réaction de réticulation du PIB fonctionnalisé tétrathiol (3 parts de pâte MnO<sub>2</sub> pour 10 parts de PIB) en présence de plastifiant est suivie par viscométrie (figure II-24).



Figure II-24 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisé tétrathiol en présence de plastifiant (quantité de plastifiant %/ masse de PIB) et MnO<sub>2</sub> à 3 parts pour 10 parts de polymère dans tous les cas.

La vitesse de formation des réseaux est peu influencée par l'ajout du plastifiant. Par contre, les viscosités initiales et finales diminuent avec la teneur en plastifiant. La viscosité initiale diminue de 320Pa.s à 100Pa.s et la viscosité finale de 1600Pa.s à 1000Pa.s lorsque 30% en masse de plastifiant sont introduits. Ainsi, la mise en œuvre du mélange est plus aisée mais la rigidité du matériau final est amoindrie.

En utilisant du plastifiant, il est possible de former un co-réseau avec ces deux polymères. La quantité de pâte de  $MnO_2$  est de 3 parts pour 10 parts des deux polymères. L'évolution de la viscosité au cours de la formation de deux de ces réseaux est reportée figure II-25.



Figure II-25 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisé tétrathiol en présence de polysulfure commercial (quantité de plastifiant %/ masse de PIB et proportion des deux polymères en parts) et de MnO<sub>2</sub> à 3 parts pour 10 parts de polymère dans tous les cas.

Quel que soit le mélange, les viscosités initiales sont faibles ( $\eta$ <320Pa.s). Les viscosités finales des matériaux, c'est-à-dire leur rigidité, augmentent avec la proportion de polysulfure commercial mais restent inférieures à celle du matériau composé uniquement de celui-ci. Par contre, leur vitesse de formation est beaucoup plus rapide que celle des réseaux simples puisque leur viscosité finale est atteinte après seulement 2 ou 3 heures.

Ces matériaux, dont le temps de formation est réduit et dont les propriétés sont ajustables en fonction de la composition, présentent l'avantage de contenir du PIB connu pour ses bonnes propriétés d'imperméabilité aux gaz et à l'eau. Ainsi même si sa rigidité est moins importante, le matériau final pourrait présenter une meilleure imperméabilité que le matériau commercial, ce qui représente un avantage puisque l'application envisagée est son utilisation pour des joints de fenêtres.

#### III-2-2 Réticulation du PIB fonctionnalisé hexathiol

Le PIB fonctionnalisé hexathiol est réticulé de la même manière que le PIB fonctionnalisé tétrathiol ; la pâte de  $MnO_2$  est introduite à hauteur de 3 parts pour 10 parts de PIB. La réaction est suivie par rhéométrie (figure II-26).



Figure II-26 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB fonctionnalisés tétrathiol et hexathiol.

Les vitesses de formation des réseaux et les propriétés mécaniques de ceux-ci sont similaires. Ainsi, la présence de quatre ou six fonctions thiol en bout de chaîne n'a pas d'influence significative sur la viscosité du matériau résultant.

Les deux premiers PIB étudiés comportaient des fonctions terminales insaturées et ont pu être réticulés soit par réaction d'hydrosilylation, soit par addition thiol-ène. Le dernier PIB utilisé comporte des fonctions hydroxyle en fin de chaîne. Un autre mode de réticulation doit donc être choisi.

### IV – Réticulation du Polyisobutène α,ω–dihydroxylé

La réticulation des polyisobutènes  $\alpha, \omega$  -dihydroxylé, peut être réalisée par addition des fonctions terminales alcool sur les fonctions isocyanate d'un réticulant en présence d'un catalyseur le dilaurate de dibutylétain (DBTDL). Le réticulant choisi est un pluriisocyanate commercial composé d'un mélange incolore d'oligo-uréthanes aliphatiques de fonctionnalité supérieure à 3, le *Desmodur N3300*<sup>®</sup> (Bayer). Sa teneur massique en groupements NCO est de 0,22 (0,22g de NCO pour 1g de Desmodur). Il peut, sans incidence sur la formation des réseaux, être remplacé par le pluri-isocyanate *Basonat HI100*<sup>®</sup> (BASF).

En raison de la viscosité importante des PIB, l'utilisation d'un solvant est inévitable lors de la synthèse du réseau afin de s'assurer de l'homogénéité de la distribution de l'agent de réticulation et du catalyseur au sein du mélange réactionnel. La réaction de polyaddition est schématisée figure II- 27.



Figure II- 27: Schéma réactionnel de la réticulation des polyisobutènes  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxyle.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les quantités optimales de réticulant et de catalyseur à employer pour la réalisation du réseau simple PIB. A partir de cette étude, les constantes cinétiques et thermodynamiques de la réaction alcool-isocyanate, lors de la formation du réseau, seront également déterminées.

Le polyisobutène  $\alpha, \omega$  -dihydroxylé est réticulé par formation de liaisons uréthane. L'élaboration de ce réseau pourrait être étudiée par spectroscopie FTIR (cf § II-2-1) en mesurant la disparition de la bande caractéristique des liaisons hydroxyle du PIB et/ou en évaluant l'apparition de la bande d'absorption correspondant à l'élongation des liaisons N-H dans le groupement uréthane. Les bandes d'absorption des fonctions amine et alcool sont larges, localisées dans la même région infrarouge (environ 3500 cm<sup>-1</sup>) et donc inutilisables. C'est pourquoi, la formation du réseau PIB a été suivie en mesurant la disparition de la bande caractéristique de l'élongation des groupements isocyanate du réticulant Desmodur<sup>®</sup> N3300 dans la région du moyen infrarouge à 2270 cm<sup>-1</sup>[<sup>28</sup>]. Nous ferons l'hypothèse toutefois, qu'aucune réaction secondaire n'a lieu sur les fonctions isocyanate.

Le taux de conversion p des fonctions réactives en fonction du temps est calculé à partir de l'absorbance des pics correspondants,  $p=1-\frac{A_t}{A_0}$ , où  $A_t$  représente l'aire du pic à un temps

donné t de la réaction et A<sub>0</sub> son aire initiale.

### IV -1- Etude cinétique de la formation du réseau PIB

Toutes les études cinétiques sont réalisées, à 60°C, sur un mélange polyisobutène/styrène en proportion massique 20/80. Le styrène est choisi comme solvant car, par la suite (Chapitre III), le réseau PIB sera combiné à un réseau polystyrène au sein d'un RIP. La formation du réseau PIB est donc étudiée en présence des précurseurs du réseau polystyrène. Pour chaque expérience, nous avons vérifié que le réseau polystyrène ne se forme pas dans ces conditions expérimentales (60°C, POB 0,5% et DVB 11% en masse par rapport au styrène) et que le styrène joue donc bien dans ce cas uniquement le rôle de solvant.

La cinétique de la réaction (figure II-27) peut être décrite par l'équation générale suivante :

$$\frac{-d[OH]}{dt} = \frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO]^{\alpha} [OH]^{\beta}$$
 Équation II-2

où k est la constante de vitesse apparente et  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres cinétiques partiels relatifs aux concentrations des groupements isocyanate et hydroxyle respectivement.

L'ordre cinétique global  $\alpha+\beta$  est déterminé à partir de l'étude cinétique faite sur un mélange stoechiométrique ([NCO] = [OH]) où le rapport molaire [DBTDL]/[OH] est égal à 0,013. Dans ces conditions, l'équation générale devient:

$$\frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO]^{\alpha+\beta}$$
 Équation II-3

Cette équation est intégrée pour différentes valeurs possibles de  $\alpha+\beta$ . Le meilleur ajustement des donnés expérimentales est obtenu pour un ordre global de 3, ce qui est en accord avec les données de littérature [<sup>28</sup>]. Ainsi, les ordres partiels ( $\alpha,\beta$ ) peuvent prendre pour valeurs (1,2) ou (2,1) [<sup>28</sup>].

### IV-2- Influence de la concentration en réticulant.

Afin de déterminer ces ordres partiels, les synthèses de réseaux PIB sont étudiées en fonction du temps pour différentes concentrations en fonctions isocyanate, le rapport molaire [NCO]/[OH] variant de 0,77 à 2. (Figure II-28). Dans ce cas, seuls les taux de conversion des fonction hydroxyle peuvent être utilement comparés, c'est pourquoi ces derniers sont calculés à partir de la conversion des NCO qui est suivie comme signalé à 2270cm<sup>-1</sup>.



Figure II-28: Taux de conversion des groupements hydroxyle (a) en fonction du temps et (b) après 180 minutes dans des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m) à 60°C avec différentes concentrations en Desmodur<sup>®</sup> N3300. [DBTDL]/[OH] = 0,013.

Lorsque le rapport molaire [NCO]/ [OH] augmente de 0,77 à 1, le taux de conversion des groupements hydroxyle après 180 minutes augmente de 35 à 60%. Les groupements hydroxyle sont en excès et leur conversion ne peut être complète. Quand ce rapport molaire dépasse 1,5, le taux de conversion des groupements hydroxyle n'augmente plus. Au cours des expériences à venir, le rapport molaire [NCO]/ [OH] sera donc fixé à 1,5 pour assurer un taux de conversion maximum des fonctions hydroxyle sans introduire un excès trop important de fonctions isocyanate dans le mélange qui pourrait donner lieu à des réactions secondaires.

Les ordres partiels de la réaction ont été déterminés à partir de ces résultats. Dans l'hypothèse où les ordres partiels ( $\alpha$ , $\beta$ ) prennent pour valeurs (1,2), les données expérimentales ne peuvent être ajustées par la solution analytique de l'équation cinétique. Par contre, lorsque les ordres partiels ( $\alpha$ , $\beta$ ) sont supposés prendre les valeurs (2,1), la représentation de la solution analytique est la suivante.

$$Ln\left(\frac{[OH]_{0}.[NCO]_{t}}{[NCO]_{0}.[OH]_{t}}\right) - \left(\frac{[OH]_{0}-[NCO]_{0}}{[NCO]_{0}} \times \frac{[NCO]_{0}-[NCO]_{t}}{[NCO]_{t}}\right) = k([OH]_{0}-[NCO]_{0})^{2} t \qquad \text{Équation II-4}$$

La représentation en fonction du temps, pour différents rapports molaires [NCO]/ [OH], conduit à des droites durant la première heure de réaction, temps après lequel une conversion de 90% de la conversion finale est atteinte dans tous les cas. Les pentes de ces droites sont fonction des constantes cinétiques k. Ainsi la cinétique de formation du réseau PIB est du  $2^{ième}$  ordre par rapport aux groupements isocyanate et du  $1^{ier}$  ordre par rapport aux

groupements hydroxyle. La réaction alcool-isocyanate est généralement décrite par des modèles cinétiques pour lesquels les ordres partiels sont de 1 par rapport à chacun des composés ou bien d'ordre 1 par rapport aux fonctions isocyanate et 2 par rapport aux fonctions alcool [<sup>29</sup>]. A notre connaissance, jamais des ordres de 2 et 1 par rapport aux fonctions isocyanate et hydroxyle n'ont été reportés. La cinétique de la réaction alcool-isocyanate est donc affectée par la formation du réseau PIB.

#### IV-3- Influence de la concentration en catalyseur DBTDL.

Pour la réaction d'un isocyanate sur un alcool, la constante de vitesse apparente k dépend d'une constante de vitesse spontanée  $k_0$  et d'une constante de vitesse de catalyse  $k_{cat}$  selon l'équation II-4 [<sup>30</sup>]:

$$k = k_0 + k_{cat} [DBTDL]$$
 Équation II-5

Afin de déterminer ces constantes de vitesse, le réseau polyisobutène est synthétisé dans les conditions précédentes, le rapport molaire [DBTDL]/ [OH] variant de 0% à 13% (Figure II-29).



Figure II-29: (a)Taux de conversion des groupements isocyanate en fonction du temps pour des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m) à 60°C avec différentes concentrations en DBTDL. 0,5% en poids de BPO et 11% de DVB par rapport au styrène. [NCO]/ [OH]=1,5.
(b) taux de conversion des groupements isocyanate en fonction du rapport molaire [DBTDL]/ [OH] après 3 heures à 60°C.

Sans DBTDL, le polyisobutène réagit très lentement et le taux de conversion des groupements isocyanate n'atteint que 10% après 180 minutes. L'ajout de DBTDL modifie l'allure des courbes ; les vitesses de réaction sont élevées durant les vingt premières minutes puis le taux de conversion atteint un plateau. Plus la concentration en catalyseur est élevée,

plus les vitesses initiales de réaction et les taux de conversion atteints après 180 minutes sont élevés (Figure II-29b). En effet, ces derniers augmentent de 12% à 60% lorsque la concentration en DBTDL augmente de 0 à 1,3 %. Au-delà de cette valeur, ils n'augmentent plus de façon significative. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser une concentration en DBTDL supérieure à 1,3%, en effet une concentration élevée en DBTDL favoriserait les réactions secondaires [<sup>31</sup>]. A la suite de ces résultats, le rapport molaire [DBTDL]/ [OH] est fixé à 0,013.

Quelle que soit la concentration en catalyseur, la représentation graphique de la solution analytique est une droite dont la pente permet de mesurer la constante cinétique apparente k. Ces réactions suivent donc bien des cinétiques d'ordre global 3. De plus, les constantes apparentes k varient linéairement avec la concentration en DBTDL. Les constantes apparentes de vitesse  $k_0$  et  $k_{cat}$ , correspondant respectivement à l'ordonnée à l'origine et à la pente de cette droite, sont égales à  $k_0 = 1,6 \text{ mol}^{-2}.L^2.\text{min}^{-1}$  et  $k_{cat} = 9770 \text{ mol}^{-3}.L^3.\text{min}^{-1}$ . Ces valeurs de constantes ne peuvent malheureusement pas être comparées aux valeurs de la littérature puisque nous n'avons pas trouvé d'étude cinétique de la réaction alcool-isocyanate décrite par des ordres partiels 1 et 2 par rapport aux fonctions alcool et isocyanate respectivement. Notons que la valeur de  $k_0$  est d'un ordre de grandeur qui nous semble correct par contre  $k_{cat}$  est inexplicablement élevée.

#### IV-4- Détermination des paramètres thermodynamiques

L'influence de la température a été étudiée entre 25°C et 60°C sur une durée de 3 heures. Quelle que soit la température, les courbes de conversion en fonction du temps ont toujours la même allure. Les vitesses initiales de réaction et les taux de conversion après 180 minutes augmentent avec la température.

Les constantes cinétiques apparentes k de ces réactions sont déterminées, comme précédemment, à partir des pentes du tracé de la solution analytique de l'équation cinétique adéquate (équation II-4). Ces constantes cinétiques sont liées aux paramètres thermodynamiques de la réaction selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a/(RT))$$
 Équation II-6

où A est le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits. (Figure II-30)



Figure II-30: Représentation de Ln k=f(-1/RT) pour des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m). 0,5% en masse de BPO et 11% en masse de DVB par rapport au styrène et [NCO]/ [OH] = 1,5 et [DBTDL]/ [OH] = 0,013.

Ainsi, le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de la réaction ont pour valeurs :  $A = 3,72*10^6 \text{ mol}^{-2}.\text{L}^2.\text{min}^{-1}$  et  $E_a = 34 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les données de la littérature bien que les ordres partiels de la réaction ne soient pas les mêmes. En effet, lors de la réaction de modification chimique d'un polybutadiène  $\alpha,\omega$ -dihydroxyle par un isocyanate, Schapman et al. ont mesuré une énergie d'activation d'environ  $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1} [^{28}, ^{30}].$ 

L'ordre cinétique global de la réaction de polyaddition du polyisobutène sur le Desmodur<sup>®</sup> N3300 dans ce milieu réactionnel est trouvé égal à 3. Les cinétiques sont du second ordre par rapport aux fonctions isocyanate et du premier ordre par rapport aux fonctions hydroxyle. Les constantes cinétiques apparentes k dépendent de la concentration en DBTDL comme  $k = k_0 + k_{cat} [DBTDL]$  avec  $k_0 = 1,6 \text{ mol}^{-2}.L^2.\text{min}^{-1}$  et  $k_{cat} = 9770 \text{ mol}^{-3}.L^3.\text{min}^{-1}$ . L'énergie d'activation de la réaction de synthèse du réseau PIB est trouvée de l'ordre de 34 kJ.mol<sup>-1</sup> avec un facteur pré-exponentiel A =  $3,72*10^6 \text{ mol}^{-2}.L^2.\text{min}^{-1}$ . A notre connaissance, peu d'études cinétiques de la réaction d'un alcool sur un isocyanate ont été réalisées dans le cas de la formation de réseaux [<sup>32</sup>]. Il est donc difficile de comparer les valeurs obtenues à celles d'autres travaux, bien que comme dans tous les travaux de la littérature nous effectuons la détermination de paramètres cinétiques au cours de la première heure de réaction où nous

atteignons 90% de la conversion finale. En effet, au-delà de ce temps, la solution analytique ne convient plus.

Le taux de conversion des fonctions hydroxyle après 3 heures est maximum pour des rapports molaires [NCO]/ [OH]=1,5 et [DBTDL]/ [OH]=1,3%. Ces valeurs seront gardées pour les synthèses ultérieures.

Afin de vérifier la qualité de la réticulation du PIB, la même étude a été réalisée en substituant le solvant "précurseur du réseau polystyrène" par le toluène. Celui-ci est éliminé par séchage du matériau sous vide après la synthèse. Ensuite, le réseau séché est extrait au soxhlet avec du  $CH_2Cl_2$  à reflux pendant 72 heures. Le taux d'extractibles mesuré est de 1% en masse du matériau. Les matières extraites sont identifiées comme étant du PIB DL ayant subi un allongement de chaînes. En effet, des liaisons uréthane sont détectées par spectroscopie IR et le diagramme de SEC présente deux populations de masses élevées ( $Mn_1$ = 9900 g.mol<sup>-1</sup>,  $Ip_1$ =1,09 et  $Mn_2$ = 44500 g.mol<sup>-1</sup>,  $Ip_2$ = 1,09). Ce faible taux d'extractibles montre qu'il est possible d'obtenir un réseau correctement réticulé dans les conditions choisies.

### V- Propriétés thermomécaniques

Les réseaux, par rapport aux polymères linéaires, peuvent présenter de meilleures propriétés mécaniques et notamment une absence d'écoulement au dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Ces propriétés ont été étudiées par analyse thermomécanique dynamique (DMA).

#### V-1 Etude des propriétés thermomécaniques d'un réseau PIB

Dans les chapitres suivants de ce manuscrit, le PIB sera combiné au sein de réseaux interpénétrés de polymères (RIPs). Les réseaux partenaires seront élaborés à partir de styrène ou de dérivés méthacryliques par un processus de polymérisation radicalaire. Les réactions de polymérisation des deux réseaux partenaires ne devant pas interférer, les réseaux PIB seront synthétisés à partir de polyisobutène  $\alpha,\omega$ -dihydroxyle réticulé par polyaddition. C'est pourquoi, les propriétés thermomécaniques sont plus particulièrement détaillées.

Les caractéristiques thermomécaniques du réseau simple PIB décrit au paragraphe précédent élaboré à partir du polyisobutène  $\alpha,\omega$ -dihydroxyle sont représentées sur la figure II-31. Toutes les valeurs des modules à T= -100°C seront normalisés à 3000 MPa sur l'ensemble des spectre DMA présentés.



Figure II-31: Propriétés thermomécaniques d'un réseau simple PIB.

Le matériau présente trois comportements différents en fonction de la température :

• Aux températures inférieures à – 70°C, le matériau est à l'état vitreux. Le module d'élasticité E' reste constant et égal à 3000 MPa. La composante visqueuse du module E'', plus faible, reste inférieure à 300 MPa.

• Aux températures comprises entre  $-70^{\circ}$ C et 0°C, le module d'élasticité E' diminue ce qui correspond à la relaxation mécanique ou transition  $\alpha$  du matériau. La relaxation mécanique est un état intermédiaire entre l'état vitreux observé aux faibles températures et l'état caoutchoutique observé aux températures les plus élevées (supérieures à 0°C dans ce cas). Le module de perte E'', après un maximum à T= - 60°C, diminue tout en restant inférieur ou égal à E'. Simultanément, tan  $\delta$  présente un maximum à -30°C. Ce phénomène de relaxation traduit la dissipation de l'énergie par des mouvements coopératifs tout au long de la chaîne lors de la transition vitreuse. Le pic de tan  $\delta$  s'étale sur une gamme très large de températures comprises entre  $-70^{\circ}$ C et 10°C environ. Il présente un maximum à -30°C et un épaulement à -50°C. Ce pic et son épaulement, également présents sur la courbe de tan $\delta$  du PIB non réticulé (encadré figure II-31), sont indépendant de la réticulation du PIB. L'épaulement est attribué selon Plazek et al. [<sup>33,34</sup>] aux mouvements locaux des segments de la chaîne. Le pic principal de tan  $\delta$  à -30°C correspond aux mouvements coopératifs de l'ensemble de la chaîne selon le mode de Rouse. • Lorsque la température est supérieure à 0°C, le module de conservation E' atteint un plateau à environ 0,7 MPa. Le plateau caoutchoutique est stable de 0°C à 50°C puis le module de conservation E' décroît lentement aux températures supérieures à 50°C. La faible longueur du plateau caoutchoutique (50°C) traduit la faible densité de réticulation du PIB.

#### V-2 Influence de la nature du réticulant

Nous avons voulu évaluer quelle était l'influence, sur les propriétés mécaniques du réseau, de la nature chimique du réticulant utilisé en fonction de la nature chimique des groupements terminaux des PIB disponibles. Ainsi, les propriétés thermomécaniques des différents réseaux PIB synthétisés décrits dans ce chapitre sont reportées sur la figure II- 32.



Figure II-32: Propriétés thermomécaniques des réseaux PIB.

Ces résultats montrent que quel que soit le réticulant utilisé, les propriétés thermomécaniques des matériaux résultants sont comparables. Les courbes de tanδ présentent un pic large qui s'étale de -70°C à plus de 0°C et dont le maximum est à -30°C environ Les modules de conservation décroissent à partir de -70°C jusqu'à 0°C. Ce pic et cette diminution du module sont associés à l'apparition de mouvements des chaînes de PIB lors de sa transition vitreuse.

Les courbes des tanô et des modules de conservation sont peu affectées par la masse molaire du PIB utilisé pour élaborer le réseau. La densité de réticulation, relativement faible (nombre de motifs entre nœuds compris entre 35 et 93 suivant la longueur de la chaîne PIB), ne modifie donc pas les propriétés thermomécaniques de ces réseaux. De même, celles-ci ne sont pas affectées par la nature du réticulant à l'exception de celles du réseau polyisobutène  $\alpha,\omega$ -dihydroxyle réticulé par des liaisons uréthane. En effet, une faible diminution de 1,5 à 1,3 de la hauteur du pic de tan $\delta$  est observée. Cette variation correspond à une mobilité réduite des chaînes PIB lors de la transition vitreuse probablement due à la rigidité des groupements uréthane [<sup>35</sup>].

Comme nous pouvions nous y attendre, aucun écoulement du matériau qui se manifesterait par une forte augmentation de tanô et une diminution du module de conservation après la transition vitreuse, n'est observé. Contrairement aux matériaux composés de PIB linéaire de masse molaire élevée (Mn=3.10<sup>4</sup>g.mol<sup>-1</sup>), ceux composés de réseau PIB ne fluent pas.

### VI- Vieillissement des réseaux simples.

Bien que le choix du réticulant n'affecte que peu les propriétés mécaniques des réseaux simples PIB, celui-ci peut avoir un effet beaucoup plus significatif sur le vieillissement du matériau. En effet, les liaisons assurant la réticulation des chaînes PIB peuvent être plus ou moins résistantes à l'oxydation et conduire à un vieillissement prématuré du matériau.

Afin de simuler le vieillissement des réseaux, ceux-ci sont placés dans une enceinte de vieillissement UV (500W) à 35°C pendant 5 jours. Les échantillons exposés sont les réseaux simples de PIB sans charge, c'est-à-dire le PIB BV réticulé par réaction d'addition thiol-ène, le PIB BV réticulé par réaction d'hydrosilylation et le PIB DL réticulé par réaction de polyaddition. Le PIB fonctionnalisé par des thiols et réticulé par la pâte de MnO<sub>2</sub> n'a pas été exposé puisque cette même pâte introduit une quantité non négligeable de noir de carbone dans le réseau.

Le réseau PIB BV réticulé par réaction d'hydrosilylation est extrêmement fragilisé après exposition ; le matériau se déchire et est très collant. Ses propriétés thermomécaniques n'ont pas pu être mesurées. Par contre, ce même PIB réticulé par réaction d'addition thiol-ène ne change pas d'aspect macroscopique après exposition.

Le réseau à base de PIB dihydroxy téléchélique DL réticulé par polyaddition reste solide mais est collant en surface. Les propriétés thermomécaniques de ces deux derniers échantillons exposés sont comparées à leurs propriétés avant exposition.



Figure II-33: Propriétés thermomécaniques des réseaux simples PIB avant et après vieillissement. (A) réseau à base de PIB DL et (B) réseau à base de PIB BV réticulé par addition thiol-ène.

La valeur de tanô après la transition vitreuse du réseau à base de PIB dihydroxy téléchélique DL est supérieure à celle obtenue avant exposition. Les mouvements des chaînes PIB sont donc plus importants après exposition qu'avant. En corrélation avec l'aspect collant, ce phénomène, limité, peut être dû à des ruptures de liaison uréthane en surface.

Dans le cas du réseau BV réticulé par addition thiol-ène, le module de conservation après la transition vitreuse du réseau vieilli est supérieur à celui du réseau initial. De plus, la hauteur du pic de tan $\delta$  est plus faible ce qui peut être associé à une réticulation en surface au cours de l'exposition. De plus, l'addition thiol-ène peut être amorcée photo-chimiquement pour certains systèmes, composés de réactifs thiol et vinyle, sans photoamorceur [<sup>16</sup>] et ainsi

s'apparenter dans notre cas à une augmentation de la densité de réticulation au cours du phénomène de vieillissement.

Les chaînes PIB se composent exclusivement de liaisons carbone-carbone très peu réactives. La réticulation introduit dans le système des fonctions plus réactives telles que les liaisons uréthane, Si-C ou S-C et donc plus sensibles aux UV. D'après les résultats de vieillissement, la nature de ces liaisons ou leur localisation dans le matériau (en surface ou dans la masse) détermine la résistance aux UV du matériau final. Ainsi, le réseau simple PIB le plus stable serait obtenu à partir du PIB  $\alpha, \omega$ - divinyle réticulé par addition thiol-ène.

### **VII-Applications**

Aujourd'hui, les joints d'étanchéité pour les doubles vitrages sont composés principalement de polysulfures de formule :

$$\begin{split} \text{HS-(R-SS)}_{a}\text{-}\text{CH}_{2}\text{-}\text{CH-CH}_{2}\text{-}(\text{SS-R})_{b}\text{-}\text{SH} \\ & | \\ & (\text{SS-R})_{c}\text{-}\text{SH} \\ \text{R} = -(\text{CH}_{2})_{2}\text{-}\text{O-(CH}_{2})_{2}\text{-} \\ Figure II-34: formule du polysulfure commercial, le Thioplast^{®}[^{*}]. \end{split}$$

Ces polymères liquides peuvent être réticulés à la température ambiante par oxydation des fonctions thiol. Le matériau ainsi obtenu est très élastique et reste flexible à basse température. Toutefois, ces polymères ne peuvent être utilisés tels quels pour cette application. En effet, d'autres composés doivent y être ajoutés dans le but de renforcer les propriétés mécaniques du matériau et augmenter l'adhésion entre le joint et le verre d'une part et le joint et le montant de la fenêtre d'autre part. Par ailleurs, les sous-produits de synthèse du polymère de base, notamment l'hydrure de soufre, sont toxiques et les normes environnementales devenant de plus en plus strictes, la production des polysulfures peut être remise en cause à court terme. Il est donc important de trouver un matériau de substitution.

Les réseaux simples PIB nous semblent être de bons candidats à cette "succession". Nous avons d'ailleurs montré au §II-2 que les réseaux simples de PIB réticulé par hydrosilylation pouvaient être utilisés comme colle à verre. La présence de groupements silane sur le réticulant conduit à des liaisons covalentes PIB/verre. Par ailleurs, le PIB

<sup>\*</sup> Akzo Nobel, Thioplast Chemicals GmbH & Co. KG, Greiz, Germany Manager R&D/Customer Service

présente une excellente imperméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau, ce qui est un atout pour la réalisation de joints de fenêtres. En effet, le système actuel se compose, d'une part, de polysulfure pour sceller la fenêtre sur le châssis et de polyisobutène de masse molaire élevée pour assurer l'étanchéité du double vitrage. En utilisant des réseaux PIB, un seul produit suffirait. Nous avons vu toutefois que les propriétés mécaniques des réseaux PIB ne sont pas aussi bonnes que nous pouvions l'espérer mais sa combinaison avec des charges adéquates devrait permettre de s'affranchir de ce problème. Dans un premier temps, comme nous l'avons montré, il est possible de combiner dans les joints le PIB et les polysulfures afin de minimiser l'utilisation de ces derniers.

L'ensemble de ces résultats fait l'objet d'un brevet BASF en cours dépôt.

### **VIII-** Conclusion.

Des réseaux simples de polyisobutène ont été synthétisés à partir d'oligomères PIB téléchéliques portant des groupements terminaux de natures différentes et selon divers modes de réticulation.

Les PIBs terminés par des fonctions vinyle peuvent être réticulés par hydrosilylation par le 1,3,5,7-tétrahydro-1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane, en présence d'un complexe de platine. Les fonctions vinyle de ces mêmes polymères peuvent, par ailleurs, réagir avec des radicaux thiyle, formés par oxydation des fonctions thiol d'un réactif de fonctionnalité supérieure à deux. Dans ce cas, les conditions expérimentales doivent être telles que le flux de radicaux soit en adéquation avec la réactivité des fonctions vinyle teminales des PIBs.

Par contre, à partir des PIB terminés par des fonctions vinylidène, aucun réseau n'a pu être obtenu directement selon les méthodes décrites précédemment. Toutefois, les fonctions vinylidène terminales peuvent être modifiées en groupements thiol plus réactifs par addition thiol-ène (dans les conditions expérimentales mises au point pour l'obtention d'un réseau PIB à partir de PIB téléchélique divinylique) à condition qu'un excès de réticulant thiol soit utilisé. L'oxydation de ces groupements terminaux thiol par l'oxyde de manganèse conduit à la formation de ponts disulfure et ainsi à la réticulation du PIB.

Le dernier type de PIB utilisé dans cette étude est terminé aux extrémités par des fonctions alcool. Dans ce cas, le PIB est réticulé par addition de ces fonctions alcool sur les fonctions isocyanate d'un pluriisocyanate en présence d'un catalyseur à l'étain.

Tous ces réseaux présentent des propriétés thermomécaniques proches de celles des PIB de masse molaires élevées ( $Mn=3.10^4$ g.mol<sup>-1</sup>). Notons toutefois, deux avantages considérables : les réseaux simples PIB résistent aux solvants organiques ou à l'eau et ne fluent pas. Ces deux propriétés sont liées à la nature même des réseaux.

Les études de vieillissement dans les conditions standard des réseaux simples obtenus directement (c'est-à-dire PIB DL et BV) par exposition à un rayonnement UV ont montré que leur résistance au vieillissement dépend de leur mode de réticulation. Le PIB BV réticulé par réaction d'hydrosilylation est détruit après l'exposition et résiste donc très mal. Par contre, le PIB BV réticulé par addition thiol-ène et le PIB DL réticulé par addition des fonctions alcool terminales sur les fonctions isocyanate du réticulant Desmodur<sup>®</sup> N3300 ne présentent, après vieillissement, qu'une dégradation minime en surface, se traduisant par une réticulation accrue sous l'effet des UV pour le PIB BV et par des ruptures de chaînes pour le PIB DL.

Ces réseaux simples présentent des propriétés thermomécaniques proches de celles des PIB linéaires de masses élevées (hormis l'écoulement aux températures supérieures à 80°C et la résistance aux solvants organiques). Afin de renforcer les propriétés mécaniques de ces PIBs, il est apparu astucieux de les combiner à un autre polymère présentant les propriétés mécaniques recherchées et ce, au sein d'une structure de réseaux interpénétrés de polymères (RIP), dans l'espoir d'obtenir une synergie des propriétés des différents polymères. La synthèse de réseaux interpénétrés, enchevêtrés l'un dans l'autre, sans liaisons covalentes entre eux, nécessite deux types de mécanismes réactionnels indépendants. Les réseaux combinés au réseau PIB étant synthétisés à partir de monomères polymérisant principalement par voie radicalaire, le réseau PIB sera donc par la suite élaboré à partir du PIB DL réticulé par polycondensation des fonctions hydroxyle sur les fonctions isocyanate du réticulant.

### VIII- Références

- <sup>1</sup> D. Chen, J.P. Kennedy, M.M. Kory, D.L. Ely, J.Biomedical Mat.Research, 23, 1327-1342, (1989).
- <sup>2</sup> K. Süvegh, A. Domján, G. Vankó, B. Iván, A. Vértes, *Macromolecules*, **31**, 7770-7775, (1998).
- <sup>3</sup> J.P. Kennedy, G. Fenyvesi, R.P. Levy, K.S. Rosenthal, *Macromolecular symposia*, **172**, 57-66, (2001).
- <sup>4</sup> I.S. Isayeva, S.A. Yankovski, J.P. Kennedy, *Polymer Bulletin*, 48, 475-482, (2002).
- <sup>5</sup> J.P. Kennedy, M.J. Askew, G.C. Richard, J. Biomat. Sci., 4, 445-449, (1993).
- <sup>6</sup> M.A. Sherman, J.P. Kennedy, D.E. Ely, D. Smith, J. Biomater. Sci. Polymer, 10, 259-269, (1999).
- <sup>7</sup> B. Iván, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen, J. Kops, *Macromolecules*, , **34**, 1579-1585, (2001).
- <sup>8</sup> R.J. Andrews, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, 4<sup>th</sup> edition, J.Wiley & Sons, Inc. Chap. **IV**, 193, (1999).
- <sup>9</sup> H.A.Ketelson, R.Pelton, M.A.Brook, *Langmuir*, **12**, 1134-1140, (1996)
- <sup>10</sup> A.Saghatelian, J.Buriak, V.S.Y.Lin, M.R.Ghadiri, *Tetrahedron*, **57**, 5131-5136, (2001)
- <sup>11</sup> H.A.Ketelson, R.Pelton, M.A.Brook, Colloids and Surfaces A, 132, 229-239, (1998)
- <sup>12</sup> H.A.Ketelson, M.A.Brook, R.Pelton, Y.M.Heng, *Chem.Mat.***8**(9), 2195-2199, (1996)
- <sup>13</sup> C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, *Polymer*, **41**, 3905–3912, (2000).
- <sup>14</sup> C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen Thi Viet, *Polymer*, **42**, 7551-7560, (2001).
- <sup>15</sup> N.B. Cramer, T. Davies, A.K. O'Brien, C.N. Bowman, *Macromolecules*, **36**, 4631-4636, (2003).
- <sup>16</sup> N.B. Cramer, J.P.Scott, C.N. Bowman, *Macrmolecules*, **35**, 5361-5365, (2002).
- <sup>17</sup> N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Boston, Academic Press, (1990).
- <sup>18</sup> M. Tahar Tabka, J.M. Widmaier, *Macromolecules*, **32**, 2520-2524, (1999).
- <sup>19</sup> J. Laskar, F.Vidal, O.Fichet, C.Gauthier, D.Teyssié, *Polymer*, **45**, 5047-5055, (2004).
- <sup>20</sup> L.Herczynska, L. Lestel, S. Boileau, J. Chojnowski, S. Polowinski, Eur. Polym. J., 35, 1115-1122, (1999).
- <sup>21</sup>T.A. Wilderbeek, J. Han, G.P. Goossens, C.W.M. Bastiaansen, D.J. Broer, *Macromolecules*, **35**, 8962-8968, (2002).
- <sup>22</sup> A.F. Jacobine, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.P. Fouassier, J.F. Rabek, eds Elsevier Applied Science: London, **3**, Chap.7, (1993).
- <sup>23</sup> K.D. Dixon, *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, 4<sup>ème</sup> ed, John Wiley and sons, Chap. II, (1999).
- <sup>24</sup> T.A. Wilderbeek, J.G.P. Goossens, C.W. M. Bastiaansen, D.J. Broer, *Macromolecules*, **35**, 8962-8968, (2002).
- <sup>25</sup> S. Boileau, B. Mazeaud-Henri, R. Blackborow, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1395–1404, (2003).
- <sup>26</sup> A. Ueda, S. Nagai, *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, 4<sup>ème</sup> ed, John Wiley and sons, Chap. II, 97, (1999).
- <sup>27</sup> N. B. Cramer, J. P. Scott, C.N. Bowman, *Macromolecules*, **35**, 5361-5365, (2002).
- <sup>28</sup> F.Schapman, J.P. Couvercelle, C. Bunel, *Polymer*, **39**, 965-971, (1998).
- <sup>29</sup> AA.Caraculacu, S.Coseri, *Prog.Polym.Sci.*, **26**, 799-851, (2001).
- <sup>30</sup> F.Schapman, J-P. Couvercelle, C.Bunel, *Eur.Polym.J.*, **38**, 1979-1986, (2002)
- <sup>31</sup> Matthieu Barrère and Katharina Landfester, *Macromolecules*, **36**, 5119-5125, (2003).

- <sup>32</sup> S.Li, R.Vatanparast, H.Lemmetyinen, Polymer, **41**, 5571-5576, (2000)
- <sup>33</sup> D. J. Plazek, I.-C. Chay, K. L. Ngai, C. M. Roland, *Macromolecules*, **28**, 6432,(1995)
- <sup>34</sup> K. L. Ngai, D. J. Plazek . *Macromolecules*, **35**, 9136-9141, (2002).
- <sup>35</sup> D.M. Crawford, G.B. Robert, W.H. Thomas, *Thermochimica Acta*, **323**, 53-63, (1998).
- <sup>36</sup> J.P. Kennedy, J. Lackey, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 2449 (1987).

# **Chapitre III : Réseaux interpénétrés**

## polyisobutène/polystyrène.

### **I-Introduction.**

Associer un élastomère avec un thermoplastique et rendre cette combinaison stable dans le temps n'est pas un défi facile. Dans ce but, les solutions les plus étudiées sont le mélange de polymères ou la copolymérisation.

Les mélanges de polymères ayant trouvé une application commerciale se composent généralement d'une matrice polymère dans laquelle est dispersé le second polymère de nature différente. Ce type de matériau est intéressant si l'un des deux partenaires est majoritaire. En effet, lorsque les deux polymères, présents en égales proportions, forment des phases continues et contribuent pleinement aux propriétés du matériau, ce dernier présente généralement une faible tenue mécanique. Les faibles interactions à l'interface entre les deux polymères non miscibles et la grande surface de celle-ci sont responsables de cette faiblesse [<sup>1</sup>]. Pour pallier cet inconvénient, il est possible d'introduire un agent compatibilisant à l'interface, de lier chimiquement les deux polymères, ou d'introduire un copolymère à l'interface.

Les copolymères à blocs ou élastomères thermoplastiques (TEPs) à base de polyisobutène et de polystyrène, constitués de blocs caoutchoutics, majoritaires, qui forment la phase continue dans laquelle les blocs thermoplastiques sont dispersés, présentent les propriétés des élastomères vulcanisés conventionnels à la température ambiante. Ils peuvent toutefois être mis en forme à température élevée comme les thermoplastiques conventionnels. Les TPEs doivent cette propriété unique à leur type de réticulation physique thermiquement réversible puisqu'ils présentent dans la plupart des cas une morphologie composée de micro phases. Le rapport massique entre les segments durs et les segments souples gouverne l'ensemble des propriétés de ces matériaux. Les TPEs comportant une forte proportion de segments thermoplastiques sont durs et résistants. La phase thermoplastique du TPE détermine sa résistance mécanique à l'élongation et sa tenue en température donc sa température limite d'utilisation. La nature chimique des segments élastomères détermine le comportement élastique, la flexibilité à basse température, la stabilité thermique et la résistance au vieillissement du matériau final. Ainsi, les TPEs ont d'excellentes propriétés d'amortissement (similaires à celles d'un élastomère vulcanisé sur une large plage de température)  $[^{2,3}]$ .

Les applications brevetées de ces nouveaux matériaux sont de plus en plus importantes et incluent particulièrement des applications médicales telles que les joints et capuchons pour les seringues, les récipients de conservation pour le sang ou les médicaments... [<sup>4</sup>]. Ces TPEs trouvent également des applications en tant que matériaux résistants aux chocs pour les voitures, les machines à laver, les disques durs, les hauts parleurs ... [<sup>5</sup>]. Enfin, une application intéressante émerge dans le domaine biomédical : ces matériaux peuvent être utilisés comme implants [<sup>6</sup>].

Le polyisobutène (PIB) est moins cher que le polydiméthylsiloxane (PDMS) tout en présentant des propriétés intéressantes : faible tension de surface, excellente imperméabilité aux gaz et à l'humidité, ... et il reste flexible à basse température. Le PIB est un élastomère dont la chaîne carbonée est complètement saturée ce qui lui confère une meilleure stabilité thermique et à l'oxydation que celle du polybutadiène. Cependant ses propriétés mécaniques sont médiocres en raison d'une faible interaction intermoléculaire entre les chaînes du polymère.

Des TPEs à base de PIB et de polystyrène ont été décrits dans la littérature. Ainsi, Storey et al. ont synthétisé des copolymères à blocs à base de PIB et de polystyrène [<sup>7,8</sup>]. Ces copolymères synthétisés par polymérisation cationique vivante sont, soit linéaires, soit en étoiles à trois branches du type poly (styrène-*b*-isobutène-*b*-styrène) (PS–PIB–PS). Des nœuds de réticulation physique peuvent être créés par la formation d'agrégats ioniques lorsque le polystyrène est partiellement modifié par des groupements sulfonés [<sup>9,10</sup>]. Cette modification, en faible quantité (5–20 mol%), augmente le module de conservation et l'allongement à la rupture du matériau. Les TPEs ont également une meilleure tenue en température. Ces propriétés peuvent être exaltées par adjonction de silice [<sup>11,12</sup>].

Ainsi, la gamme de température d'utilisation de ces TPEs de type A–B–A est gouvernée par la nature et les proportions des polymères qui les constituent. En dessous de la température de transition vitreuse des domaines élastomères, le matériau est à l'état vitreux et, au dessus de celle du thermoplastique, les nœuds de réticulation physique sont détruits ; le matériau se déforme et flue. De plus, les TPEs n'ont pas une bonne résistance aux solvants usuels.

Une autre possibilité pour obtenir un matériau élastomère renforcé par un polymère thermoplastique est de combiner ces deux polymères dans des réseaux interpénétrés de polymères (RIPs). Comme nous l'avons vu, les RIPs sont une combinaison de deux polymères synthétisés en juxtaposition. Les enchevêtrements des deux polymères réticulés forcent leur miscibilité par rapport aux mélanges classiques de polymères. Le matériau résultant présente une bonne stabilité dimensionnelle dans le temps. De plus, de meilleures propriétés mécaniques, une résistance accrue à la dégradation et une synergie des propriétés de chacun des deux polymères peuvent être obtenus dans de nombreux cas.

A notre connaissance, aucun RIP contenant un réseau de PIB n'a été mentionné dans la littérature. Kennedy et al. ont décrit la synthèse et la caractérisation d'un réseau à deux composants (co-réseau) PIB/poly(diméthylsiloxane) [<sup>13,14,15</sup>]. Dans ce matériau, les chaînes de PDMS sont réticulées avec un polyisobutène allyl-tritéléchelique par une réaction d'hydrosilylation. Les co-réseaux poly(éthylacrylate)-polyisobutène [<sup>16</sup>] et poly(oxyde d'éthylène)-polyisobutène [<sup>17</sup>] ont également été synthétisés avec respectivement, un PIB téléchélique diméthacrylique et un PIB hydroxytéléchelique en étoile à trois branches. Ainsi, une nouvelle classe de co-réseaux polyélectrolytes amphiphiles composés de segments de polyisobutène hydrophobe et de poly(acide méthacrylique) hydrophile couplés par liaisons covalentes ont été préparés dans une large gamme de composition [<sup>18</sup>]. Cependant ces matériaux sont des co-réseaux et non des réseaux indépendants tels qu'on les trouve dans un RIP.

Nous avons choisi de synthétiser des RIPs à base de PIB et de polystyrène. A l'instar de ce qui se passe dans les TPEs, nous espérons combiner les propriétés du PIB et du PS dans le matériau final qui devrait présenter, en outre, une bonne résistance aux solvants communs et aucun fluage à haute température en raison de ses nœuds de réticulation chimique. De plus, dans un RIP, toutes les compositions peuvent être abordées, ce qui n'est pas possible dans un TPE. La synthèse est réalisée selon un processus *in situ* dans lequel tous les composants sont mélangés avant la formation indépendante des réseaux. En effet, le réseau PIB est synthétisé par addition des fonctions isocyanate du réticulant sur les fonctions alcool terminales du PIB (Schéma III-1). Parallèlement, la synthèse du réseau polystyrène est réalisée par voie radicalaire, le réticulant étant le divinylbenzène.



Schéma III-1 : Schéma réactionnel de la synthèse des réseaux dans le RIP.

La cinétique de formation des réseaux constitutifs des RIPs a été étudiée par spectroscopie dans le proche et moyen infrarouge (FTNIR) afin de déterminer les conditions de synthèse conduisant au meilleur degré d'interpénétration des deux réseaux. Ensuite, les propriétés mécaniques et la morphologie de ces réseaux interpénétrés ont été évaluées ainsi que leur vieillissement sous UV.

### II- Etude cinétique de la synthèse des réseaux.

Il est nécessaire d'étudier et de moduler les cinétiques de polymérisation des réseaux polyisobutène et polystyrène afin de pouvoir contrôler la structure des réseaux interpénétrés résultants. Il est impossible de savoir a priori si la meilleure interpénétration est obtenue en polymérisant les réseaux simultanément ou séquentiellement. En effet, chaque combinaison de polymères se comporte différemment et aucune règle préétablie n'est applicable. Ainsi, il est important de déterminer comment le premier réseau se forme en présence du second ou de ses précurseurs. Le temps et la température sont des paramètres qui influencent directement la formation du premier réseau avec ou sans formation du deuxième réseau. Enfin, il faut déterminer, dans le cas d'une formation séquentielle des deux réseaux, lequel des deux réseaux polystyrène ou polyisobutène il est préférable de former en premier afin d'obtenir les propriétés mécaniques recherchées.

Dans un premier temps, nous avons choisi de réaliser la synthèse des RIPs de la manière suivante : le polyisobutène dihydroxy téléchélique est réticulé par un pluriisocyanate, le Desmodur<sup>®</sup>N3300, en présence de dilaurate de dibutylétain (DBTDL) comme catalyseur. Le réseau polystyrène est formé par polymérisation radicalaire d'un mélange styrène/divinylbenzène amorcée par un composé classique tel que le peroxyde de benzoyle (POB). Les précurseurs des deux réseaux sont tous mélangés initialement, à l'exception du DBTDL introduit juste avant la synthèse du matériau. Le styrène sert de solvant réactif et permet l'obtention d'une solution homogène qui est dégazée sous argon pendant une demiheure. Le DBTDL est additionné et le mélange réactionnel est introduit dans un moule fermé.

La cinétique de polymérisation peut être suivie en masse et en temps réel dans la région du proche infrarouge. Zetterlund et al. [<sup>19</sup>] ont étudié la polymérisation et la réticulation du styrène par du divinylbenzène, en suivant la disparition de la bande d'absorption centrée à 6130 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C-H
des groupements styréniques . Nous avons donc choisi cette même bande pour l'étude cinétique de la polymérisation/réticulation du styrène dans les réseaux interpénétrés.

Comme dans le chapitre II § IV-1, la formation du réseau PIB est suivie en mesurant la disparition de la bande à 2270 cm<sup>-1</sup>[<sup>20</sup>] caractéristique de l'élongation des groupements isocyanate du Desmodur<sup>®</sup>N3300 utilisé comme réticulant. Nous ferons l'hypothèse toutefois, qu'aucune réaction secondaire n'a lieu sur les fonctions isocyanate.

A titre d'exemple, le spectre infrarouge d'un mélange PIB/styrène 20/80 en masse est reporté sur la Figure III-1.



Figure III-1 : Spectre IR du mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) en présence de Desmodur<sup>®</sup> N3300 [NCO]/[OH]=1,5.

# II-1- Détermination des conditions de synthèse.

Nous nous sommes préalablement intéressés à la réticulation du PIB par le pluriisocyanate en présence de styrène (Chapitre II §IV-1). Cette étude nous a permis de fixer certaines conditions de synthèse du réseau PIB. Dans l'étude suivante, nous souhaitons déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles les réseaux se forment simultanément ou séparément.

La formation des réseaux est étudiée par spectroscopie infrarouge suivant la méthode décrite dans la partie expérimentale. Le polyisobutène (Mn = 4000g.mol<sup>-1</sup>) et le styrène sont mélangés en proportions massiques 20/80. Le divinylbenzène (11% en masse par rapport au styrène), le Desmodur<sup>®</sup>N3300 ([NCO]/[OH] = 1,5) et l'amorceur radicalaire, le POB (5% en masse par rapport au styrène), sont ajoutés au mélange. Le catalyseur de la réaction de

polyaddition, le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), est additionné au mélange ([DBTDL]/[OH] = 0,013) juste avant son introduction dans la cellule infrarouge. Dans ces conditions, nous avons évalué l'influence de différents paramètres sur les formations des deux réseaux.

#### II-1-a- Effet de la température.

L'effet de la température sur les cinétiques de formation des deux réseaux est étudié. Le mélange précédemment décrit est porté 2 heures à différentes températures variant de 50°C à 80°C. Les disparitions des bandes d'absorptions à 6130 cm<sup>-1</sup> et 2270 cm<sup>-1</sup> permettent de déterminer les taux de conversion des fonctions styréniques et isocyanate à chaque température (Figure III-2).



Figure III-2 : Taux de conversion des fonctions styréniques (A) et isocyanate (B) en fonction du temps dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) à différentes températures. 11% deDVB et 5% de POB en masse par rapport au styrène=0,11 [NCO]/[OH]=1,5, [DBTDL]/[OH] = 0,013.

La vitesse de conversion des fonctions styréniques augmente avec la température. Toutefois, après deux heures, les taux de conversion atteints sont d'environ 5, 15, 60 et 85% aux températures respectives de 50, 60, 70 et 80°C. Ce résultat est en accord avec la vitesse de décomposition du POB à ces différentes températures (constante de dissociation extrapolée dans le styrène à T=60°C :  $k_d$ =2,41x10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup> et à T=80°C :  $k_d$ =3.77x10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>[<sup>21</sup>]). Ainsi lorsque la température est inférieure à 50°C, la formation du réseau polystyrène est fortement ralentie.

Entre 50°C et à 60°C, la vitesse de formation du réseau PIB n'est que très faiblement affectée. Par contre, au delà de 70°C une nouvelle bande d'absorption caractéristique d'une réaction secondaire impliquant les fonctions isocyanate, apparaît à 2336 cm<sup>-1</sup>. En effet, les groupements isocyanate peuvent réagir sur eux-mêmes pour donner des biurets et des

isocyanurates lors de l'augmentation de la température [<sup>22</sup>]. Afin d'éviter ces réactions secondaires, la formation des réseaux doit donc être réalisée à des températures inférieures à 70°C. Bien sûr, du fait de la présence de cette réaction secondaire, les courbes de vitesse de conversion enregistrées aux températures supérieures à 70°C n'ont plus de sens.

Cette première étude cinétique montre donc que la formation des réseaux polyisobutène doit être réalisée à une température inférieure ou égale à 60°C.

#### II-1-b- Effet de la concentration en amorceur

Une façon de séparer dans le temps la synthèse des deux réseaux est de modifier la quantité d'amorceur introduite, c'est-à-dire de peroxyde de benzoyle. Toujours à partir du même mélange réactionnel, des synthèses de réseaux interpénétrés polyisobutène/polystyrène ont été réalisées avec des proportions de POB variant de 0,5% à 5% en poids par rapport au styrène. La température est fixée à 60°C au cours des 5 premières heures puis elle est portée à 80°C pendant deux heures et 100°C pendant les deux heures suivantes. Les cinétiques de formations des réseaux polystyrène et polyisobutène sont représentées Figure III-3.





(B)

Figure III-3 : Taux de conversion des groupements styréniques (A) et des groupements isocyanate (B) en fonction du temps dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) pendant cinq heures à 60°C, deux heures à 80°C et deux heures à 100°C avec différentes concentration en POB (en masse par rapport au styrène).
[NCO]/[OH] = 1,5. [DBTDL]/[OH] = 0,013.

La vitesse de conversion des fonctions NCO est peu affectée par la quantité de POB introduite dans le milieu. Elle est rapide durant les soixante premières minutes à 60°C. Puis le taux de conversion augmente régulièrement de 30 à 70% durant les 240 minutes suivantes. Lors de l'augmentation de la température à 80°C, le taux de conversion des groupements isocyanate passe de 70 à 80%. La post-cuisson à 100°C n'a pas d'effet : le taux de conversion du styrène inférieurs à 60%, n'affecte pas celle du réseau PIB.

Le taux de conversion des fonctions styréniques après 5 heures à 60°C atteint 7%, 21%, et 60% pour les teneurs en POB de 0,5%, 1%, et 5% respectivement. Ainsi, la formation du réseau PS est considérablement ralentie lorsque la concentration en amorceur radicalaire POB diminue. Après cinq heures, la température est portée à 80°C durant deux heures. Pour des proportions en POB de 0,5 et 1%, les taux de conversion du styrène augmentent pour atteindre un palier à 75-80 %. Ces taux atteignent 85% lorsqu'un chauffage de deux heures à 100°C est réalisé. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible d'atteindre la conversion totale des fonctions styréniques. Par contre, pour une teneur en POB de 5% en masse par rapport au styrène, lorsque la température est portée à 80°C, le taux de conversion augmente pour atteindre environ 95%. Dans ces conditions la formation du réseau peut alors être considérée comme complète.

Ces résultats montrent que la séparation de la synthèse des réseaux polyisobutène et polystyrène est possible si l'on diminue la concentration en amorceur radicalaire. En effet, la formation du réseau polystyrène est ralentie alors que la formation du réseau polyisobutène n'est pas affectée. Toutefois, lorsque le réseau polystyrène est synthétisé après le réseau PIB, la conversion totale des fonctions styréniques n'est pas atteinte. Dans la suite de ce manuscrit, la synthèse au cours de laquelle les deux réseaux commencent à se former ensemble sera nommée « *synthèse simultanée* », et la synthèse dans laquelle la formation du réseau PS est retardée sera appelée « *synthèse séquentielle* ».

#### II-1-c- Effet de la nature de l'amorceur.

La morphologie d'un RIP dépend, entre autres paramètres, de la cinétique de formation des deux réseaux partenaires. Dans le cas d'une synthèse séquentielle *in situ*, elle est imposée par le premier des deux réseaux formés [<sup>23,24</sup>]. La formation séquentielle *in situ* d'un RIP PIB/PS dans lequel la synthèse du réseau PS est réalisée en premier devrait donc conduire à un matériau dont la morphologie serait imposée par le polystyrène.

En faisant varier la proportion de POB comme amorceur radicalaire, nous venons de montrer que le réseau PIB est synthétisé soit avant soit en même temps que le réseau PS. Nous avons ensuite changé la nature de l'amorceur dans le but de synthétiser le réseau PS avant le réseau PIB. Des amorceurs se décomposant à de plus faibles températures ont donc été choisis.

Etant donné la température de synthèse, dans un premier temps, le 2,2'-azobis isobutyronitrile (AIBN) a été choisi comme amorceur radicalaire. Cependant, quelle que soit la quantité d'amorceur utilisée, les synthèses des deux réseaux PIB et PS ont lieu simultanément. C'est pourquoi le PCDH est utilisé pour former préalablement le réseau PS.

Le polyisobutène et le styrène sont mélangés en proportion 20/80 (en masse) avec le divinylbenzène (11% en masse par rapport au styrène), le Desmodur N3300 ([NCO]/[OH]=1,5) et le DBTDL ([DBTDL]/[OH] = 0,013). L'amorceur radicalaire choisi pour amorcer la formation du réseau PS est le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH) (5% en masse par rapport au styrène). La température est fixée à 60°C. Les taux de conversion des fonctions styréniques et des fonctions isocyanate sont représentés figure III-4.



Figure III-4 : Taux de conversion des fonctions styréniques et isocyanate dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) à 60°C. DVB/styrène=0,11 (en masse), PCDH/styrène = 0,05 (en masse), [NCO]/[OH]=1,5, [DBTDL]/[OH] = 0,013.

Les taux de conversion des fonctions NCO et styréniques sont tous deux affectés par l'utilisation de PCDH par rapport au POB utilisé dans les mêmes proportions. Le taux de conversion des fonctions styréniques atteint 96% après 120 min, alors qu'il ne dépasse pas 20% dans ces mêmes conditions avec le POB. A 60°C, le PCDH se décompose plus rapidement que le POB (constante de dissociation extrapolée PCDH :  $k_d = 1,92x10^{-4}s^{-1}$  et POB :  $k_d = 4,45x10^{-6}s^{-1}$  à 60°C dans le chlorobenzène [<sup>21</sup>]). La formation du réseau PS est donc quasiment terminée après 2h à 60°C.

Simultanément, le taux de conversion des fonctions NCO augmente au cours de la première heure pour atteindre un palier de 25%. Ce faible taux de conversion peut s'expliquer par l'augmentation rapide de la viscosité liée à la formation du réseau PS qui est à l'état vitreux à 60°C. La mobilité des chaînes du pré-polymère PIB est alors réduite et la formation du réseau PIB ne peut être achevée dans ces conditions. Ainsi, l'utilisation du PCDH, amorceur radicalaire à basse température, permet de synthétiser le réseau PS plus rapidement que le réseau PIB. Cependant la conversion finale des fonctions isocyanate est faible et reste inchangée après 6 heures à 60°C et lorsque la température est portée par la suite à 80°C puis à 100°C.

# **II-2- Discussion**

Le matériau obtenu lorsque le réseau polystyrène est formé plus rapidement que le réseau PIB est blanc opaque, ce qui traduit une séparation de phases importante. Par contre, les RIPs réalisés dans les conditions où les synthèses sont simultanées ou séquentielles avec formation du réseau PIB en premier sont moins opaques traduisant une meilleure interpénétration.

Le mélange avant réaction se compose du prépolymère PIB, du monomère styrène, de leur réticulant respectif, d'un amorceur radicalaire et du catalyseur DBTDL. Le styrène est alors le solvant de ce mélange. Lors d'une synthèse simultanée (5% de POB), la formation des deux réseaux, de par l'apparition des nœuds de réticulation et l'augmentation de la viscosité, fige le système et prévient partiellement le processus de séparation de phases. Le matériau obtenu est translucide, bleuté.

Lors d'une synthèse séquentielle avec la formation rapide du réseau PS (5% de PCDH), les polymères PS et PIB en présence sont incompatibles [<sup>21</sup>]. Les vitesses de séparation de phases et de formation du réseau PIB sont alors en compétition [<sup>25,26</sup>]. La séparation de phases semble plus importante que lors d'une synthèse simultanée puisque le matériau obtenu est blanc opaque. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons tenté de synthétiser des semi-RIPs dans lesquels le PIB linéaire est introduit dans un réseau PS. Dans les conditions utilisées, une séparation de phases des deux polymères a toujours été observée : la cinétique de séparation de phases est alors plus rapide que la formation du réseau PS.

Lors d'une synthèse séquentielle après la formation préalable du réseau PIB (0,5% de POB), le milieu réactionnel devient un réseau PIB gonflé par du styrène. Le mélange initial du prépolymère PIB et du monomère styrène est thermodynamiquement stable. Du fait de la masse du prépolymère (Mn=4000/5000g.mol<sup>-1</sup>), la densité de réticulation du réseau PIB est relativement faible et le réseau PIB gonflé par le styrène est également stable thermodynamiquement. Dans ces conditions, en raison de la forte viscosité imposée par le réseau PIB, la séparation de phases, qui devrait avoir lieu lors de la polymérisation du styrène, est minimisée. Le matériau final obtenu est plus homogène donc plus transparent ce qui est observé expérimentalement (cf. figure III-5).



Figure III-5: RIPs PIB/PS 20/80

(A) synthèse séquentielle avec formation du réseau PIB en premier, (B) synthèse simultanée, (C) synthèse séquentielle avec formation du réseau PS en premier.

Afin de minimiser la séparation de phases au cours de l'élaboration du RIP, il semble important de favoriser, lorsque c'est possible, la voie de synthèse passant par l'état intermédiaire dans lequel un des polymères ou son réseau et le monomère du second réseau sont compatibles et en présence ; c'est-à-dire, dans le cas étudié ici, le monomère styrène et le PIB réticulé. Le système est alors figé par une augmentation de la viscosité et la formation de nœuds de réticulation (réticulation du PIB). Ensuite le deuxième réseau, le PS, peut être formé. La forte viscosité du milieu réduit la mobilité des chaînes de PS, sans modifier celle du monomère styrène à polymériser. La séparation de phases est alors limitée et le taux de conversion du styrène est élevé.

# II – 3 – Conclusions

Cette étude cinétique a permis de mettre au point les conditions de synthèse des RIPs PIB/PS.

Afin d'éviter les réactions secondaires liées à l'utilisation de pluriisocyanate et de DBTDL pour la réaction de réticulation du polyisobutène, la température est fixée à 60°C lors de la formation du réseau PIB.

Lorsque le POB est introduit à raison de 5% en masse par rapport au styrène, la synthèse des deux réseaux a lieu quasi simultanément à 60°C. Les synthèses des réseaux polyisobutène et polystyrène peuvent être séparées en modifiant la concentration ou la nature de l'amorceur radicalaire. En effet, lorsque la concentration en POB est diminuée à 0,5%, la formation du réseau polystyrène est alors ralentie et le réseau PS est formé après le réseau PIB. Par contre, lorsque le PCDH (5% en masse par rapport au styrène) est choisi comme amorceur radicalaire, cet ordre de synthèse est inversé.

Une étude cinétique approfondie de la formation du réseau PIB en présence de styrène a été réalisée et est reportée au Chap. II § IV-1. Cette étude a montré que, lors de la synthèse séquencée des RIPs (0,5% de POB), le taux de conversion des fonctions hydroxyle après 3 heures à 60°C est maximum pour des rapports molaires [NCO]/ [OH]=1,5 et [DBTDL]/ [OH]=0,013. Ces valeurs seront donc gardées pour les synthèses ultérieures.

L'aspect des réseaux interpénétrés polyisobutène/polystyrène, élaborés suivant les trois modes de synthèse précédemment décrits, sont en accord avec les résultats de la littérature selon lesquelles la formation du premier réseau induit et détermine la morphologie et les propriétés du matériau final [<sup>27</sup>]. En effet, lorsque le réseau PS est synthétisé préalablement, le matériau final est blanc et opaque ce qui caractérise une séparation de phases. Dans le cas d'une synthèse simultanée, les RIPs sont translucides bleutés à blanc opaque selon la proportion PIB/PS. Les RIPs aux proportions majoritaires en PS sont opaques. Les études cinétiques ont été réalisée sur des RIPs PIB/PS 20/80. Or, lorsque la concentration en styrène dans le milieu réactionnel diminue, la vitesse de formation du réseau PS diminue et la synthèse tend à devenir séquentielle avec formation du réseau PIB en premier. Ce phénomène est observé lors de l'étude des cinétiques de formation des réseaux dans RIPs contenant majoritairement du PIB. Enfin, lorsque le réseau PIB est formé avant le réseau PS, les matériaux sont translucides quelle que soit la proportion en PS. Il semble donc que ces dernières conditions expérimentales conduisent à une meilleure interpénétration des deux réseaux. Cette dernière voie de synthèse a donc été adoptée dans la suite de ce travail.

Les caractérisations thermomécaniques de ces réseaux interpénétrés préparés par les différentes voies de synthèse (simultanée et séquentielle) ont été réalisées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

# III- Caractérisations des RIPs.

### **III-1- Extractibles**

La principale propriété caractéristique des RIPs est de n'être soluble dans aucun solvant puisque les polymères sont réticulés. Nous avons donc, dans un premier temps, vérifié ce comportement et les taux d'extractibles des RIPs de différentes compositions sont indiqués dans le tableau III-1. Ces extractions sont réalisées dans un Soxhlet par du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à reflux pendant 72 heures.

Composition du RIP PIB/PS	Taux d'extractibles (%)
70/30	2
60/40	1
50/50	1
40/60	4
30/70	3
20/80	1
10/90	1

Tableau III-1 : Taux d'extractibles des RIPs PIB/PS séquentiels avec formation du réseau PIB en premier.

Ces résultats montrent que, quelle que soit la composition des RIPs, des réseaux correctement réticulés sont obtenus.

# III-2-Propriétés thermomécaniques des RIPs.

Nous venons de montrer qu'en jouant sur la composition du mélange de synthèse il est possible de former les réseaux PIB et PS de façon simultanée ou séquentielle. Nous avons constaté une meilleure transparence, et donc un meilleur degré d'interpénétration, pour les RIPs synthétisés de façon séquentielle avec formation du réseau PIB en premier. Les propriétés thermomécaniques de ces réseaux sont donc présentées ci-dessous. Pour plus de clarté dans la lecture de ce texte, les propriétés thermomécaniques des RIPs préparés de façons simultanée et séquentielle avec la formation du réseau PS en premier ont été reportées en annexe (cf. annexe A).

Les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés polyisobutène/ polystyrène pour lesquels le réseau PIB est formé en premier ont été étudiées pour différentes proportions en PS dans le matériau final (cf. §III-2-1) et pour différentes densités de réticulation du PS pour une composition donnée (cf. §III-2-2). Dans ce cas, nous rappelons qu'une teneur de 0,5% de POB en masse par rapport au styrène a été utilisée.

#### III-2-1- Influence de la proportion en polystyrène

Les RIPs étudiés comportent différentes proportions en polystyrène variant de 20 à 90% en masse. Le module de conservation E' et tangente  $\delta$  sont mesurés en fonction de la

température (Figure III-6). Les valeurs pour les réseaux simples des deux composés sont reportées à titre de comparaison. La proportion en divinylbenzène (DVB), réticulant du réseau PS, est fixée à 11% en masse par rapport au monomère styrène.



(a)



(b)

Figure III-6: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS contenant différentes proportions en PS. Variations (a) du module de conservation et (b) de tanδ en fonction de la température. 0,5% BPO et 11% DVB en poids par rapport au styrène. Variation de la composition de10% en 10%.

Quelle que soit la proportion de polystyrène utilisée, les RIPs présentent une morphologie constituée de deux phases mises en évidence par deux relaxations mécaniques

des phases riches en PIB et en PS. Les deux composants ont démixé durant la synthèse et l'équilibre thermodynamique, modifié par la polymérisation et la réticulation des deux polymères, conduit à la séparation des phases [<sup>27</sup>]. Ces résultats sont en accord avec l'aspect macroscopique des matériaux. En effet, ils sont tous translucides voire opaques, ce qui est en accord avec une séparation locale de phases.

Tous les échantillons présentent un état vitreux aux températures inférieures à -70°C, température marquant le début de la transition vitreuse de la phase PIB. De -70 à 0°C, les matériaux deviennent plus souples, les modules de conservation décroissent pour atteindre le plateau intermédiaire dont la hauteur dépend de la teneur en polystyrène dans le matériau. En effet, plus la teneur en polystyrène est élevée, plus le module E' au plateau est élevé. Les plateaux intermédiaires s'étendent de 0°C à 100°C.

Les transitions des phases PS sont marquées par la diminution, d'une part, des modules de conservation et d'autre part par la hauteur des pics de tan  $\delta$ . Les maximums de ces pics sont situés, pour les RIPs majoritairement composés de PIB, à des températures inférieures à celle du maximum du pic du PS pur. Dans ce cas, les chaînes de PIB ont un effet plastifiant sur les domaines de PS, effet plastifiant qui croît avec la teneur en PS jusqu'à 50% en masse. Pour les RIPs majoritairement composés de PS, les maximums des pics de tan  $\delta$  sont situés à des températures supérieures à celle du pic du PS pur. Au sein du matériau, une partie du PS est dispersée dans le PIB mais le reste est sous forme de domaines riches en PS sans interaction avec le PIB. Ce décalage vers les hautes températures du pic de tan $\delta$  a déjà été observé par Widmaier et al. sur des RIPs PDMS/PMMA et a été expliqué par une augmentation de la densité de réticulation de la phase PMMA [<sup>28,29</sup>]. En effet, une proportion minime et non déterminée de styrène (ou polystyrène) peut être bloquée dans le réseau PIB ce qui augmente la proportion de DVB dans la phase riche en PS. Ces domaines ont donc une densité de réticulation augmentée par rapport à celle du réseau simple de PS ; leur transition vitreuse et leur module sont plus élevés.

Les modules de conservation des RIPs majoritairement composés de PS sont globalement plus élevés aux températures comprises entre les deux transitions vitreuses et augmentent avec la proportion en PS pour les températures supérieures à 150°C. Par contre au-delà de cette température, ces modules dans les RIPs majoritairement composés de PIB n'évoluent plus avec la quantité croissante de PS. Toutefois quelle que soit la proportion de PS, le matériau ne flue pas au-delà de 150°C et présente un module stable jusqu'à 200°C et supérieur à celui du réseau simple PIB. Un des objectifs a donc été atteint : contrairement au

TPEs, les RIPs ne fluent pas et présentent même un module important aux températures élevées.

Comme nous l'avons vu lors de l'étude du réseau simple PIB, les pics de tan  $\delta$  des phases PIB dans le RIP s'étalent sur une très large gamme de températures comprises entre – 70°C et 10°C environ. Ils présentent un maximum à -30°C associé aux mouvements coopératifs le long de la chaîne et un épaulement à -50°C associé aux mouvements locaux des segments de chaîne [<sup>30,31</sup>]. La teneur en PS influence l'amplitude de ces pics, c'est pourquoi, elles sont reportées en fonction de la teneur en PS (Figure III-7).



Figure III-7 : Amplitude de l'amortissement mesuré sur la courbe de tan $\delta$  à -50°C ( $\circ$ ) et à - 30°C (X) des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS.

Plus le matériau contient de PS, plus la hauteur du pic correspondant aux phases riches en PIB diminue. Toutefois, les diminutions du maximum à  $-30^{\circ}$ C et de l'épaulement à  $-50^{\circ}$ C ne sont pas identiques et dépendent elles aussi de la composition du matériau. Lorsque la quantité de polystyrène augmente tout en restant inférieure à 50% en masse, la hauteur du maximum à  $-30^{\circ}$ C diminue plus fortement que l'amplitude à  $-50^{\circ}$ C jusqu'à devenir égales. Les mouvements coopératifs tout au long de la chaîne PIB sont donc plus gênés par la présence du PS que les mouvements locaux des segments de la chaîne PIB. Lorsque la teneur en polystyrène est supérieure à 50% dans le RIP, les hauteurs des pics à -50 et  $-30^{\circ}$ C sont toujours diminuées par l'introduction de PS, mais cette fois, le réseau PS gêne autant les mouvements locaux des segments que les mouvements coopératifs.

Pour comparer les propriétés thermomécaniques de ces matériaux à la température ambiante, les valeurs des modules de conservation et de tan  $\delta$  à 25°C sont reportées Figure III-8.



Figure III-8: Module de conservation (●) et tanδ (■) à 25°C mesurés sur des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion massique en PS

A la température ambiante, ces matériaux présentent deux types de comportements thermomécaniques bien distincts suivant leur composition.

Pour des proportions en polystyrène inférieures à 50% en masse, le module de conservation des RIPs augmente très faiblement de 0,75 à 30 MPa lorsque la proportion de PS passe de 0 à 50%. Simultanément, les valeurs de tan  $\delta$  oscillent entre 0,15 et 0,25, le matériau est donc relativement amortissant, ce qui est en accord avec son aspect macroscopique. Dans cette gamme de composition, les RIPs se comportent comme des élastomères réticulés dont les modules croissent par adjonction de charges rigides. Les domaines de polystyrène

pourraient être assimilés à des charges rigides dispersées dans la matrice PIB. Les domaines de PS influenceraient alors très peu la rigidité du matériau.

Ce comportement thermomécanique est comparable à celui des copolymères à blocs synthétisés par Storey et al. pour lesquels des micro-phases sont observées [<sup>7,9,10</sup>]. Ces auteurs ont noté une augmentation du module élastique de 5,25 à 973MPa pour des copolymères à bloc PS-PIB-PS à 25°C lorsque la proportion volumique en polystyrène augmente de 20 à 55% [<sup>7</sup>]. Dans ce cas, des analyses par TEM ont montré que les domaines de polystyrène forment un empilement de cylindres hexagonaux dont la taille augmente avec la teneur en PS [<sup>10</sup>]. L'augmentation du module d'élasticité est accompagnée d'une augmentation du volume des domaines de PS.

Ainsi dans le cas des RIPs PIB/PS avec des teneurs inférieures ou égales à 50% en PS, l'augmentation de la proportion en PS n'entraînant qu'une faible augmentation de la valeur du module d'élasticité à 25°C, il est possible que les domaines de PS soient effectivement dispersés sous forme de nodules dont le nombre croît mais pas leur taille.

Lorsque la teneur en PS est supérieure à 50% en masse, les valeurs du module de conservation croissent de 30 à 3000 MPa avec la proportion en PS. Parallèlement, la valeur de tan  $\delta$  de ces matériaux décroît de 0,25 à 0,05 valeur de l'ordre de grandeur de celle de tan  $\delta$  du réseau simple de polystyrène. La rigidité du matériau augmente donc avec la proportion en PS. Ainsi pour des proportions en PS supérieures à 50%, les domaines de PS n'évoluent plus de la même manière. En effet, l'augmentation de la proportion en PS entraîne alors une augmentation du module de conservation à 25°C comme dans le cas des copolymères PS-PIB-PS de Storey et al.[<sup>10</sup>]. Les domaines de PS de ces RIPs PIB/PS peuvent alors croître en taille ou coalescer.

Dans un mélange de deux polymères non miscibles, la position et la hauteur du plateau intermédiaire dépendent de la quantité relative de chacun des deux composants. La pente du plateau intermédiaire, quant à elle, est caractéristique du degré d'interaction entre les deux phases. Ainsi, lorsque les deux phases sont sans interaction (démixtion totale), le plateau intermédiaire n'est pas sensible aux variations thermiques [<sup>32</sup>]. Par analogie avec ce type de matériau, l'interaction entre les deux phases des RIPs a été analysée : les pentes des plateaux intermédiaire (de T=10°C à 80°C) sont reportées en fonction de la proportion en polystyrène sur la Figure III-9.



Figure III-9: Pente des modules de conservation mesurés au plateau intermédiaire des RIPs PIB/PS en fonction de la proportions en PS.

Les pentes des plateaux intermédiaires en fonction de la proportion en PS suivent une courbe « en cloche » dont le maximum (5.10<sup>-3</sup> MPa/°C) est centré à environ 40% en masse de PS. En considérant que les pentes des modules au plateau traduisent les interactions entre les phases constituant le RIP, celles-ci dépendent donc de la proportion en PS dans le matériau. Lorsque la proportion en PS passe de 20% à 50%, les interactions entre les phases augmentent. La proportion de 50% semble marquer un changement dans l'arrangement des phases. En effet, au-delà de cette valeur, les interactions entre les phases diminueraient avec la teneur en PS.

D'après les études cinétiques, la formation du réseau PIB précède la formation du réseau PS et le PIB devrait donc constituer la phase continue lorsqu'il est majoritaire dans le matériau. Or les interactions entre deux phases sont d'autant plus fortes que la surface de l'interface est importante. La nature des interactions n'étant pas changée lorsque la composition du matériau varie, la surface de l'interface doit augmenter. En accord avec les hypothèses précédentes, lorsque la proportion en polystyrène passe de 20% à 50%, les domaines de polystyrène dispersés dans la phase PIB augmentent en nombre faisant croître ainsi la surface de l'interface entre le PIB et le PS. An et al. [<sup>33</sup>] ont étudié par diffusion des neutrons aux petits angles des RIPs Polybutadiène/PS. Les réseaux sont synthétisés de façon séquentielle. La formation du second réseau PS est stoppée à différents temps de réaction. Le styrène n'ayant pas réagi est évaporé. Les analyses réalisées sur ces différents RIPs ont montré que la taille des domaines de polystyrène est constante au cours de la réaction mais

que l'interface polybutadiène/polystyrène grandit. Les matériaux obtenus dans la présente étude étant très similaires, leurs comportements en fonction de la composition doivent l'être également.

Au delà de 50% en masse de PS, le nombre de domaines de PS ne croît plus mais leurs tailles augmentent ou/et ils coalescent. La surface spécifique de l'interface reportée à la proportion en PS diminue. Pour les compositions majoritaires en PS, les domaines peuvent continuer à croître en taille, diminuant ainsi la surface de l'interface et les interactions globales entre phases. Les domaines de polystyrène dispersés auraient alors tendance de par leur taille à coalescer, et une co-continuité des phases devrait être observée.

Ces premières caractérisations par DMA ont montré que les RIPs PIB/PS synthétisés séquentiellement présentent une morphologie constituée de deux phases mises en évidence par l'observation de deux relaxations mécaniques correspondant aux phases PIB et PS. Aucune phase continue, qui serait caractérisée par un pic de tan  $\delta$  aux températures intermédiaires, n'est observée. Toutefois, des interactions existent entre les deux phases et sont maximum aux environs du mélange équimassique. De plus dans le domaine de composition de 50% à 80% en PS une co-continuité des phases PIB et PS est possible [<sup>34</sup>].

#### III-2- 2- Influence de la densité de réticulation de la phase PS

Même si à l'échelle de la DMA, les RIPs présentent deux phases séparées, des interactions existent entre ces deux phases. Il est possible de réduire cette séparation de phases en augmentant la densité de réticulation d'un des réseaux [<sup>35,36</sup>]. La viscosité du mélange réactionnel augmente alors plus rapidement lors de la formation du premier réseau figeant les composants du milieu. Les nœuds de réticulation étant plus nombreux, la démixtion est plus difficile. C'est pourquoi l'effet de la densité de réticulation de la phase PS sur les propriétés thermomécaniques du matériau final a été étudié. La composition du RIP ayant également un effet sur la morphologie finale du matériau, cette étude a été réalisée sur deux compositions : l'une majoritaire et l'autre minoritaire en PIB. Le mode de synthèse des réseaux reste inchangé (0,5% de POB).

III-2-2-1- Cas où le PIB est majoritaire : PIB (70)/ PS (30)

Le module de conservation E' et tangente  $\delta$  sont mesurés en fonction de la température sur des réseaux interpénétrés polyisobutène/ polystyrène de composition massique 70/30 dont





**(B)** 

Figure III-10 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 en fonction du taux de réticulation du réseau PS par le DVB. (A) module de conservation et (B) tan $\delta$  en fonction de la température. 0,5% BPO en poids par rapport au styrène.

Quelle que soit la proportion en DVB, les RIPs PIB/PS 70/30 présentent une morphologie constituée de deux phases caractérisées par deux transitions vitreuses correspondant aux phases PIB et PS. Tous ces matériaux sont dans un état vitreux aux températures inférieures à -70°C. A partir de -70°C, les modules de conservation décroissent

pour atteindre à 0°C le plateau intermédiaire qui s'étend de 0°C à 100°C et dont la hauteur dépend vraiment peu de la teneur en DVB.

Comme dans le cas du réseau PIB seul, le pic de tan  $\delta$  de la phase PIB s'étend sur une gamme très large de températures comprises entre  $-70^{\circ}$ C et 10°C environ. La teneur en DVB exerce une influence aléatoire sur la hauteur de ce pic. La transition correspondant à la phase riche en PS est associée à un pic en tan  $\delta$  dont la hauteur et la largeur sont modifiés par la teneur en DVB. Plus la teneur en DVB est importante, plus la hauteur du pic est faible et son étalement important ce qui est bien caractéristique d'une phase dont la densité de réticulation augmente [<sup>37</sup>].

Les effets de la densité de réticulation du réseau PS sur les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés PIB/PS 70/30 sont bien en accord avec l'hypothèse selon laquelle, pour les compositions majoritaires en PIB, des domaines de polystyrène à densité de réticulation variable sont dispersés dans une phase continue de PIB. Ainsi, la phase dispersée est certes plus réticulée, mais cela n'a pas d'effet marqué sur les propriétés thermomécaniques du matériau.

III-2-2-2- Cas où le PS est majoritaire : PIB (30)/PS (70)

Les propriétés thermomécaniques de RIPs dans lesquels le polystyrène est le composant majoritaire (70% en masse) ont également été étudiées. La teneur en DVB varie, de même, de 0% à 30% en poids par rapport au styrène (figure III-11).





(b)

Figure III-11 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 synthétisés en fonction du taux de réticulation du réseau PS par le DVB. (a) module de conservation et (b) tanδ en fonction de la température. 0,5% POB en poids par rapport au styrène.

Comme dans le cas d'un matériau contenant majoritairement du PIB, les RIPs PIB/PS 30/70 présentent une morphologie constituée de deux phases et ce quelle que soit la

proportion en DVB utilisée. Les plateaux intermédiaires s'étendent toujours de 0°C à 100°C mais cette fois leur position dépend de la densité de réticulation de la phase PS. En effet, plus la teneur en DVB est élevée, plus le module E' au plateau est élevé.

Les transitions du PS et du PIB dépendent également de la densité de réticulation choisie. Ainsi, l'augmentation de la teneur en DVB provoque une diminution des hauteurs des pics de tan  $\delta$  caractéristiques des phases polystyrène (ce résultat était attendu) et PIB. Cette diminution est accompagnée d'un élargissement et d'un décalage vers de plus hautes températures du pic pour la phase PS, ce qui est caractéristique d'une phase dont la densité de réticulation augmente. La hauteur du pic correspondant à la phase PIB diminue également. Les mouvements des chaînes PIB sont donc d'autant plus gênés par la phase PS que celle-ci est plus réticulée. L'amplitude de la composante à -30°C diminue plus rapidement que la composante à -50°C lorsque la teneur en DVB augmente. Les mouvements coopératifs impliquant l'ensemble de la chaîne PIB sont donc plus gênés par l'augmentation de la densité de réticulation du polystyrène que les mouvements locaux des segments de la chaîne PIB. Un comportement identique a été observé lorsque la quantité de polystyrène dans le RIP augmente (cf. § III-2-1) pour les RIPs PIB/PS dont la teneur en PS varie de 0 à 50%.

L'augmentation de la densité de réticulation n'a pas permis un rapprochement des pics de tanô des deux phases, c'est-à-dire une amélioration du degré d'interpénétration. L'ensemble de cette étude des propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS dans lesquelles le réseau PIB a été synthétisé en premier a montré que les morphologies des RIPs PIB/PS évoluent en fonction de la quantité en polystyrène contenue dans le matériau. Elles se composent de domaines dispersés de PS aux faibles proportions en PS et tendent vers une cocontinuité des phases lorsque le polystyrène est majoritaire. Dans ce dernier cas, la morphologie du matériau dépend de la densité de réticulation du PS. En effet, en augmentant la densité de réticulation, il semble que le matériau présente une co-continuité des phases plus importante.

Afin de réduire la séparation de phases entre le PIB et le PS au cours de l'élaboration des RIPs, le taux de réticulation de la phase polystyrène a été augmenté. Nous avons constaté que cette stratégie ne conduit pas à l'effet escompté puisque quel que soit le taux de réticulation de la phase PS, deux pics caractéristiques du PIB d'une part, et du PS d'autre part,

sont toujours présents lors de l'analyse thermomécanique des matériaux. Une autre possibilité pouvant conduire à une meilleure interpénétration des deux réseaux est de les greffer l'un à l'autre [<sup>38,25</sup>]. Pour cela, une molécule susceptible de réagir avec les deux réseaux et comportant donc deux fonctions chimiques différentes est introduite dans le milieu réactionnel. Nous avons donc étudié l'effet du greffage sur l'interpénétration des deux réseaux dans le matériau final.

#### III-2-3- Réseaux greffés

Le PIB dihydroxy téléchélique est réticulé par un pluriisocyanate aliphatique, le Desmodur N330. Une fraction du Desmodur peut être remplacée par les isocyanates d'une molécule difonctionnelle comme le méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle. Il s'agit d'une molécule comportant une fonction isocyanate qui interviendra dans la formation du réseau PIB et d'une fonction méthacrylate susceptible d'intervenir dans la formation du réseau PS. Les enchevêtrements dus au greffage des deux réseaux devraient s'opposer aux forces thermodynamiques conduisant à la séparation de phases des polymères. Le schéma III-2 décrit la synthèse des RIPs greffés PIB/PS.



Schéma III-2 : Synthèse des RIPs greffés PIB/PS.

Les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés greffés polyisobutène/ polystyrène dans lesquels le réseau PIB est synthétisé en premier ont été étudiées pour différentes proportions massiques de PS. Lors de cette synthèse, une teneur de 0,5% de POB en poids par rapport au styrène est utilisée. La proportion en DVB est de 11% en masse par rapport au styrène, celles du Desmodur<sup>®</sup> N3300 et du méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle sont telles que [NCO]/[OH]=1,5 et celle du DBTDL est telle que [DBTDL]/[OH] = 0,013. Pour chacune des proportions massiques en PS, les taux de greffage, c'est-à-dire les rapports molaires des fonctions isocyanate provenant du méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle et du nombre total de fonctions isocyanate sont de 25%, 50% et 75%.

Nous avons précédemment montré que la morphologie et les propriétés thermomécaniques du RIP dépendent des proportions en PS dans celui-ci. C'est pourquoi l'influence du greffage a été étudiée sur trois compositions de RIPs (PIB/PS : 30/70, 50/50 et 70/30).

Les propriétés thermomécaniques des RIPs greffés contenant majoritairement du PS (PIB/PS 30/70) sont présentées dans la figure III-12.



*Figure III-12 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 en fonction du taux de greffage : variations de E' et de tanδ en fonction de la température.* 

Quel que soit le taux de greffage, les RIPs greffés PIB/PS 30/70 présentent une morphologie biphasique. Les décroissances des modules de conservation et les pics de tan  $\delta$  sont mesurés aux mêmes températures que dans le RIP 30/70 non greffé. Par contre, le greffage provoque une légère augmentation du module de conservation à 25°C qui passe de 760 MPa pour le RIP non greffé à 1230 MPa pour le RIP greffé à 75%. L'amortissement entre 0°C et 100°C est meilleur lorsque le réseau est greffé (tan  $\delta$  plus élevée) et ne varie que très peu selon le taux de greffage. La hauteur du pic de tan  $\delta$  correspondant à la phase PS est inchangée alors que celle du pic correspondant à la phase PIB diminue lorsque le taux de greffage augmente. La composante du pic à  $-30^{\circ}$ C, traduisant l'apparition de mouvements coopératifs de la chaîne PIB, est d'autant plus affectée par le greffage que celui-ci est important.

Les modules de conservation et les valeurs de tanô des RIPs greffés n'évoluent plus lorsque le taux de greffage est supérieur à 50%. Il est possible que le taux de greffage effectif soit limité à environ 50%, ou que la morphologie du matériau reste inchangée pour les taux plus élevés.

Au vu de ces résultats, il apparaît que le greffage des réseaux dans un RIP PIB/PS contenant majoritairement du PS n'influence pratiquement pas les propriétés du matériau résultant.

Les propriétés thermomécaniques des RIPs greffés PIB/PS 50/50 sont présentées dans la figure III-13.





*Figure III-13 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 50/50 en fonction du taux de greffage : variations de E' et de tanδ en fonction de la température.* 

Les RIPs greffés PIB/PS 50/50 présentent, quel que soit leur taux de greffage, toujours une morphologie biphasique. Par contre, pour cette composition, la valeur du module au plateau intermédiaire et donc la décroissance du module de conservation au moment de la transition de la phase PIB sont affectées par le taux de greffage. En effet, ce module passe de 110 MPa à 25°C pour le RIP non greffé à 530 MPa lorsque celui-ci est greffé à 75%. Parallèlement, la diminution du module de conservation commence à 100°C pour le RIP non greffé alors qu'elle apparaît à environ 80°C lorsqu'il est greffé et ce quel que soit le taux de greffage. Comme dans le cas d'un matériau contenant majoritairement du PS, les modules de conservation des RIPs greffés n'évoluent plus au-delà d'un taux de greffage de 50% et la hauteur du pic de tan $\delta$  correspondant à la phase PIB diminue lorsque le taux de greffage augmente. Sa composante à -30°C est plus affectée par le greffage que sa composante à -50°C. Par contre, les pics de tan $\delta$  correspondant à la phase PS sont, cette fois, affectés par le greffage. Indépendamment du taux de greffage, les pics sont plus larges et décalés vers les basses températures lorsque le RIP est greffé. Les chaînes de PS sont rendues mobiles à plus basse température : le greffage semble plastifier le PS.

Ainsi dans un RIP contenant autant de PIB que de PS, le taux de greffage agit sur la hauteur du plateau intermédiaire. La diminution des modules de conservation et le décalage des pics de tanδ associés au greffage traduisent une plus grande interaction entre les phases des matériaux. Le PS est davantage miscible dans le réseau PIB. Les interactions physiques entre les phases sont renforcées par les interactions chimiques du greffage.

Enfin, l'effet du greffage sur des RIPs contenant majoritairement du PIB a été étudié. Les propriétés thermomécaniques de ces RIPs greffés PIB/PS 70/30 sont présentées dans la figure III-14.



Figure III-14 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 en fonction du taux de greffage : variations de E' et de tan $\delta$  en fonction de la température.

Les effets observés sur les propriétés thermomécaniques lors du greffage des RIPs PIB/PS 50/50 sont encore plus marqués sur des RIPs PIB/PS 70/30. La valeur du module au plateau (entre les deux transitions) augmente de 6,7 MPa à 25°C pour le RIP non greffé à 80 MPa pour le RIP greffé à 75%. La diminution du module de conservation au moment de la transition de la phase PS est également influencée par le taux de greffage. Elle apparaît à 50°C pour les RIPs greffés à 50% et 75% au lieu de 110°C pour le RIP non greffé. De même, la hauteur du pic de tanδ correspondant à la phase PIB diminue et le pic correspondant à la phase PS s'élargit et se déplace vers les basses températures lorsque le taux de greffage

augmente. La mobilité des chaînes de PS est plus importante. Le greffage rend donc le PS plus miscible dans le réseau PIB. Comme pour les autres proportions en PS, les propriétés thermomécaniques des RIPs greffés à 50% et 75% sont proches.

En présence d'une certaine proportion de méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle, le réseau PIB formé possède des fonctions méthacrylate pendantes pouvant réagir avec le styrène. Plus la proportion en PIB dans le RIP est importante, plus la quantité de ces fonctions pendantes est importante. Dans les RIPs PIB/PS 70/30, un grand nombre de fonctions pendantes réagissent avec une faible quantité de styrène alors que dans les RIPs PIB/PS 30/70 un petit nombre de fonctions pendantes réagissent avec une grande quantité de styrène. Ainsi, la proportion de chaînes PS greffées dans la matrice PIB augmente avec la proportion en PIB. L'effet du greffage est plus marqué dans ces derniers RIPs.

Quelle que soit la proportion PIB/PS, les propriétés thermomécaniques des RIPs greffés à 50% et 75% sont similaires. Une étude plus précise sur l'effet de l'introduction de cette molécule sur chacun des deux réseaux permettrait une meilleure compréhension de ce phénomène et notamment une étude du taux de greffage réel du méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle sur le PIB par rapport au Desmodur, puisque la quantité de cette molécule introduite est fixée par rapport à son réticulant. Or, le taux de greffage dépend des réactivités relatives des fonctions isocyanate de la molécule difonctionnelle et du Desmodur<sup>®</sup> N3300 sur les fonctions hydroxyle du PIB. De plus, afin d'atteindre un taux de conversion le plus élevé possible (cf. Chap. II § IV-1), le rapport molaire [NCO]/[OH] a été fixée à 1,5 d'après l'étude cinétique des RIPs PIB/PS. Une partie des NCO est donc en excès et ne réagit pas. L'effet positif de ce greffage n'étant pas probant, nous n'avons pas poursuivi l'étude.

Cette étude a montré que quel que soit le taux de greffage pour chacune des compositions PIB/PS étudiées, il ne semble pas possible d'obtenir un matériau homogène à l'échelle de la DMA, c'est-à-dire un matériau présentant une seule relaxation mécanique aux températures intermédiaires. Rappelons que la variation de la densité de réticulation de la phase polystyrène de 1 à 30% nous avait conduits à la même conclusion.

#### **III-2-4 - Conclusions**

Tous les RIPs PIB/PS étudiés dans ce chapitre présentent une morphologie biphasique mise en évidence par l'existence de deux transitions vitreuses correspondant aux phases riches en PIB et en PS et ce quelle que soit la proportion de polystyrène et sa densité de réticulation dans le matériau. Il ne semble donc pas possible, dans les conditions que nous avons utilisées, de réaliser un « véritable » RIP à l'échelle de la DMA à partir de PIB et de polystyrène.

Les propriétés thermomécaniques dictées par les morphologies des RIPs PIB/PS dépendent des proportions en PS et de la teneur en DVB dans le cas des compositions majoritaires en PS. De domaines dispersés de PS pour les faibles proportions en PS, la microstructure des RIPs tend vers une co-continuité des phases pour les fortes proportions en PS. Cette co-continuité semble également favorisée par l'augmentation de la densité de réticulation du PS.

A partir des mesures des propriétés thermomécaniques des RIPs, nous avons émis des hypothèses sur la morphologie du matériau final. Afin de confirmer ces dernières, les mesures expérimentales sont maintenant comparées aux courbes calculées à partir de différents modèles mécaniques.

# III-3- Morphologie des RIPs : Modélisation des résultats de l'étude thermomécanique des RIPs.

Les différents modèles mathématiques utilisés ont été présentés plus en détail au chap1 § II-3-c et sont en général appliqués aux mélanges d'un matériau mou (l'élastomère) avec un matériau dur (le thermoplastique) conduisant à un mélange multiphasé.

Dans le cas des RIPs, malgré la miscibilité forcée par la réticulation respective des deux réseaux, une démixtion à plus au moins grande échelle est expérimentalement constatée (cf. §III-2-1). Les domaines de chacune des phases, de tailles beaucoup plus petites que dans un mélange mécanique de polymères, s'organisent selon la proportion de chacune d'elles dans le matériau. C'est pourquoi, par analogie avec les mélanges de polymères, les modèles sont couramment appliqués aux RIPs dans la littérature [<sup>39,40,41,42,43</sup>].

A partir de ces modèles, les propriétés viscoélastiques théoriques des RIPs sont calculées et comparées aux propriétés mesurées expérimentalement en fonction de leur composition.

La détermination des modules théoriques des RIPs PIB/PS a été faite d'après les modèles de Kerner, Budiansky et Davies. Rappelons que le modèle de Kerner correspond à une phase dispersée dans une matrice, celui de Budiansky à une phase dispersée dans une matrice avec inversion de phases aux compositions intermédiaires et celui de Davies à la cocontinuité des phases. Si ces modèles ne nous permettent pas d'établir directement la morphologie du matériau, ils nous permettent d'effectuer certaines prédictions sur l'évolution des propriétés mécaniques d'un RIP en fonction de sa composition.

Nous rappelons ici les équations permettant le calcul des modules. Dans tous les cas, G, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub> sont respectivement les modules du RIP, de la matrice et de la phase dispersée et  $\Phi_1$ et  $\Phi_2$  sont les fractions volumiques de la matrice et de la phase dispersée.

-Modèle de Kerner : 
$$\frac{G}{G_1} = \frac{(1 - \Phi_2)G_1 + (\alpha + \Phi_2)G_2}{(1 + \alpha \Phi_2)G_1 + \alpha(1 - \Phi_2)G_2}$$
 avec  $\alpha = \frac{2(4 - 5\nu_1)}{(7 - 5\nu_1)}$ 

où  $v_1$  est le coefficient de Poisson de la matrice.

-Modèle de Budiansky : 
$$\frac{\Phi_1}{1 + \varepsilon(G_1/G - 1)} + \frac{\Phi_2}{1 + \varepsilon(G_2/G - 1)} = 1 \text{ avec } \varepsilon = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)}$$

où v est le coefficient de Poisson du RIP.

-Modèle de Davies : 
$$G^{1/5} = \Phi_1 G_1^{1/5} + \Phi_2 G_2^{1/5}$$

A T= 25°C, les coefficients de Poisson du PIB et du PS sont respectivement égaux à 0,5 et 0,33 [<sup>21</sup>]. Les coefficients de Poisson des RIPs sont moyennés en poids selon la proportion de chacun des deux composants suivant la loi des mélange [<sup>44,40</sup>]. Les modules de cisaillement des RIPs sont calculés à partir des valeurs de leur module de conservation E' et de l'angle de perte  $\delta$  d'après les relations :

$$E = E'/cos\delta$$
 et  $G = E/[2(1+v)]$ 

#### III-3-1 Modélisation de l'influence de la composition sur la morphologie.

Les modules de cisaillement calculés d'après chacun des modèles sont représentés en fonction de la proportion volumique de PS du RIP sur la figure III-15. Les valeurs expérimentales sont reportées sur ce même graphique.



Figure III-15 : Modélisation du module de cisaillement des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS. (•) points expérimentaux

Aux proportions comprises entre 60% et 100% de PS dans le RIP, le modèle de Davies semble 'se rapprocher' au mieux des valeurs expérimentales. Par contre, entre 60% et 50% les modules expérimentaux évoluent brusquement. Cette décroissance de module peut être attribuée à une inversion de phases telle que la prédit le modèle de Budiansky [<sup>39</sup>]. L'inversion de phases n'a pas lieu exactement à 50% mais aux proportions un peu plus concentrées en PS [<sup>40,45</sup>]. Entre 20% et 50% en PS, le logarithme des modules expérimentaux évolue linéairement avec la composition et leurs valeurs sont comprises entre celles calculées par les modèles de Davies et de Budiansky. Yeo et al. [<sup>39</sup>] ont constaté un comportement analogue sur les courbes module-composition de RIPs poly(n-butyl acrylate)/polystyrène : aucun modèle ne permet de prédire le comportement des modules sur la gamme entière de compositions.

Ces résultats de modélisation mécanique concordent avec les mesures mécaniques expérimentales du paragraphe précédent. En effet, les propriétés mécaniques des RIPs PIB/PS suivent deux types de comportement selon leur proportion en PS. De 60% à 100% en PS, les RIPs ont un comportement de matériaux dont les phases sont co-continues comme le suggère le modèle de Davies. Entre 50% et 60% un phénomène qui équivaut à l'inversion de phases de Budiansky est observé ; dans le RIP composé de phases co-continues lorsque la proportion en PS est supérieure à 60%, on voit apparaître une fraction de phase dispersée de PS lorsque la quantité de PS diminue. Ce phénomène a pour conséquence la décroissance brutale du module de cisaillement du matériau. Les RIPs contenant entre 20% et 50% de PS ont un

comportement mécanique qui suppose une morphologie dans laquelle des phases co-continues de PIB et de PS cohabitent avec des domaines de PS dispersés dans une matrice de PIB.

Notons que, pour les très faibles proportions en PIB telles que dans le RIP PIB/PS 10/90, la continuité de la phase PIB est discutable. Les valeurs des modules calculées par les différents modèles sont très proches. Davies suggère qu'aux faibles fractions volumiques de l'un des deux composants, l'équation du modèle de Budiansky soit préférée pour décrire le comportement mécanique du matériau. Ainsi aux faibles proportions en PIB, la phase PIB ne doit pas être continue sur l'ensemble du matériau.

#### III-3-2- Influence du taux de réticulation.

Nous avons constaté au § II-1-b que le taux de réticulation de la phase PS influençait les propriétés thermomécaniques des RIPs. Dans tous les réseaux étudiés dans ce paragraphe la phase PS était réticulée par 11% de divinylbenzène (DVB) en masse. Les modules de cisaillement des RIPs PIB/PS 70/30 et 30/70 contenant entre 1% et 30% de DVB en masse par rapport au PS sont reportés dans la figure III-16. Les modules de cisaillement du PS pur à 25°C ne varient pas avec le taux de réticulation. C'est pourquoi, la valeur du module de cisaillement de la phase PS utilisée dans les modèles est toujours celle du PS à 11% de DVB en masse.



Figure III-16 : Modélisation du module de cisaillement des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS. (+) points expérimentaux des RIPs avec différentes densités de réticulation du PS (La flèche juxtaposée à ces points indique la densité de réticulation croissante du PS).
(•) points expérimentaux des RIPs dont le réseau PS est réticulé par 11% de DVB

Le taux de réticulation du PS influence très peu les modules de cisaillement des RIPs PIB/PS 70/30 mais énormément ceux des RIPs PIB/PS 30/70. Cependant, quelle que soit la proportion PIB/PS, le module augmente avec le taux de réticulation. Pour les RIPs 70/30, les modules varient peu et sont toujours compris entre ceux des modèles de phases dispersées avec inversion de phases (Budiansky) et de co-continuité des phases (Davies). Comme nous l'avons mentionné précédemment, ces RIPs ont un comportement mécanique correspondant à une morphologie de nodules de PS dispersés, dont certains coalescent, dans une matrice de PIB. Ainsi, augmenter le taux de réticulation tend à augmenter la fraction de domaines coalescés au détriment des nodules dispersés. Pour la proportion PIB/PS 30/70, l'évolution des modules suggère le même phénomène. Le comportement mécanique de ces réseaux suggère donc que le PIB forme toujours une phase continue mais que la morphologie de la phase PS évolue avec le taux de réticulation.

Les nodules de PS dispersés dans les RIPs 30/70 avec des taux de DVB compris entre 1% et 5% ne sont plus présents lorsque le taux de DVB est supérieur à 7%, le PS forme dès lors une phase continue. Ainsi, le taux de réticulation de la phase PS modifie l'arrangement des phases du matériau.

Les interprétations déduites des models utilisés sont à considérer avec la plus grande précaution puisque ces derniers ont été établis pour des mélanges de polymères et non pour des RIPs. Toutefois, dans les calculs que nous avons effectués, les modules de cisaillement G sont déduits des mesures de E' et de tanô ce qui n'est pas toujours le cas dans les travaux décrits dans la littérature, et nous avons tenu compte de la variation du coefficient de Poisson en fonction de la composition.

Il s'avère cependant que les résultats expérimentaux et les modèles sont, en première approximation, en accord avec la morphologie des RIPs déduite des analyses DMA.

# **III-4- Imagerie AFM**

Les surfaces de deux RIPs PIB/PS 60/40 et 20/80 ont été observées en imagerie AFM en mode 'tapping'. Le contraste de l'image dépend de la différence de rigidité entre le PIB et le PS, ainsi les phases riches en PS apparaissent en clair et les phases riches en PIB en foncé. A chaque image de phase (située à droite) est associée la topographie de l'échantillon (située à gauche).

# III-4-1- RIP PIB/PS 60/40.

Les images AFM réalisées sur le RIP PIB/PS 60/40 sont montrées figure III-17.



(B)

Figure III-17 : Image AFM du RIP PIB/PS 60/40 – (A)2µm sur 2µm (B) 500nm sur 500nm. (les jauges à droite indiquent le degré de déphasage de l'image de phase)

La phase PIB, représentée en foncé, est bien continue sur l'ensemble de l'image, et le PIB constitue bien la matrice de ce matériau. La phase de PS, en clair, apparaît sous forme de nodules dispersés de géométries variées et cela quelle que soit l'échelle d'observation. Ces nodules ont tendance à coalescer par endroits (sur la droite de la zone observée (Figure III-17 A)). Cette image, bien que ne représentant que la surface du matériau, est en accord avec la morphologie suggérée par les mesures thermomécaniques.

# III-4-2- RIP PIB/PS 20/80.

Les images AFM réalisées sur le RIP PIB/PS 20/80 sont reportées figure III-18.





Figure III-18 : Image AFM du RIP PIB/PS 20/80 – 2µm sur 2µm (B) 500nm sur 500nm. (les jauges à droite indiquent le degré de déphasage de l'image de phase)

La différence de composition engendre un changement radical de la morphologie de la surface du matériau. En effet, la phase riche en PS apparaît sous forme de domaines étirés interconnectés et ce sur l'ensemble du matériau quelle que soit l'échelle d'observation. Les domaines de PIB, en moins grande proportion, ne sont pas pour autant isolés et sont bien interconnectés entre eux. Ce RIP présente donc, comme l'avait suggéré les mesures thermomécaniques, une co-continuité des phases.

L'imagerie AFM confirme donc que, lorsque le RIP est composé principalement de PIB, celui-ci forme une matrice dans laquelle sont dispersés des domaines de PS qui, par endroits, coalescent. Par contre, lorsque le RIP contient une forte proportion de PS, une cocontinuité des phases est observée.

## **III-5-** Mesures en traction

Des analyses de contrainte-déformation ont été réalisées sur les RIPs PIB/PS comportant différentes proportions en PS et sont présentées dans la figure III-19.



Figure III-19: Courbes de contrainte - déformation des RIPs PIB/PS pour différentes proportions en PS.

*Encadré : Module d'Young (\circ) et module de conservation (x) des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PIB.* 

Aucun allongement à la rupture n'a pu être obtenu dans ces conditions. En effet, pour les deux réseaux majoritaires en PS, l'échantillon ne se brise pas malgré une force de traction de 18N (maximum possible avec l'appareillage utilisé). Par contre, pour les réseaux contenant au moins 50% de PIB, les mors de tension ont parcouru la course maximum possible sans rupture des matériaux. Diverses conclusions peuvent toutefois être tirées de ces expériences. En effet, dans les conditions que nous avons utilisées, les matériaux présentent deux comportements différents suivant leur composition. Les RIPs contenant majoritairement du PS se déforment très peu sous forte contrainte alors que les RIPs contenant majoritairement du PIB peuvent s'allonger jusqu'à 100 % sans rupture pour des rapports massiques PIB/PS compris entre 50/50 et 70/30. Les pentes à l'origine des courbes de contrainte-déformation correspondent aux modules d'Young des matériaux. Ceux-ci ont donc été reportés, ainsi que les modules de conservation obtenus par les analyses thermomécaniques, en fonction des proportions en PIB dans l'encadré de la figure III-19.

Les valeurs des modules d'Young sont très proches de celles des modules de conservation obtenues par analyse dynamique. Les deux comportements dans cette série de matériaux sont à nouveau visibles sur les valeurs des modules d'Young. Pour des teneurs en PIB supérieures ou égales à 50%, les modules sont très faibles et restent proches de celui du PIB. Pour des proportions inférieures à 50% de PIB, les modules sont plus élevés. La valeur du module d'Young croît avec la teneur en PS.

D'autres mesures en contrainte-déformation ont été réalisées chez BASF avec un appareil de traction sur les RIPs PIB/PS 70/30, 60/40 et 50/50. Les valeurs des modules d'Young mesurés pour ces trois RIPs sont identiques à celles présentées précédemment.

Les mesures réalisées dans ces conditions confirment les observations précédentes. Les contraintes à la rupture sont respectivement de 7 MPa pour les RIPs PIB/PS 70/30 et 60/40 et de 14 MPa pour le RIP PIB/PS 50/50. Parallèlement, les allongements à la rupture sont respectivement de 415%, 350% et 284% pour les RIPs PIB/PS 70/30, 60/40 et 50/50. Ces allongements et contraintes à la rupture élevés confirment que ces matériaux se comportent donc comme des élastomères renforcés par le polystyrène.

De 0% à moins de 50% de PIB, les RIPs PIB/PS ont un comportement proche de celui du PS : ils sont rigides. La teneur en PS a une grande influence sur leurs propriétés mécaniques. De 50% à 100% de PIB, les RIPs ont un comportement d'élastomère : ils restent souples et peuvent subir des déformations importantes avant rupture. Dans cette gamme de composition, l'ajout de PS augmente très peu le module d'élasticité du matériau par rapport à la matrice PIB mais sa résistance sous contrainte est fortement accrue. Ceci est en accord avec les résultats souhaités, c'est-à-dire renforcer les propriétés mécaniques de la matrice PIB avec du polystyrène.

# IV- Etude du vieillissement des RIPs PIB/PS

Le vieillissement des matériaux est un phénomène complexe dont les principaux facteurs aggravants sont l'humidité, les variations de température, l'oxygène et l'exposition
aux rayonnements UV de la lumière solaire. En effet, le spectre solaire contient 2 à 7% de radiations UV [<sup>46</sup>] qui transportent suffisamment d'énergie pour être absorbés par certains groupements chimiques en surface. Dans la plupart des cas, l'irradiation UV amorce une oxydation se traduisant par des coupures de chaînes ce qui provoque une diminution de la résistance à la rupture du matériau. Toutefois, les chaînes oxydées peuvent également se recombiner entre elles et réticuler, ce qui provoque une augmentation du module de conservation du matériau et l'apparition de groupements carbonyle. Les polymères contenant des noyaux benzéniques subissent généralement une oxydation entraînant une coloration jaune du matériau.

La structure même des RIPs peut engendrer une protection contre l'environnement extérieur et donc conduire à une meilleure stabilité du matériau final dans le temps. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des RIPs synthétisés lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements UV. Pour accélérer le vieillissement des réseaux interpénétrés PIB/PS de différentes compositions ainsi que les réseaux simples PIB et PS, ceux-ci ont été placés dans une enceinte de vieillissement UV (puissance des lampes 500 watts) à une température de 35°C. Toutes les 24 heures, les spectres UV et IR ont été enregistrés et comparés aux spectres initiaux. Après 120 heures d'exposition, les propriétés mécaniques des films ont été de nouveau mesurées.

#### **IV-1-** Comportement dans le domaine du visible

Les variations d'absorbance à 350 nm, exprimées en pourcentage, égales au rapport de la différence d'absorbance de l'échantillon liée à un temps d'exposition  $(A_t-A_0)$  et l'absorbance initiale de ce même échantillon  $(A_0)$  sont reportées en fonction du temps sur la figure III-20.



*Figure III-20 : Evolution de l'absorbance à 350nm des réseaux en fonction du temps d'exposition aux irradiations UV. Proportion dans les RIPs et semi RIPs : PIB/ PS (en masse)* 

Le polystyrène réticulé, porteur de groupements benzéniques, est beaucoup plus sensible aux irradiations que les RIPs ou le réseau simple PIB. En effet, l'absorbance du réseau simple PS à 350nm est multipliée par 9 après 120 heures d'irradiation ce qui se traduit par son jaunissement. Le PIB, deuxième réseau simple étudié ne jaunit pas mais son absorbance est tout de même doublée au cours du vieillissement. La différence de variation d'absorbance pour les réseaux PIB et PS n'est pas due à une dégradation moindre du réseau PIB. En effet, comme nous l'avons mentionné, les composés aromatiques en vieillissant jaunissent. La spectroscopie UV est donc parfaitement adaptée à leur étude, ce qui n'est pas le cas pour le PIB.

Quelle que soit la composition des RIPs, leur absorbance à 350 nm n'augmente que très peu avec le temps d'exposition. En effet, les variations d'absorbance restent inférieure à 50 % (soit la moitié de celle du PIB) et sont toujours inférieures à celles des réseaux simples. De plus, la réticulation ou non du réseau PS n'a pas d'effet sur la tenue aux irradiations puisque les semi-RIPs ne subissent pas de variation plus importante au cours de l'exposition.

Cette étude montre que les deux réseaux simples se dégradent plus rapidement que les RIPs et semi-RIPs. La combinaison des deux polymères semble donc bien freiner la propagation de l'oxydation des chaînes amorcée par l'irradiation UV. Les domaines de PS contenus dans ces réseaux jaunissent moins et la dégradation subie par les domaines de PIB

est minimisée puisque l'absorbance des RIPs et des semi-RIPs reste plus faible que celle du réseau simple PIB.

### IV-2- Analyse thermomécanique des matériaux vieillis

Les analyses thermomécaniques des réseaux ont été réalisées après 120 heures d'exposition aux irradiations UV et comparées aux analyses réalisées avant l'exposition.

Les spectres DMA des deux réseaux simples avant et après irradiation sont présentés dans la figure III-21.



*Figure III-21 : Propriétés thermomécaniques des réseaux PIB (A) et PS (B).* \_\_\_\_\_\_ avant irradiation UV et \_\_\_\_\_ après 120 h d'irradiation UV.

Les spectres DMA des deux réseaux simples montrent combien leur vieillissement diffère. Les modules d'élasticité E' du réseau PIB avant et après vieillissement sont semblables. Les pics de tanô, correspondant à la transition vitreuse du matériau, se localisent à la même température et ont la même hauteur. Le réseau PIB ne réticule donc pas sous l'effet

de l'irradiation UV. La seule différence se trouve après la transition vitreuse où la valeur de tan $\delta$  est supérieure pour le réseau vieilli. Ceci indique l'apparition de mouvements moléculaires rendus possibles par des coupures de chaînes.

Par contre l'évolution des spectres DMA du PS avant et après irradiation est caractéristique d'un matériau ayant réticulé sous l'effet de l'exposition aux irradiations UV. Le matériau vieilli est davantage réticulé ; la décroissance du module E', caractéristique de la transition vitreuse, a lieu à une température supérieure et le module après transition est plus élevé. Le pic de Tanδ est moins haut et décalé vers des températures plus élevées.

Les mesures thermomécaniques effectuées sur les réseaux simples vieillis montrent les principaux mécanismes de dégradations des polymères qui ont des conséquences sur les propriétés mécaniques de ceux-ci. Le réseau PIB subit majoritairement des coupures de chaînes mais ne réticule pas sous l'effet des irradiations UV. Le réseau PS subit majoritairement une réticulation.

La combinaison de deux polymères dans une structure de RIPs conduit à de nouveaux matériaux dont les propriétés dépendent de la qualité d'interpénétration et de la proportion de deux polymères. Les RIPs PIB/PS ont été soumis à un vieillissement et l'impact de celui-ci sur leurs propriétés thermomécaniques et les mécanismes de dégradation ont été étudiés par DMA. Les spectres DMA des RIPs PIB/PS 70/30, 50/50 et 30/70 avant et après irradiation sont présentés dans la figure III-22.





Figure III-22: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 (A), 50/50 (B) et 30/70 (C). \_\_\_\_\_\_ avant irradiation UV et \_\_\_\_\_ après 120 h d'irradiation UV.

L'évolution des spectres DMA des RIPs avant/après irradiation est semblable quelle que soit la proportion PIB/PS dans le matériau. Les pics de tanô correspondant à la phase PIB sont localisés à la même température et leur hauteur est inchangée. La diminution du module E' associée à cette transition se fait à la même température. Ces remarques suggèrent que, comme dans le cas du réseau simple, la phase PIB au sein du RIP ne réticule pas sous l'effet des irradiations UV. Aux températures supérieures à la transition vitreuse du PIB, les valeurs de tanô sont légèrement plus élevées. La phase PIB des RIPs subit des coupures de chaînes. Le phénomène est fortement atténué par rapport au réseau PIB simple. Après la transition vitreuse du PIB, le module E' est supérieur pour le matériau vieilli. Les matériaux sont donc davantage réticulés après vieillissement. Une augmentation de module uniquement après la transition vitreuse du PS signifierait que la phase PS, indépendamment de l'interpénétration et de la phase PIB, réticule sur elle-même sous l'effet de l'irradiation. Ce mécanisme serait accompagné d'un décalage du pic de tanô et de la diminution de module associée à la relaxation mécanique de la phase PS vers des températures supérieures. Ici, ce décalage se fait vers les basses températures : la phase PS semblent davantage plastifiée par le PIB. L'augmentation des modules E' entre les transitions vitreuses du PIB et du PS et ces décalages de tanô vers les basses températures peuvent s'expliquer par un vieillissement préférentiel de l'interphase PIB/PS. En effet, le PS situé à l'interface réticule également sous l'effet de l'irradiation. L'interface se voit donc chimiquement modifiée. Les interactions entre les phases sont changées et les hauteurs des plateaux intermédiaires aussi. Contrairement à l'effet du DVB sur la position du plateau caoutchoutique, l'influence de la post-réticulation est d'autant plus importante que la proportion de PS est faible. Le vieillissement semble donc s'accompagner d'une modification de l'interface PIB/PS.

L'augmentation du module E' et donc le vieillissement de cette interphase diminuent lorsque la proportion PIB/PS passe de 70/30 à 30/70. Ce phénomène est probablement dû à l'évolution de la morphologie des RIPs avec les compositions.

Par l'intermédiaire des mesures thermomécaniques des matériaux avant et après vieillissement, nous avons pu constater que le réseau PIB subit des coupures de chaînes et le réseau PS une post-réticulation. Nous avons également mis en évidence que le vieillissement des phases au sein du matériau était fortement limité par l'interpénétration et que si vieillissement il y avait, celui-ci avait surtout lieu à l'interface PIB/PS.

## V- Les semi-RIPs PIB/PS.

Les semi-RIPs diffèrent des RIPs par le fait que l'un des deux partenaires n'est pas réticulé. Selon un mode de synthèse identique à celui des RIPs PIB/PS, nous avons tenté de synthétiser les semi-RIPs dans lesquels les chaînes de PIB ne sont pas réticulées. Quelles que soient les proportions les matériaux présentent une démixtion totale. En effet, lors de la formation du réseau PS les chaînes du pré-polymère PIB ne sont plus solvatées par le monomère styrène. Elles coalescent pour se regrouper dans la partie supérieure du film en raison de la densité du PIB inférieure à celle du PS. On obtient un matériau bicouche que nous n'avons pas étudié plus en détail.

Par contre, les semi-RIPs contenant des chaînes de PS non réticulées sont des matériaux macroscopiquement homogènes. Sachant que dans le cas des RIPs, la séparation de phases est limitée lorsque le réseau polyisobutène est formé en premier dans le solvant styrène. Nous avons donc utilisé des conditions de synthèse analogues pour les semi-RIPs, sans réticuler le polystyrène, c'est-à-dire sans DVB et avec une teneur de 0,5% de POB en poids par rapport au styrène. La teneur en Desmodur<sup>®</sup> N3300 est telle que [NCO]/ [OH]=1,5 et celle du DBTDL est telle que [DBTDL]/ [OH] = 0,013. Les semi-RIPs ont été synthétisés pour différentes proportions PIB/PS(linéaire) et leurs caractérisations ont été réalisées.

#### V-1- Extractibles.

A la différence des RIPs, une fraction significative des semi-RIPs est soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nous avons vérifié ce comportement en mesurant les taux d'extractibles des semi-RIPs de différentes compositions (Tableau III-2).

Composition du semi-RIP PIB/PS	Taux d'extractibles (%)	
	théoriques	expérimentaux
70/30	30	7
50/50	50	22
40/60	60	26
30/70	70	40
20/80	80	44
10/90	90	65

Tableau III-2 : Taux d'extractibles des semi-RIPs PIB/PS.

L'analyse RMN <sup>1</sup>H de la fraction soluble de ces RIPs montre qu'elle se compose principalement de polystyrène, ce qui est attendu mais elle ne représente qu'environ la moitié de la quantité de PS introduite dans le matériau. Par ailleurs, pour une même composition, le taux d'extractible est plus important lorsque les synthèses du réseau PIB et du polymère PS sont simultanées. En effet, les taux d'extractibles de semi-RIPs PIB/PS (50/50) synthétisés séquentiellement et simultanément sont respectivement de 22 et 57%. Nous avons montré que l'interpénétration des deux réseaux est moins bonne lorsque la synthèse des réseaux est simultanée (cf. §II-4). Les faibles taux d'extractibles (par rapport aux valeurs attendues) peuvent donc s'expliquer par l'existence d'interactions significatives entre les deux phases empêchant plus ou moins l'extraction du polystyrène.

## V-2-Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs.

Les semi-RIPs comportant de 30 à 80% en masse de PS ont été analysés par DMA et les résultats sont reportés sur la figure III-23.



Figure III-23: Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs PIB/PS contenant différentes proportions en PS (A) module de conservation et (B) tan $\delta$  en fonction de la température.

Quelle que soit la proportion de polystyrène, les semi-RIPs présentent une morphologie biphasique

Tous les échantillons présentent un état vitreux aux températures inférieures à -70°C. De -70 à 0°C, les matériaux deviennent plus souples, les modules de conservation décroissent pour atteindre le plateau intermédiaire s'étendant de 0°C à 110°C environ et dont la hauteur dépend de la teneur en polystyrène dans le matériau. Plus la teneur en polystyrène est élevée, plus le module E' au plateau est élevé. Par rapport aux RIPs PIB/PS, il reste toutefois relativement faible, même aux fortes proportions en PS.

L'écoulement du PS linéaire aux températures supérieures à sa transition vitreuse se traduit en DMA par une diminution de son module de conservation et par une augmentation de tanô. Les semi-RIPs ne présentent pas de telles variations : ils ne s'écoule donc pas ou peu aux températures supérieures à la transition vitreuse du PS, ce qui indique une phase continue de PIB réticulé et ce quelle que soit la composition (de 20/80 à 100/0).

Les relaxations mécaniques des phases PS sont marquées par la diminution de la hauteur des pics de tan  $\delta$  et un décalage du maximum vers les températures élevées lorsque la proportion en PS diminue (de 131 à 125 °C selon la teneur en PS au lieu de 114°C pour le PS linéaire). Dans ces semi-RIPs le PS n'est pas réticulé chimiquement ; cette phase ne présente donc que des nœuds physiques entre chaînes. Le décalage du pic de tan $\delta$  vers les hautes températures est peut être dû à l'environnement confiné des chaînes de PS. Au sein de cette phase riche en PS, les chaînes présentent davantage d'enchevêtrements que celles du PS synthétisé en masse et ayant suivi le même traitement thermique. Les relaxations mécaniques des domaines de PS sont alors décalées vers des températures supérieures à celle de la relaxation du PS en masse.

Lorsque la proportion en PS diminue de 80 à 20%, les relaxations des phases PS ont lieu à 131 à 125°C et parallèlement celle de la phase PIB augmente de -30 à -15°C. Les maxima des pics de tan $\delta$  des deux phases se déplacent donc vers les températures intermédiaires lorsque la teneur en PS augmente. Ce faible rapprochement des deux pics souligne une interaction croissante entre les phases [<sup>47</sup>].

Nous avons représenté au §III-2 la variation des interactions entre les deux phases des RIPs pour différentes proportions PIB/PS en fonction de la pente des modules au plateau intermédiaire (entre les Tg deux polymères). La pente de ce plateau intermédiaire est, en effet, caractéristique du degré d'interaction entre les deux phases. Ainsi, lorsque les deux phases

sont sans interaction (démixtion totale), le plateau intermédiaire n'est pas sensible aux variations thermiques [<sup>32</sup>]. Les interactions entre les deux phases des semi-RIPs ont donc été analysées de la même manière : les pentes des plateaux caoutchoutiques sont reportées en fonction de la proportion en polystyrène sur la figure III-24.



**Proportion en PS (%)** 

Figure III-24: Pentes des modules de conservation mesurées au plateau intermédiaire des semi-RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS.

Contrairement aux pentes des logarithmes des modules aux plateaux intermédiaires des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS qui suivent une courbe « en cloche » dont le maximum est centré à environ 40% en masse de PS, les pentes des modules dans les semi-RIPs augmentent sans discontinuité avec la teneur en PS. En considérant que ces pentes traduisent les interactions entre les phases constituant les semi-RIPs, les interactions entre les phases augmentent avec la teneur en PS. La nature des interactions n'étant pas changée lorsque la composition du matériau varie, la surface de l'interface doit augmenter.

Donc, lorsque la proportion en polystyrène augmente dans les semi-RIPs PIB/PS, les domaines de polystyrène dispersés dans la phase PIB augmentent en nombre faisant croître ainsi la surface de l'interface entre le PIB et le PS. A la différence des RIPs PIB/PS, aucun phénomène ne contrebalance cette tendance. Les domaines de PS des semi-RIPs PIB/PS ne coalescent probablement pas ou trop peu. Ainsi, la diminution de la pente au plateau

intermédiaire pour les fortes proportions en PS dans les RIPs est bien liée à une inversion de phases qui n'est pas observée dans les semi-RIPs.

### V-3- Comparaison avec les modèles.

Les modules de cisaillement des semi-RIPs calculés à partir des données expérimentales sont comparés aux modules théoriques donnés par les différents modèles dans la figure III-25.



*Figure III-25 : Module de cisaillement des semi-RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS.* (♦) *points expérimentaux* 

Comme dans le cas des RIPs, les modules de cisaillement expérimentaux des semi-RIPs PIB/PS ne se superposent à aucune série de modules calculés par les différents modèles. Toutefois, ils semblent suivre, sur toute la gamme de teneurs en PS, l'évolution des modules de sphères dispersées de PS dans une matrice PIB décrites par le modèle de Kerner. Les semi-RIPs se comportent donc comme des matériaux ayant des domaines de PS dispersés dans une matrice PIB mais dont les interactions entre les deux phases ou la forme des domaines dispersés diffèrent de celles prises en compte dans le modèle de Kerner. La comparaison du comportement mécanique des semi-RIPs et des RIPs avec les différents modèles théoriques est donc en accord avec les observations faites à partir de l'étude des pentes des modules d'élasticité E'.

### V-4- Imagerie AFM

La surface d'un semi-RIP a été observée en imagerie AFM en mode 'tapping'. Par cette technique le contraste de l'image dépend de la différence de rigidité entre le PIB et le PS, ainsi les phases riches en PS apparaissent en clair et les phases riches en PIB en foncé. A l'image en phase (située à droite) est associée la topographie de l'échantillon (située à gauche) afin de s'assurer que la force avec laquelle la pointe frappe l'échantillon est suffisante.

Les semi-RIPs ne présentent qu'un seul type de comportement mécanique correspondant à un type de morphologie unique. Seule la surface du semi-RIP PIB/PS 40/60 a donc été représentée dans la figure III-26.



(B)
 Figure III-26 : Image AFM du semi-RIP PIB/PS 40/60 –
 (A) 2μm sur 2μm (B) 500nm sur 500nm.
 (les jauges à droite indiquent le degré de déphasage de l'image de phase)

Quelle que soit l'échelle d'observation, la phase majoritairement constituée de PIB, bien que fraction minoritaire en poids, est la matrice. La phase PS apparaît sous forme de nodules dispersés. Les sections en surface de ces nodules sphériques ont un diamètre moyen compris entre 30 et 40 nm. Contrairement aux RIPs, aucune coalescence de la phase dispersée n'est observée. L'imagerie AFM confirme donc que les semi-RIPs sont composés d'une matrice PIB dans laquelle sont dispersés des domaines de PS.

Les traces des domaines rigides sont parfois décelables sur l'image de topographie. Elles n'existent pas réellement sur le matériau. Elles sont causées par la force importante avec laquelle la pointe vient frapper l'échantillon. Cette force est nécessaire pour déceler les différentes phases mais elle engendre également de légères déformations de surface autour des zones dures.

Nous avons constaté expérimentalement que les RIPs sont tous plus transparents que les semi-RIPs mais les domaines dispersés observés, en AFM sur le RIP PIB/PS 60/40 sont parfois de taille supérieure. La taille des nodules rigides n'est pas significative par rapport à l'interpénétration des polymères puisqu'il ne s'agit que d'une observation de surface représentant une différence de rigidité. D'une part, les domaines de PS dans le semi-RIPs peuvent être de taille importante dans la masse, et d'autre part, les phases rigides (ou molles) peuvent contenir une fraction de PIB (ou de PS) plus ou moins importante selon l'interpénétration. Les observations par AFM, ci-dessus, ne peuvent rendre compte de ces différents paramètres. De plus, les polymères migrent vers la surface qui se réorganise toujours. Il faudrait donc faire des images par AFM en fonction du temps sur une même surface.

# **VI-Applications**

Le roofing est une couche imperméabilisante de matériaux bitumineux employée comme revêtement des toitures notamment. Il est souvent conditionné sous forme de plaques plus ou moins épaisses faciles à manipuler. Le PIB étant parfaitement imperméable à l'eau, il est un bon candidat pour ce type d'application. Toutefois, le PIB de masse molaire élevée non réticulé ou les réseaux simples PIB se déchirent facilement et sont donc délicats à mettre en oeuvre. La combinaison d'un réseau PIB et d'un réseau polystyrène au sein d'un RIP améliore considérablement les propriétés mécaniques du matériau final ainsi que nous l'avons montré. Ainsi, ce dernier peut être conditionné sous forme de feuilles d'épaisseur variable (de

quelques centaines de microns à plusieurs dizaines de millimètres). De plus ces RIPs sont peu sensibles à l'exposition aux UV, ce qui leur confère un avantage supplémentaire pour ce type d'application.

Les toitures plates sont faites, en général, à partir de goudron chaud, où le couvreur utilise une torche pour faire fondre un enduit sur l'endos du matériau de toiture afin qu'il adhère au toit. Le fait n'est pas seulement que ce soit un travail dangereux et salissant — mais qu'une erreur peut causer des dommages encore plus graves ! Dans l'application que nous proposons, deux feuilles de RIP PIB/PS peuvent être assemblées en les enduisant d'une solution contenant les précurseurs d'un réseau simple PIB. La réaction se fait à la température ambiante. Cette manipulation devient donc accessible aux apprentis bricoleurs...

La synthèse et les applications industrielles des RIPs PIB/PS ont donc fait l'objet d'un dépôt de brevet par BASF [<sup>48</sup>].

## **VII-** Conclusions

Nous avons pour la première fois, à notre connaissance, préparé des réseaux interpénétrés de polymères à base de polyisobutène et de polystyrène. Par cette association nous cherchions à combiner les propriétés du PIB et du PS dans le matériau final et principalement à améliorer les propriétés mécaniques du PIB.

La synthèse de ces réseaux a été réalisée par un processus *in situ* dans lequel tous les composants sont mélangés avant la formation indépendante des réseaux. L'étude cinétique de formation des réseaux dans le RIP a montré que la meilleure interpénétration des deux réseaux est obtenue lorsque le réseau PIB est formé avant le réseau polystyrène. Dans ces conditions de synthèse, la morphologie du matériau dépend de la proportion de chacun des composants. En effet, lorsque le PIB est majoritaire, celui forme une matrice dans laquelle des sphères de polystyrène sont dispersées. Le matériau final présente donc un très bon amortissement. Par contre, lorsque le PIB est minoritaire, une co-continuité des phases est observée. Il est résulte une amélioration des propriétés mécaniques par rapport au réseau simple PIB et le matériau est rigide.

Contrairement aux TPEs PIB-PS, toutes les compositions ont été étudiées et tous les matériaux présentent une bonne résistance aux solvants communs. Les RIPs prennent en

masse jusqu'à 22% d'acétone, 45% d'acétate d'éthyle, 230% de dichlorométhane et de toluène sans se détériorer et aucun écoulement n'est observé jusqu'à au moins 200°C en raison de leurs nœuds de réticulation chimique. De plus, les RIPs présentent une bien meilleure tenue au vieillissement UV que les réseaux simples. La structure RIP protège donc chacun des deux réseaux des agressions extérieures. Toutefois, bien que des interactions existent entre les phases PIB et polystyrène, dans les conditions de synthèses étudiées, nous n'avons pas pu obtenir un RIP présentant une seule transition vitreuse généralement caractéristique d'un « vrai » RIP.

Cette étude a fait l'objet d'un dépôt de brevet [<sup>48</sup>] par BASF avec pour principale application de ces matériaux le revêtement de toit.

# VII- Références.

- <sup>1</sup> N. Mekhilef, H. Verhoogt, *Polymer*, **37**, no18, pp4069-4077, (1996).
- <sup>2</sup> Koshimura K, Sato H. Polym Bull; 29, 705, (1992).
- <sup>3</sup> G. Kaszas, *Polym Mater Sci Eng*, **67**, 325 (1992).
- <sup>4</sup> Nippon Zeon KK, JP Patent 5269201 (1993).
- <sup>5</sup> Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., JP Patent 5295054 (1993).
- <sup>6</sup> Cadieux P, Watterson JD, Harbottle R, Howard J, Puskas, JE, Denstedt J, et al. *J Colloid Biointerfaces*, **28**,(2–3):95, (2003).
- <sup>7</sup> R.F.Storey, B.J.Chisholm, M.A.Masse, *Polymer*, **37**, 2925-2938, (1996).
- <sup>8</sup> R.F.Storey, D.W.Baugh, K.R. Choate, *Polymer*, 40, 3083-3090, (1999).
- <sup>9</sup> R.F.Storey, D.W.Baugh, *Polymer*, **42**, 2321-2330, (2001).
- <sup>10</sup> R.F.Storey, D.W.Baugh, *Polymer*, **41**, 3205-3211, (2000).
- <sup>11</sup> K.A. Mauritz, R.F. Storey, D. A. Mountz, D. A. Reuschle, *Polymer* 43, 4315-4323, (2002).
- <sup>12</sup> K.A. Mauritz, R.F. Storey, D. A. Reuschle, N. B. Tan, *Polymer*, **43**, 5949-5948, (2002).
- <sup>13</sup> M.A.Sherman, J.P.Kennedy, D.L.Ely, D.Smith, J.Biomater.Sci.Polymer Edn, 10 (3), 259-269, (1999)
- <sup>14</sup> M.A.Sherman, J.P.Kennedy, J.Polym.Sci.: Part A: Polymer Chemistry, 36(11), 1901-1910, (1998).
- <sup>15</sup> M.A.Sherman, J.P.Kennedy, J.Polym.Sci.:Part A Polymer Chemistry, 36, 1891-1899, (1998).
- <sup>16</sup> B.Ivan, K. Almdal, K. Mortensen, I. Johannsen, J. Kops, *Macromolecules*, **34**, 1579-1585, (2001).
- <sup>17</sup> G. Erdodi, B.Ivan, Chem. Mater., 16(6), 959-962, (2004).
- <sup>18</sup> A.Janecska, B. Ivan, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **79**, 477-478, (1998).
- <sup>19</sup> Per B. Zetterlund, Hirotomo Yamazoe, Bunichiro Yamada, *Polymer*, **43**, 7027–7035, (2002).
- <sup>20</sup> F.Schapman, J.P. Couvercelle and C. Bunel, *Polymer*, 39, 965-971, (1998).
- <sup>21</sup>J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> edition, J.Wiley & Sons, Inc. (1999)
- <sup>22</sup> G. Odian, *Principle of Polymerisation*, 3<sup>rd</sup> edition, New-York, Wiley-Interscience publication, (1991).
- <sup>23</sup> L.H. Sperling, J. Polym. Sci., Macromolecular Reviews, **12**, 141, (1977).
- <sup>24</sup> M. Song, Z. Jun, L. Yuwei, Z. Donghua, T. Xinyi, *in Advances in Interpenetrating Polymer Networks I*, D. Kempner, K.C. Frisch, ed Technomic publication, 21, (1989).
- <sup>25</sup> V.Nevissas, J.M. Widmaier and G.C. Meyer, J. Appl. Polym.Sci., 36, 1467-1473, (1988).
- <sup>26</sup> X. He, J.M. Widmaier and G.C. Meyer, *Polym. Internat.*, **32**, 295, (1993).
- <sup>27</sup> S.C. Kim and L.H. Sperling, *IPNs around the world Science and Engineering*, John Wiley & Sons, (1997).
- <sup>28</sup> X.W.He, J.M. Widmaier, J.E. Herz, J.C. Meyer, *Polymer*, **33**, 866-871, (1992).
- <sup>29</sup> M.J. Tabka, J.M. Widmaier, J.C. Meyer, *Sound and Vibration Damping with Polymers, ACS Washington,* (1990).
- <sup>30</sup> D. J. Plazek, I.-C. Chay, K. L. Ngai, C. M. Roland, *Macromolecules*, **28**, 6432,(1995)
- <sup>31</sup> K. L. Ngai, D. J. Plazek . Macromolecules, **35**, 9136-9141, (2002).
- <sup>32</sup> A. Noshay, J.E. McGrath, Block copolymers: overview and critical survey. New York: Academic Press, chap. 4, (1977).
- <sup>33</sup> J.H.An, A.M. Fernadez, L.H. Sperling, *Macromolecules*, **20**, 191, (1987).
- <sup>34</sup> F. Prochazka, R. Dima, J.C. Majesté, C.Carrot, *e-Polymers*, **40**, (2003).

<sup>35</sup> P. Zhou, H.L. Frisch, L.Rogovina, L. Makarova, A. Zhdanov, N. Sergeienko, *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2481, (1993).

<sup>36</sup> S.H. Wang, S.Zawadzki, L. Akcelrud, J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., 38, 2861-2872, (2000).

<sup>37</sup> J.E. Mark, A.Eisenberg, W.W.Graesseley, L.M.andelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, G.D. Wignall, *Physical properties of polymers*, second ed, ACS professional reference book, (1993).

<sup>38</sup> M.I.Felisberti, L.L. Freeitas, R. Stadler, *Polymer*, **31**,1441, (1990).

<sup>39</sup> J.K. Yeo, L.H. Sperling, D.A. Thomas, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 696-702, (1981).

<sup>40</sup> D.J. Hourston, F.U. Schäfer, *Polymer*, **37**, 3521-3530, (1996).

<sup>41</sup> D.J. Hourston, F.U. Schäfer, M.S.H. Gradwell, M. Song, *Polymer*, **39**, 5609-5617, (1998).

<sup>42</sup> F.J. Balta Calleja, E.G. Privalko, D.I. Sukhorukov, A.M. Fainleib, L.M. Sergeeva, T.A. Shantalii, V.I.

Shtompel, M. Monloeon Pradas, G. Gallego Ferrer, V.P. Privalko, Polymer, 41, 4699-4707, (2002).

<sup>43</sup> X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla, *Polymer*, **42**, 9469-9479, (2001).

<sup>44</sup> S.C. Kim, D. Klempner, K.C Frisch, H.L. Frisch, *Macromollécules*, **10**, 1187, (1977).

<sup>45</sup> D.J. Hourston, F.U. Schäfer, M.S.H. Gradwell; M. Song, *Polymer*, **39**, 5609-5617, (1998).

<sup>46</sup> J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky, M. Piperaud, *Précis Matières Plastiques*, Nathan, (1996).

<sup>47</sup> D. Klempner, L.H. Sperling, L.A. Utracki, *Interpenetrating Polymer Network*, Advances in chemistry series 239, chap4, p125, (1991).

<sup>48</sup> H.P.Rath, A.Lange, G.Lange, H.Mach, M.Hiller, D.Teyssié, C.Vancaeyzeele, J.Laskar, O.Fichet, S.Boileau, J.R.Blackborow, "New material from interpenetrating polymer networks from polyisobutylene and thermoplastic

polymers », Brevet n° AE 20030178 - PF 0000054839 - Déposé le 20/08/2003

**Chapitre IV : Réseaux Interpénétrés PIB/Poly** 

méthacrylates.

# Partie I : Réseaux Interpénétrés PIB/PMMA.

La combinaison au sein d'une structure de réseaux interpénétrés de polymères du PMMA et de différents élastomères a déjà été abordée au Chapitre I §III-1-b et § III-2. Examinons à présent, pour quelques exemples, l'influence du mode de synthèse sur les propriétés mécaniques et la morphologie des RIPs. Des RIPs polybutadiène/PMMA ont été élaborés par synthèse *in situ* simultanée par Jia et al. [<sup>1</sup>]. La morphologie des RIPs, étudiée par TEM, évolue en fonction de la teneur en PMMA. La taille des domaines de PMMA augmente de 100-200 Å à plusieurs microns et ceux-ci finissent par s'interconnecter, ce qui conduit à la co-continuité des phases. La densité de réticulation du polybutadiène de ces mêmes RIPs affecte les propriétés mécaniques du matériau final [<sup>2</sup>]. En effet, plus le taux de réticulation est élevé et la réticulation homogène, plus le matériau est résistant mécaniquement et thermiquement. De plus, lorsque le taux de réticulation du polybutadiène augmente, l'inversion de phases a lieu pour des teneurs en PMMA plus faibles.

Le PMMA a également été combiné au PDMS au sein d'un RIP. Dans un premier cas, Des RIPs PDMS/PMMA ont été élaborés par synthèse *in situ* séquentiellement par He et al.[<sup>3,4,5</sup>]. Ces RIPs sont blancs opaques et présentent deux transitions vitreuses correspondant à des domaines riches en chacun des deux composants. Le PDMS est la phase continue de ces matériaux. D'autres études ont été menées par Frish et al. sur des PDMS/PMMA [<sup>6,7,8</sup>]. Ces matériaux sont biphasiques (deux Tg) à l'exception du RIP composé de 80% de réseau PDMS dont le précurseur du réseau est de faible masse. La taille de domaines diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation.

Le PMMA a également été combiné avec un élastomère, le polyméthylphénylsiloxane (PMPS), au sein de RIPs par Boileau et al. [<sup>9,10</sup>]. Le réseau PMPS est obtenu par polycondensation des fonctions silanol terminales du PMPS sur du méthacrylate de triméthoxysilylpropyle, à température ambiante, en présence de dilaurate de dibutylétain (DBTDL) comme catalyseur. Le réseau PMMA est formé par polymérisation radicalaire en présence de diméthacrylate de diéthylèneglycol. L'analyse de ces échantillons transparents, par RMN du solide a montré que les RIPs se composent de domaines dans lesquels le PMPS et le PMMA sont interpénétrés et de domaines de PMPS pur. La présence de deux transitions vitreuses correspondant chacune à l'un des domaines a confirmé cette répartition des polymères.

D'après ces différents exemples, il semble donc délicat d'obtenir un RIP à partir de PMMA qui présenterait les caractéristiques d'un véritable RIP, c'est-à-dire une seule transition vitreuse. De plus, le PMMA n'a jamais été, à notre connaissance, combiné à du polyisobutène au sein d'un RIP. Après l'étude des RIPs PIB/PS, nous allons maintenant tenter de combiner au sein d'un RIP le polyisobutène  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé avec le PMMA. Le but de ce travail est, cette fois, de renforcer la résistance à l'impact et donc l'amortissement du réseau PMMA en y introduisant de faibles quantités d'élastomère, en l'occurrence le PIB.

# I- Synthèse des RIPs

### I -1- Choix du mode de synthèse des RIPs

Le PMMA étant utilisé principalement pour sa transparence, il est très important que celle-ci soit conservée dans le RIP élaboré. Nous avons donc dans un premier temps cherché les conditions de synthèse pour obtenir le matériau le plus transparent possible et donc le mieux interpénétré.

Le réseau PIB est synthétisé dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le chapitre précédent. Le réseau PMMA est élaboré par voie radicalaire et réticulé par le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDM).

Dans un premier temps, des RIPs ont été préparés selon le mode de synthèse séquentielle (cf. Chap.I § II-1). Le réseau de PIB préalablement formé est immergé dans une solution composé des précurseur du réseau PMMA (EGDM 3% en masse de MMA et le peroxydicarbonate de dicyclohexyle 1% en masse de MMA). Le taux de gonflement du réseau par cette solution ne dépasse pas 30% en masse du réseau PIB, c'est pourquoi ce mode de synthèse a été abandonné par la suite. En effet, suivant l'objectif recherché, le matériau final doit contenir majoritairement du PMMA. Le mode de synthèse *in situ* (formation des réseaux partenaires à partir d'une solution mère contenant tous les constituants) a donc été préféré.

### I -2- Etude cinétique de la synthèse des réseaux.

Les résultats de l'étude des RIPs PIB/PS ont montré qu'une bonne interpénétration des réseaux est obtenue en synthétisant tout d'abord un réseau PIB gonflé ensuite par le monomère du second réseau, ce dernier étant finalement polymérisé et réticulé dans le réseau

PIB. Contrairement au styrène, le MMA n'est pas un solvant du PIB. Il est donc nécessaire d'utiliser un minimum de toluène (10% en masse de tous les constituants du mélange), pour obtenir un mélange initial homogène, condition nécessaire pour que le RIP soit homogène.

Le MMA étant plus réactif que le styrène ( $k_{p(MMA)} = 120L.mol^{-1}.s^{-1}$  et  $k_{p(styrène)} = 43L.mol^{-1}.s^{-1}$  à 25°C en masse [<sup>11</sup>]), sa polymérisation peut être réalisée à plus basse température. Le peroxydicarbonate de dicyclohexyle (PCDH) a donc été choisi comme amorceur radicalaire du MMA. Sa quantité dans le mélange réactionnel est ajustée afin d'obtenir des synthèses (*in situ*) séquentielle ou simultanée des deux réseaux.

Les cinétiques de polymérisation sont toujours étudiées par spectroscopie infrarouge. L'étude cinétique de la polymérisation du MMA réticulé par de l'EGDM est réalisée sur la bande d'absorption centrée à 6167 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'élongation de la liaison C-H de la double liaison du MMA. La formation du réseau PIB est suivie par la disparition de la bande d'absorption à 2270 cm<sup>-1</sup>, caractéristique de l'élongation des groupements isocyanate du DESMODUR<sup>®</sup> N3300 utilisé comme réticulant.

A 35°C, température couramment utilisée pour les polymérisations amorcées par le PCDH ( $k_d = 6,06.10^{-6}s^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 31h45min$  [<sup>12</sup>]) la conversion des groupements méthacrylate est pratiquement nulle. Par contre, le réseau PMMA se forme en moins de quatre heures lorsque la température est portée à 40°C ( $k_d = 1,34.10^{-5}s^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 14h20min$  [<sup>12</sup>]) et ce quelles que soient les proportions PIB/PMMA. La température de polymérisation est donc fixée à 40°C.

Comme nous le verrons l'ordre de synthèse des deux réseaux peut être modifié par la proportion de PCDH introduite. C'est pourquoi, les synthèses de réseaux interpénétrés polyisobutène / PMMA en proportions 30/70 (en masse) ont été réalisées avec des quantités de PCDH variant de 0,1% à 1% en masse par rapport au MMA. Selon l'étude réalisée sur le réseau simple PIB (Chap. II §. IV), la quantité de Desmodur<sup>®</sup> N3300 est telle que [NCO]/[OH] = 1,5, le catalyseur DBTDL est introduit de façon à ce que le rapport molaire [DBTDL]/[OH] soit égal à 0,013. La quantité d'EGDM est fixée arbitrairement à 3% en masse par rapport au MMA. Les cinétiques de formation des réseaux PMMA et PIB sont présentées Figure IV-1.



Figure IV-1 : Taux de conversion des groupements C=C et des groupements isocyanates Pour le mélange PIB/MMA 30/70 (m/m) à 40°C, pour différentes quantités de PCDH : (A) 0.1%, (B) 0.5%, (C) 1% (en masse par rapport au MMA).

Avec 0,1% en masse de PCDH (Figure IV-1-A), le taux de conversion des fonctions hydroxyles du PIB atteint environ 60% lorsque la formation du réseau PMMA débute après 2 heures à 40°C (la très faible quantité de radicaux MMA• formés est probablement inactivée par des traces d'oxygène présentes dans le milieu réactionnel très visqueux). Dans ces conditions, les conversions après 4 heures des deux réseaux sont de l'ordre de 80%, les réseaux ne sont donc pas complètement formés.

Avec 0,5% de PCDH (Figure IV-1-B), la formation du réseau PMMA débute après environ 1 heure et se termine en 30 minutes environ. Il semble qu'au moment de la formation du réseau PMMA une auto-accélération liée à l'effet Trommsdoff soit observée. En effet, celle-ci est associée à une légère augmentation de la vitesse de conversion des fonctions isocyanate, ce qui confirmerait cet effet.

Lorsque la quantité d'amorceur est encore augmentée (1% en masse) (Figure IV-1-C), les deux réseaux sont synthétisés simultanément durant les 80 premières minutes. Lorsque le réseau PMMA atteint une conversion de l'ordre de 90%, la formation du réseau PIB est fortement ralentie et n'atteint que 70% de conversion environ après 5 heures. Un résultat similaire a été obtenu lors de la synthèse des RIP PIB/PS en présence de PCDH (cf. Chap. III § II-3-c). La formation d'un réseau à température inférieure à sa transition vitreuse bloque la réticulation du second réseau. Le RIP, ainsi formé, est opaque malgré la très faible différence d'indice de réfraction des polymères qui le constituent (1,49 et 1,50 pour le PMMA et le PIB respectivement à 20°C). La séparation de phases très importante est donc favorisée par l'apparition des chaînes de PMMA avant que la formation du réseau PIB ne soit suffisamment avancée.

Lors de la synthèse du RIP en présence de 0,1% de PCDH la conversion des fonctions réactives des deux réseaux est loin d'être complète (taux de conversion de l'ordre de 80% et vitesse de conversion faible) et le matériau est translucide. Par contre, en présence de 0,5% de PCDH les taux de conversion atteints sont plus élevés (90 et 100% respectivement pour les réseaux PIB et PMMA) et le matériau est transparent. Lorsque le réseau PMMA est synthétisé après le réseau PIB, le degré d'interpénétration des deux réseaux est donc meilleur. Après une heure à 40°C, le réseau PIB est gonflé de toluène et de MMA lorsque le deuxième réseau se forme en moins d'une demi heure. Il est préférable que la vitesse de formation du deuxième réseau soit rapide pour prévenir la démixtion causée par les incompatibilités entre le PIB et le PMMA ( $\delta$  (PIB)=18,5 (MPa)<sup>1/2</sup> et  $\delta$ (PMMA)= 19,65 (MPa)<sup>1/2</sup> [<sup>13</sup>]) mais aussi entre le PIB et le MMA. En effet, le PIB n'est pas soluble dans le MMA et la présence d'un solvant est indispensable. Il est donc préférable de diminuer le temps d'attente entre les synthèses des deux réseaux pour minimiser toute démixtion.

Ainsi, les réseaux PIB et PMMA peuvent être formés simultanément ou séquentiellement et ceci uniquement en modifiant la proportion d'amorceur radicalaire de la formation de réseau PMMA. Comme nous l'avions déjà montré lors de la synthèse des RIPs PIB/PS, une meilleure interpénétration des réseaux est obtenue lorsque le réseau PIB est formé avant le réseau PMMA et ce malgré la présence de solvant. C'est pourquoi, tous les RIPs caractérisés dans la suite de ce travail ont été synthétisés en présence de 0,5% de PCDH. Le traitement thermique est fixé à 6 heures à 40°C puis à une heure à 80°C. Dans ces conditions, tous les RIPs sont transparents. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont ensuite caractérisées.

# II- Caractérisations des RIPs.

### **II-1- Extractibles**

Les taux d'extractibles des RIPs PIB/PMMA de différentes compositions variant de 30 à 80% en masse de MMA ont été mesurés après extraction pendant 48 heures au Soxhlet avec du dichlorométhane. Pour toutes les compositions, les taux d'extractibles sont inférieurs à 4%. Le PIB constitue la majeure partie de ces extractibles d'après les analyses RMN <sup>1</sup>H. Cependant, les échantillons sont séchés sous vide pour éliminer toute trace de toluène. Le MMA résiduel est également éliminé au cours de ce traitement. Ainsi, la fraction de matière soluble est minimisée puisqu'elle n'inclut pas ces éventuelles traces de MMA.

### II-2- Propriétés thermomécaniques des RIPs

Ces RIPs PIB/PMMA ont été élaborés dans le but d'obtenir un matériau transparent présentant principalement les propriétés du PMMA, associée à une meilleure résistance à l'impact. Dans les conditions de synthèse mises au point, la transparence est bien obtenue et les propriétés thermomécaniques de ces RIPs ont été étudiées.

#### II-2-1- Influence de la proportion en PMMA dans le RIP

Une série de RIPs comportant différentes proportions en PMMA variant de 30 à 80% en masse a été préparé. Le module de conservation E' et tan  $\delta$  sont mesurés en fonction de la température (Figure IV- 2). Les valeurs obtenues pour les réseaux simples des deux composés sont indiquées à titre de comparaison et les modules sont normés à -100°C.





(B)

Figure IV- 2: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA contenant différentes proportions en PMMA variant par pas de 10%, de30 à 80% (La flèche indique une proportion croissante en PMMA).
Variations (A) du module de conservation et (B) de tanδ en fonction de la température.

Malgré leur transparence, quelle que soit la proportion de PMMA, les RIPs présentent une morphologie biphasique très nette mise en évidence par deux relaxations mécaniques à environ -30 et 140 °C correspondant respectivement aux phases riches en PIB et riches en PMMA. Les deux composants ont donc partiellement démixé durant la synthèse et l'équilibre thermodynamique du mélange initial n'a pu être conservé [<sup>14</sup>]. Ces résultats montrent bien que l'opacité d'un matériau est bien un critère de séparation de phases mais que la transparence n'est pas un critère de très bonne compatibilité des phases dans le cas de polymères ayant des indices de réfraction proches.

Tous les échantillons présentent un état vitreux aux températures inférieures à -70°C, température marquant le début de la relaxation mécanique de la phase PIB. De -70 à 0°C, les matériaux deviennent plus souples et les modules de conservation diminuent. La hauteur du plateau intermédiaire, s'étendant de 0 à 120°C, augmente avec la teneur en PMMA qui rend le matériau de plus en plus rigide. Le module de conservation des RIPs augmente également avec la teneur en PMMA aux températures supérieures à 150°C. Quelle que soit la proportion de PMMA, le matériau ne flue pas, et présente un module stable et élevé jusqu'à 200°C.

Les pics de tanô, associés à l'apparition des mouvements moléculaires, sont également fortement influencés par la composition du RIP. Lorsque la teneur en PMMA décroît, la hauteur du pic de tanô à environ -30°C, associé à la relaxation mécanique de la phase majoritairement composée de PIB, croît. Parallèlement, la hauteur du pic de tanô à environ 130°C associé à la relaxation mécanique de la phase majoritairement composée de PMMA diminue et sa forme change. Il s'élargit au point de ne presque plus être visible pour une teneur en PMMA de 30%. De plus, quelle que soit la teneur en PMMA, ce pic est toujours détecté vers des températures supérieures à celle du réseau simple PMMA. Widmaier et al. ont observé le même phénomène sur des RIPs PDMS/PMMA qu'ils ont expliqué par une augmentation de la densité de réticulation de la phase PMMA [<sup>4,15</sup>]. Ainsi, une proportion minime et non déterminée de monomère ou de polymère serait bloquée dans le réseau PIB, ce qui augmenterait la proportion de réticulant dans la phase riche en PMMA. Ces domaines auraient donc une densité de réticulation plus élevée que celle du réseau simple de PMMA.

Toutefois, étant donné que le même phénomène est observé avec des semi-RIPs PIB/PS dont la phase PS n'est pas réticulée (cf. Chap. III §V-2), l'environnement confiné des chaînes de PMMA dans le réseau PIB peut également être responsable de ce décalage en température de leur relaxation mécanique.

Pour comparer les propriétés thermomécaniques de ces matériaux à température ambiante, les valeurs des modules de conservation et de tan  $\delta$  à 25°C sont reportées Figure IV-3.



Figure IV- 3: Module de conservation ( $\circ$ ) et tan $\delta$  ( $\blacksquare$ ) à 25°C mesurés sur des RIPs PIB/PMMA en fonction de la proportion massique en PMMA.

Aux proportions en PMMA inférieures à 50% en masse, les modules de conservation des RIPs sont très faibles. Ils augmentent de 0,75 à 15,5 MPa lorsque la proportion de PMMA passe de 0 à 50%. Simultanément, les valeurs de tan  $\delta$  oscillent entre 0,20 et 0,25, le matériau est donc relativement amortissant, ce qui est en accord avec son aspect macroscopique. Les domaines de PMMA influencent très peu la rigidité du matériau. Dans cette gamme de composition, les RIPs se comportent comme un élastomère réticulé dont le module croît par adjonction de charges rigides (les domaines de PMMA dans ce cas).

Les valeurs du module de conservation croissent de 90 à 3200 MPa lorsque la proportion en PMMA augmente de 60% à 100% : la rigidité du matériau augmente. Parallèlement, la valeur de tan  $\delta$  de ces matériaux décroît linéairement de 0,20 à 0,07, cette dernière valeur étant celle du réseau simple PMMA. Ainsi, même si les RIPs présentent deux pics de tan $\delta$  en DMA, des valeurs de tan $\delta$ , plus élevées pour les RIPs que pour le réseau simple PMMA avant sa transition vitreuse, reflètent une certaine compatibilité entre les phases.

Dans les mélanges de polymères non miscibles, la pente du plateau intermédiaire est caractéristique du degré d'interaction entre les phases [<sup>16</sup>]. Dans les RIPs PIB/PMMA, les pentes des plateaux intermédiaires sont non nulles et constantes de l'ordre de  $-7.10^{-3} \, {}^{\circ}C^{-1}$  quelle que soit la proportion en PMMA dans le matériau, ce qui traduit l'existence d'interactions entre les phases constituant le RIP. Les interactions entre ces deux phases dépendent de la surface de l'interface, la nature des interactions n'étant pas changée lorsque la

composition du matériau varie. La pente du plateau intermédiaire étant constante la surface de l'interface, rapportée à la quantité de PMMA présente, ne change pas.

Les interactions entre les phases peuvent également être quantifiées par le degré de ségrégation  $\alpha$  calculé à partir des spectres DMA et exprimé par [<sup>17,18</sup>]:

$$\alpha = \frac{\left[h_1 + h_2 - \left(l_1h_1 + l_2h_2 + l_mh_m\right)/L\right]}{h_1^0 + h_2^0}$$

Les différents paramètres sont indiqués sur la figure IV-4. Un rapprochement des pics est compté positivement alors qu'un écartement des pics est compté négativement.



Figure IV- 4: Schématisation des différents paramètres permettant la détermination du degré de ségrégation des phases à partir des courbes  $tan\delta = f(T)$ .

(- - -) phases sans interactions et (-----) phases en interactions.

Le degré de ségrégation est relié à la fraction massique du système qui a subi une séparation de phases. Ainsi, pour un système complètement démixé  $\alpha = 1$  et pour les systèmes totalement compatibles  $\alpha = 0$ . Ce coefficient est donc une mesure effective de la séparation de phase. Pour les RIPs, il est généralement compris entre 0,3 et 0,6 ce qui montre qu'une large fraction massique du système est préservée de la séparation de phases et se retrouve distribuée entre les deux phases constituées majoritairement de l'un ou l'autre des polymères. Rappelons toutefois que cette fraction est fortement dépendante de la cinétique de réticulation des deux réseaux.

Dans le cas des RIPs PIB/PMMA, les paramètres du pic intermédiaire notés par l'indice « m » n'interviennent pas puisqu'aucun pic intermédiaire n'apparaît. Les degrés de ségrégation calculés pour chaque proportion de PMMA sont reportés sur la figure IV- 5.



Figure IV- 5: Degré de ségrégation des RIPs PIB/PMMA.

Dans le cas des RIPs PIB/PMMA, les degrés de ségrégation de phases sont compris entre 0,2 et 0,4. Ces valeurs sont donc du même ordre que celles généralement trouvées pour les RIPs [<sup>18</sup>] et les RIPs PIB/PMMA correspondraient donc à un système de polymères rendus plutôt compatibles puisque la valeur de  $\alpha$  est plus approche de zéro que de un.

#### II-2-2 Influence de la densité de réticulation du PMMA.

A l'échelle de la DMA, les RIPs présentent deux phases séparées, mais des interactions entre ces deux phases existent. L'augmentation de la densité de réticulation d'un des réseaux peut réduire la séparation de phases entre les deux polymères [<sup>6,2</sup>]. Les nœuds covalents formés étant plus nombreux, la démixtion est plus difficile. C'est pourquoi l'effet de la densité de réticulation de la phase PMMA sur les propriétés thermomécaniques du matériau final a été étudié. La composition du RIP ayant également un effet sur la morphologie finale du matériau, cette étude est réalisée sur trois compositions. Le mode de synthèse des réseaux reste inchangé.

Les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés PIB/PMMA en proportion 70/30 (donc contenant majoritairement du PIB) dont la teneur en EGDM varie de 0% à 30%

en poids par rapport au MMA ont été mesurées en fonction de la température. Les courbes des modules de conservation sont inchangées (Figure IV-2) et la hauteur du plateau intermédiaire ne dépend pas de la teneur en EGDM. Par contre, celle-ci influence l'amplitude du pic de tanδ de la phase PIB (figure IV-6).



Figure IV-6 : Tan  $\delta$  des RIPs PIB/PMMA 70/30 synthétisés avec différentes proportions massiques en EGDM (0, 1, 3, 10, 20 et 30% en masse par rapport au MMA) La flèche correspond à une quantité d'EGDM croissante au sein du RIP.

Plus le réticulant est en forte proportion, plus la hauteur du pic est faible. L'augmentation de la densité de réticulation du PMMA agit principalement sur la phase PMMA (tanô non détectée pour cette composition) mais, comme le montrent les résultats, aussi sur la phase PIB. Son influence reste toutefois faible sur cette dernière et gêne peu le mouvement des chaînes PIB. Du PMMA est donc présent dans la phase riche en PIB, mais ne forme pas une phase continue sur l'ensemble du matériau ce qui est logique étant donné le mode de synthèse (réseau PIB formé en premier) et les proportions utilisées (PMMA minoritaire). De plus, macroscopiquement, les réseaux se comportent davantage comme des élastomères renforcés par des charges rigides. Le comportement mécanique de ces RIPs est semblable à celui des RIPs PIB/PS aux mêmes proportions.

Les propriétés thermomécaniques de RIPs PIB/PMMA 50/50 ont également été étudiées. Dans la mesure où, contrairement aux RIPs PIB/PS, aucune discontinuité de comportement mécanique pour cette composition n'a été observée. L'influence de la densité

de réticulation (0% à 30% d'EGDM en masse par rapport au MMA) est donc analysée pour cette composition intermédiaire (figure IV-7).



(A)



(B)

Figure IV-7 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 50/50 synthétisés avec différentes proportions massiques en EGDM (0, 1, 3, 10, 20 et 30% en masse par rapport au MMA) (A) Module de conservation et (B) tanδ en fonction de la température. (Les flèches indiquent la quantité d'EGDM croissante au sein du RIP)

Les deux relaxations mécaniques correspondant à une morphologie biphasique sont toujours observées. L'augmentation de la densité de réticulation des RIPs PIB/PMMA 50/50 ne permet pas de supprimer la séparation de phases qui a lieu au cours de la synthèse. Cependant, la variation de la densité de réticulation du PMMA a une influence plus marquée sur les propriétés thermomécaniques des RIPs comportent 50% de PMMA que dans le cas des RIPs PIB/PMMA 70/30.

Plus la teneur en EGDM est importante, plus la hauteur du plateau intermédiaire est élevée. Ainsi, la valeur du module au plateau du RIP contenant 30% d'EGDM est 40 fois supérieure à celle du module au plateau du semi-RIP (0% EGDM). Toutefois, la densité de réticulation du PMMA n'influence pas la pente du plateau intermédiaire ( $-7.10^{-3} \circ C^{-1}$ ). Les interactions entre les phases sont donc inchangées. Les valeurs des modules de conservation après la relaxation mécanique du PMMA sont toujours élevées et dépendantes de la teneur en EGDM : l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA semble rigidifier à la fois les phases riches en PMMA et l'ensemble du matériau.

L'influence de la densité de réticulation du PMMA est également très marquée sur les courbes de tanô. Lorsque la teneur en EGDM augmente de 10 à 30%, le pic de tanô à -30°C correspondant à la relaxation mécanique de la phase majoritaire en PIB diminue. Les mouvements segmentaires des chaînes de PIB dans cette phase sont donc gênés par l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA. Simultanément, la relaxation mécanique de la phase majoritairement composée de PMMA s'élargit, diminue en amplitude et se décale vers des températures plus basses. Une énergie plus faible doit donc être fournie pour provoquer le mouvement segmentaire des chaînes PMMA qui sont donc plastifiées, ce qui est caractéristique d'une meilleure interpénétration.

Ainsi, l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA améliore l'interpénétration des réseaux pour des teneurs en EGDM supérieures à 10% en masse par rapport au MMA. Cette étude apporte également une information sur l'organisation des phases des RIPs PIB/PMMA 50/50. En effet, lorsque la densité de réticulation du PMMA augmente, le module des phases riches en PMMA apparues lors de la séparation des phases au cours de la synthèse, augmente. Le module du RIP, avant la relaxation mécanique du PMMA, augmente également avec la densité de réticulation, ce qui traduit l'existence d'une certaine continuité de la phase PMMA sur l'ensemble du matériau.

Dans le cas des RIPs PIB/PS, une co-continuité des phases est observée aux proportions élevées en PS. Cette co-continuité est associée à une modification notable des propriétés thermomécaniques des RIPs lors de la variation de la densité de réticulation du PS. Par analogie, les propriétés thermomécaniques de RIPs dans lesquels le PMMA est majoritaire (70% en masse) ont été étudiées. La teneur en EGDM varie de 0% à 30% en poids par rapport au MMA (figure IV-8).



Figure IV-8 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 30/70 synthétisés avec différentes proportions massiques en EGDM (3, 10, 20 et 30% en masse par rapport au MMA)

(A) Module de conservation et (B)  $tan\delta$  en fonction de la température.

Comme les RIPs PIB/PMMA 70/30 et 50/50, les RIPs PIB/PMMA 30/70 présentent une morphologie constituée de deux phases riches en PIB et en PMMA et ce, quelle que soit la proportion en EGDM utilisée. La séparation des phases n'est donc pas totalement empêchée mais la variation de la densité de réticulation modifie les interactions entre les phases.

La hauteur et la longueur des plateaux intermédiaires dépendent de la densité de réticulation de la phase PMMA. Plus la teneur en EGDM est élevée, plus le module E' au plateau est élevé. Les plateaux des RIPs contenant plus de 30% d'EGDM s'étendent de -25°C à 90°C alors que celui du RIP à 3% d'EGDM s'étend de -5°C à 110°C. Quelle que soit la densité de réticulation du PMMA, tous les plateaux sont parallèles et présentent une pente de l'ordre de -7.10<sup>-3</sup> °C<sup>-1</sup> caractéristique d'interactions importantes et inchangées entre les phases. Les valeurs des modules de conservation après la relaxation mécanique du PMMA augmentent également avec la teneur en EGDM. Comme pour les RIPs PIB/PMMA 50/50, l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA semble rigidifier à la fois les phases riches en PMMA et l'ensemble du matériau.

Les courbes de tanô traduisent également l'influence de la densité de réticulation du PMMA. La hauteur du pic de tanô à -30°C correspondant à la relaxation mécanique de la phase majoritaire en PIB [<sup>19,20</sup>] diminue avec la teneur en EGDM. Les mouvements moléculaires dans cette phase lors de sa relaxation mécanique sont gênés par l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA. Les pics de tanô des phases riches en PMMA s'élargissent et se décalent vers les hautes températures lorsque la densité de réticulation augmente. De plus, un épaulement entre 75 et 100°C caractéristique d'une phase riche en PMMA plastifiée par le PIB est détectée. Pour les températures intermédiaires aux températures de relaxation mécanique, les valeurs de tanô diminuent avec la teneur en EGDM. Les mouvements des chaînes de polymères sont moins importants et les matériaux deviennent moins amortissants.

L'augmentation de la densité de réticulation du PMMA agit donc de la même manière pour les compositions PIB/PMMA 50/50 et 30/70. Elle améliore légèrement l'interpénétration des réseaux et elle met en évidence une certaine continuité du PMMA sur l'ensemble du matériau. Le comportement mécanique des RIPs PIB/PMMA 70/30 contenant majoritairement du PIB est caractéristique d'une matrice élastomère renforcée par des nodules de PMMA. Par contre, pour les RIPs PIB/PMMA 50/50 et 30/70, le PMMA semble continu sur l'ensemble du matériau sous forme de domaines riches en PMMA interconnectés, à l'image du schéma de la figure IV- 9. L'augmentation de la densité de réticulation n'a pas permis d'obtenir un pic de tanô unique sur toute la gamme de température ; l'interpénétration n'est donc que faiblement améliorée. La réticulation permet seulement de favoriser la présence du PMMA dans les domaines riches en PIB.



*Figure IV-9 : Représentation de l'interconnexion des domaines riches en PMMA au sein des RIPs.* 

#### III-2-3 Influence de la nature du réticulant.

La densité de réticulation du PMMA agit donc sur l'interpénétration des deux réseaux. Le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDM) et le PIB, polymère aliphatique, sont très peu compatibles. C'est pourquoi ce réticulant a été remplacé par le diméthacrylate de 1,4 tétradécanediol, dont la chaîne aliphatique en C14 devrait augmenter la compatibilité avec le PIB (Figure IV-10).

$$\begin{array}{c} & \bigcirc & \bigcirc & \bigcirc \\ H_2 C = C - C - O C H_2 \ (C H_2)_{12} \ C H_2 \ O - C - C = C H_2 \\ & \downarrow \\ C H_3 \ & C H_3 \end{array}$$

Figure IV-10 : Formule chimique du diméthacrylate de 1,4 tétradécanediol

Les quantités de ce réticulant introduites sont telles que les densités de réticulation soient identiques à celles des RIPs présentés précédemment. Les propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 30/70 synthétisés avec ce nouveau réticulant du PMMA sont reportées figure IV- 11.



(B)

Figure IV-11 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 30/70 synthétisés avec le diméthacrylate de 1,14-tétradécanediol avec des densités de réticulation en équivalent EGDM de 3, 10, 20 et 30% Variations (A) du module de conservation et (B) de tanδ en fonction de la température. (Les flèches indiquent la quantité croissante de réticulant au sein du RIP)

Bien que les RIPs présentent toujours des spectres DMA caractéristiques de matériaux biphasiques, la nature du réticulant affecte énormément les courbes du module E' et de tanô. En effet, le module de conservation après la relaxation mécanique de la phase riche en PIB, atteint un plateau de hauteur et de pente plus importantes mais de longueur réduite par rapport
au cas où le réticulant EGDM est utilisé. Le matériau est donc plus rigide à densité de réticulation en PMMA équivalente et les affinités entre les phases PIB et PMMA sont améliorées.

Les courbes de tanô confirment ces observations : le pic de tanô associé à la relaxation mécanique de la phase riche en PMMA est décalé à environ 125°C lorsque le diméthacrylate de 1,14 tetradécanediol est utilisé comme réticulant (145°C pour le RIP avec la phase PMMA réticulée avec 3% d'EGDM). Ces pics présentent également un épaulement entre 65 et 100°C marquant la relaxation mécanique de domaines de PMMA plastifiés par du PIB. Toutefois l'augmentation de la teneur en diméthacrylate de 1,14 tétradécanediol n'engendre qu'une faible diminution de la hauteur du pic de tanô de la phase riche en PMMA. Cette phase n'est donc pas plus réticulée lors de l'augmentation de la teneur en réticulant du PMMA. Ainsi, le réticulant, avant plus d'affinité pour le PIB, réagit préférentiellement avec le PMMA localisé dans les domaines contenant du PIB. A la température ambiante, la valeur de tanô du RIP synthétisé avec le diméthacrylate de 1,14 tétradécanediol est plus faible que celle du RIP synthétisé avec des teneurs en EGDM équivalentes. Il a donc des propriétés d'amortissement moindres. La hauteur du pic de tanδ correspondant à la relaxation mécanique de la phase riche en PIB est également plus faible, les mouvements segmentaires des chaînes de PIB sont donc davantage gênés par la présence du PMMA, l'interaction entre les phases est donc bien accrue. Mais malheureusement, le RIP reste biphasique. L'utilisation d'un réticulant à longue chaîne aliphatique n'étant pas vraiment satisfaisante, une autre possibilité permettant l'amélioration de l'interpénétration des deux réseaux consiste à les greffer.

#### II-2-4 Le réseau greffé.

Le PIB dihydroxy téléchélique est réticulé par un pluriisocyanate aliphatique,. De la même manière que dans l'étude des RIPs PIB/PS, les réseaux des RIPs PIB/PMMA peuvent être greffés (cf. Chap.III § III-2-3). La moitié des fonctions isocyanate du réticulant du PIB, le Desmodur<sup>®</sup> N3300, est remplacée par les fonctions isocyanates d'une molécule bifonctionnelle : le méthacrylate de 2-isocyanatoéthyle. Le réseau PIB ainsi formé possède des fonctions méthacrylate pendantes pouvant réagir avec le MMA lors de la réaction de polymérisation/réticulation de ce réseau. Les nœuds chimiques dus au greffage des deux réseaux devraient diminuer le degré de la séparation de phases entre le PIB et le PMMA.

Lors de cette synthèse, des teneurs de 0,5% de PCDH et 3% d'EGDM en poids par rapport au MMA sont utilisées. Les quantités de Desmodur<sup>®</sup> N3300, de 2-isocyanatoéthyl

méthacrylate et de DBTDL sont telles que [NCO]/[OH]=1,5 et [DBTDL]/[OH] = 0,013. Les propriétés thermomécaniques du RIP PIB/PMMA 50/50 greffé ont été étudiées (figure IV-12).



Figure IV- 12 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 50/50 synthétisés avec et sans greffage des réseaux.

Le spectre DMA du RIP greffé indique toujours la présence de deux phases. L'addition de cet agent mixte de réticulation n'a donc pas permis d'éviter complètement la séparation de phases. Cependant, le greffage des réseaux a une influence sur les courbes de module E' et de tanô de la même manière que l'augmentation de la densité de réticulation du PMMA (cf. § III-2-2). Le module de conservation après relaxation mécanique de la phase riche en PIB est plus élevé, le plateau intermédiaire est moins long et diminue moins vite lors de la relaxation mécanique de la phase riche en PIMA. Le pic de tanô associé à cette relaxation mécanique, plus large, présente un épaulement vers 110°C. La hauteur du pic de tanô de la relaxation mécanique de la phase riche en PIB et les valeurs de tanô entre les relaxations mécaniques sont nettement plus faibles.

Ainsi le greffage rend le matériau moins amortissant, plus rigide et ne modifie pas la morphologie du matériau mais il améliore les interactions entre les phases PIB et PMMA. L'introduction de cet agent mixte de réticulation dans la formulation d'un RIP PIB/PMMA a donc un intérêt très limité.

#### **II-2-5-** Conclusion.

Dans l'étude des RIPs PIB/PS, les interactions entre les deux phases des RIPs sont mises en évidence par les pentes des plateaux intermédiaires comprises entre  $-5.10^{-3}$  et  $-1.10^{-3}$  °C<sup>-1</sup>. Les pentes des plateaux intermédiaires des RIPs PIB/PMMA sont égales à  $-7.10^{-3}$  °C<sup>-1</sup> et ce quelle que soit la proportion en PMMA. L'intensité des interactions est confirmée par le faible degré de ségrégation entre les phases (cf. § III-2-1). Puisque la nature des interactions entre les polymères n'est pas changée lorsque la composition du matériau varie, la surface de l'interface rapportée à la concentration en PMMA ne varie pas. Ainsi, l'augmentation du nombre de domaines de PMMA avec sa concentration dans le RIP doit être compensé par la coalescence de domaines par endroit.

L'étude des effets de la densité de réticulation du réseau PMMA sur les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés PIB/PMMA a montré que, pour les compositions majoritaires en PIB (proportion 70/30), le PMMA s'organise en domaines dispersés dans une phase continue de PIB puisque la densité de réticulation de la phase PMMA affecte peu le module de conservation des RIPs. Par contre, lorsque le PMMA devient majoritaire dans le matériau, la densité de réticulation a un effet beaucoup plus marqué sur les spectres DMA et le PMMA s'organiserait alors sous forme de domaines interconnectés.

Afin de confirmer ces hypothèses, les mesures expérimentales ont été comparées aux courbes calculées à partir de différents modèles mécaniques.

## II-3- Morphologie des RIPs.

#### II-3-1 Modélisation des résultats de thermomécanique des RIPs.

Les différents modèles utilisés (Kerner, Budiansky et Davies) ont été présentés plus en détail au chap1 § II-3-c et appliqués aux RIPs PIB/PS. Rappelons que le modèle de Kerner implique une phase dispersée dans une matrice, celui de Budiansky une phase dispersée dans une matrice avec inversion de phase aux compositions intermédiaires et celui de Davies la co-continuité des phases. Le calcul des modules théoriques des RIPs PIB/PMMA a donc été effectué selon chacun de ces modèles.

A 25°C, les coefficients de Poisson du PIB et du PMMA sont respectivement égaux à 0,5 [<sup>12</sup>] et 0,33 [<sup>21</sup>]. Les coefficients de Poisson des RIPs sont calculés à partir de la moyenne

pondérale de chacun des deux composants. Les modules de cisaillement expérimentaux des RIPs sont calculés à partir des valeurs de leur module de conservation E' et de l'angle de perte  $\delta$ .

Les modules de cisaillement calculés par l'intermédiaire de chacun des modèles et les valeurs expérimentales sont représentés en fonction de la proportion volumique de PMMA dans le RIP sur la figure IV-13.



*Figure IV- 13 : Module de cisaillement des RIPs PIB/PMMA en fonction de la proportion volumique en PMMA.* 

Les modules de cisaillement expérimentaux ne peuvent être corrélés directement à un seul modèle sur l'ensemble du graphe. Rappelons que les RIPs PIB/PS suivent ce même comportement (cf. chap. III §III-3-1). Pour les compositions supérieures à 50% en PMMA, les modules sont compris entre ceux d'une phase dispersée de PMMA dans une matrice PIB et ceux d'une co-continuité des phases. Aux proportions inférieures à 50% en PMMA, les valeurs des modules sont proches de celles des modules d'une phase dispersée de PMMA dans une matrice PIB. Ainsi le RIP PIB/PMMA 70/30 se comporte plutôt comme un élastomère (PIB) chargé de nodules de PMMA. L'augmentation de la proportion en PMMA provoque une augmentation progressive du nombre de nodules qui conduit à une interconnexion progressive des nodules dispersés sans pour autant atteindre la co-continuité des phases riches. En effet, une phase continue de PMMA sur l'ensemble du matériau conduirait à une rigidité beaucoup plus importante de celui-ci. Rappelons que les RIPs restent des matériaux souples sur l'ensemble des compositions.

L'hypothèse de la morphologie des RIPs PIB/PMMA en fonction de leur composition émise d'après les analyses thermomécaniques peut être utilement complétés par imagerie AFM.

### II-3-2- Imagerie AFM

Les surfaces de deux RIPs comportant différentes compositions de PMMA (40 et 70% en masse) ont été observées en imagerie AFM en mode 'tapping'. Le contraste de l'image dépend de la différence de rigidité entre le PIB et le PMMA, ainsi les phases riches en PMMA apparaissent claires et les phases riches en PIB foncées. A chaque image en phase (située à droite) est associée la topographie de l'échantillon (située à gauche) afin de s'assurer que la force avec laquelle la pointe frappe l'échantillon est suffisante pour l'observation d'une différence de phase et non de relief.

Les images AFM réalisées sur le RIP PIB/PMMA 60/40 sont présentées figure IV-14. Les « empreintes » visibles sur des domaines rigides, décelables sur l'image de topographie, sont causées par la force importante avec laquelle la pointe vient frapper l'échantillon. Cette force est nécessaire pour déceler les différentes phases mais elle engendre également de légères déformations de surface autour des zones dures. Le même phénomène a été observé avec le semi-RIP PIB/PS 40/60 (cf. Chap. III § IV-4).



(A)



(B) Figure IV-14 : Image AFM du RIP PIB/PMMA 60/40 – (A) 2μm sur 2μm (B) 500nm sur 500nm.

La phase PIB (en foncé) constitue bien, pour cette composition, la matrice continue de ce matériau. La phase claire, correspondant à la phase riche en PMMA, apparaît sous forme de nodules dispersés de géométries variées quelle que soit l'échelle d'observation. Ces nodules ont tendance à coalescer par endroits. Cette image, bien que ne représentant que la surface du matériau, est donc en accord avec la morphologie suggérée par les mesures thermomécaniques : le RIP est constitué de nodules de PMMA ayant tendance à s'interconnecter dans une matrice PIB.

Les images AFM réalisées sur le RIP PIB/PMMA 30/70 sont reportées figure IV-15.



(A)



(B) Figure IV-15 : Images AFM du RIP PIB/PMMA 30/70 – (A) 2µm sur 2µm (B) 500nm sur 500nm.

Le PIB, non majoritaire dans ce cas, constitue toujours la matrice. En effet, à cette composition la phase riche en PIB (foncée) est continue sur l'ensemble du matériau quelle que soit l'échelle d'observation. La phase riche en PMMA apparaît sous forme de domaines dispersés de géométries variées. Ces formes résultent de l'interconnexion quelque peu aléatoire des domaines de PMMA. Ce RIP présente donc, comme l'avaient prédit les mesures thermomécaniques, une phase continue PIB et des domaines interconnectés de PMMA.

Notons toutefois que ces analyses AFM montrent uniquement l'arrangement des phases en surface et non dans la masse du matériau. Ainsi, bien que des réarrangements des chaînes de polymères soient possibles en surface, ces observations confirment les hypothèses émises lors des analyses thermomécaniques. Notons toutefois que l'enchevêtrement des polymères et les nœuds de réticulation limitent sans doute les réarrangements de polymères au sein d'un RIP par rapport au réarrangement dans un mélange de polymères.

# **III-** Conclusion.

Nous avons réalisé des réseaux interpénétrés de polymères à base de polyisobutène et de polyméthacrylate de méthyle. Nous cherchions ainsi à combiner les propriétés du PIB et du PMMA dans le matériau final, c'est-à-dire à obtenir un matériau d'une transparence remarquable comme celle du PMMA mais dont la résistance à l'impact serait accrue grâce à la présence du PIB.

La synthèse de ces réseaux a été réalisée selon un processus *in situ* dans lequel tous les composants sont mélangés dans du toluène avant la formation indépendante des réseaux. Une meilleure interpénétration des deux réseaux est obtenue lorsque le réseau PIB est synthétisé

avant le réseau PMMA. La vitesse de formation du deuxième réseau doit être rapide pour réduire la démixtion causée par les incompatibilités entre le PIB et le PMMA.

Dans ces conditions de synthèse, la morphologie du matériau dépend de la proportion de chacun des composants. En effet, lorsque le PIB est majoritaire, celui forme une matrice continue dans laquelle des nodules de PMMA sont dispersés : le matériau final se présente donc comme un élastomère renforcé. Les propriétés mécaniques du PIB peuvent donc être renforcées indifféremment par du PS ou du PMMA. L'augmentation de la teneur en PMMA entraîne une interconnexion croissante des domaines riches en PMMA. Il en résulte une forte amélioration des propriétés mécaniques par rapport au réseau simple PIB tout en conservant de bonnes propriétés d'amortissement. L'interconnexion des domaines de PMMA augmente également avec la réticulation de ce dernier.

Toutefois, en aucun cas, un matériau dans lequel des nodules de PIB sont dispersés dans une phase continue PMMA n'a pu être obtenu. Notons qu'il n'a pas été possible de réaliser un semi-RIP PIB<sub>linéaire</sub>/PMMA<sub>réticulé</sub> qui nous aurait conduit à la structure souhaitée. En effet, l'incompatibilité entre le PIB et le PMMA est telle qu'une séparation de phase macroscopique est toujours observée au cours de la synthèse.

# Partie II : Réseaux Interpénétrés de polymères PIB/PCHMA

Les RIPs PIB/PMMA ont conduit à des matériaux transparents, comme le laissait espérer la faible différence d'indices de réfraction entre les deux polymères ( $n_{PIB} = 1,50$  et  $n_{PMMA} = 1.49$  à 20°C [<sup>22</sup>]). Ces matériaux présentent également des propriétés thermomécaniques modulables en fonction de la teneur de chacun des deux constituants et de leur taux de réticulation. Cependant, un solvant doit être utilisé lors des synthèses et la rigidité des matériaux diminue au-delà de 105°C, début de la relaxation mécanique du PMMA. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, le méthacrylate de méthyle a été remplacé par le méthacrylate de cyclohexyle (CHMA), plus hydrophobe  $[^{23}]$ . En effet, le polyméthacrylate de cyclohexyle (Tg=128°C [<sup>24</sup>]) a une température de transition vitreuse plus élevée que le PMMA et son indice de réfraction ( $n_{PCHMA} = 1,506$  [<sup>22</sup>]) est encore plus proche de celui du PIB. Ainsi, les matériaux résultant de la combinaison de ces deux polymères seront transparents quelle que soit la taille des domaines. Enfin, le méthacrylate de cyclohexyle est un solvant des précurseurs du réseau PIB, il servira donc de solvant réactif pour la synthèse des RIPs présentés ci-dessous. Le but de cette étude est toujours de renforcer la résistance à l'impact d'un thermoplastique (le PCHMA) en y introduisant des faibles quantités d'élastomère (le PIB).

## I- Synthèse des RIPs

Comme pour les RIPs à base de PIB présentés précédemment, le mode de synthèse *in situ* a donc été préféré au mode de synthèse *séquentielle* (en deux étapes). Si l'on se réfère aux chapitres III et IV partie I, un bon degré d'interpénétration devrait être obtenu en synthétisant tout d'abord un réseau PIB gonflé de monomère CHMA, ce dernier étant ensuite polymérisé et réticulé au sein du réseau PIB. Nous avons donc cherché la quantité d'amorceur à introduire pour obtenir des cinétiques de formation des réseaux similaires à celles mesurées dans les RIPs PIB/PMMA. Le réseau PIB est synthétisé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse des RIPs PIB/PS (et selon les conditions établies dans le Chap. IV §IV-1 : réticulant Desmodur<sup>®</sup> N3300 [NCO]/[OH] = 1,5 et catalyseur DBTDL [DBTDL]/[OH] =0,013). Comme le réseau PMMA, le réseau PCHMA est synthétisé avec un amorceur thermique se décomposant à basse température, le PCDH (1% en masse par rapport

au CHMA) et le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDM) comme réticulant (3% en masse par rapport au CHMA). La température est fixée à 40°C.



Figure IV-16 : Cinétique de formation des réseaux de RIPs PIB/PCHMA 20/80 (m/m) à 40°C. Groupements (×) méthacrylate et (•) hydroxyle. Quantité de PCDH : 1%.

Dans ces conditions, les cinétiques de formation des réseaux PIB et PCHMA étudiées sur un mélange PIB/PCHMA (20/80) montrent que le réseau PIB se forme en premier suivi, après 30 minutes, de la formation du réseau PCHMA. Cette période d'induction, bien que reproductible, doit être due à la présence de traces d'oxygène dans le mélange réactionnel visqueux qui inhibe la polymérisation radicalaire sur cette durée (comme dans le cas des RIPs PIB/PMMA). Après 1 heure à 40°C, le taux de conversion des groupements hydroxyle est de l'ordre de 70%. Il semble qu'au moment de la formation du réseau PCHMA une auto-accélération liée à l'effet Trommsdoff soit observée. En effet, la formation du réseau PCHMA est associée à une légère augmentation de la vitesse de conversion des groupements hydroxyle. Le réseau PCHMA atteint un taux de conversion identique à celui du réseau PIB de 90% après 2 heures à 40°C et 99% après 6 heures à 40°C et 2 heures à 80°C.

L'ensemble des semi-RIPs et RIPs décrits par la suite sera donc synthétisé dans ces conditions. Le traitement thermique est fixé à 6 heures à 40°C puis 1 heure de post-cuisson à 80°C. Ces matériaux sont maintenant caractérisés par diverses techniques.

## **II-** Caractérisations des RIPs.

## **II-1- Extractibles**

Afin de vérifier la qualité de la réticulation des différents RIPs, ces derniers sont extraits au Soxhlet pendant au moins 72 heures avec du dichlorométhane. Les taux d'extractibles des RIPs dont la composition en PCHMA varie de 40 à 80% en masse par pas de 10% sont toujours inférieurs à 2%. Les produits extraits sont principalement des chaînes de PIB. Ces résultats sont en accord avec les études cinétiques et montrent que la réticulation des deux réseaux est bien correcte.

Les indices de réfraction à 25°C du PIB et du PCHMA sont respectivement de 1,505 et 1,506, donc très proches [<sup>25</sup>]. Ainsi, quel que soit leur degré d'interpénétration, les RIPs PIB/PCHMA sont transparents. Mais cette transparence ne peut être considérée comme le gage d'une bonne interpénétration. La meilleure technique pour évaluer l'interpénétration des réseaux reste, dans ce cas, l'analyse de leurs propriétés thermomécaniques.

## II-2- Propriétés thermomécaniques des RIPs

Comme dans les exemples précédents, les effets de la composition des RIPs et du taux de réticulation du réseau PCHMA sur les propriétés thermomécaniques du matériau final ont été étudiés.

#### II-2-1-Influence de la proportion en poly (méthacrylate de cyclohexyle).

Les RIPs comportant différentes proportions en PCHMA variant de 40 à 80% en masse, par pas de 10% sont préparés. Le module de conservation E' et tan  $\delta$  sont mesurés en fonction de la température (Figure IV- 17). Les courbes des réseaux simples PIB et PCHMA sont reportées à titre de comparaison et les modules sont normés à -100°C. La proportion en diméthacrylate d'éthylèneglycol (EGDM), réticulant du réseau PCHMA, est fixée dans cette étude à 3% en masse par rapport au monomère CHMA.



Figure IV- 17: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PCHMA pour différentes proportions en PCHMA.

*Variations (A) du module de conservation et (B) de tan* $\delta$  *en fonction de la température.* 

Les analyses thermomécaniques montrent que les RIPs présentent une morphologie complexe constituée dans certains cas de plus de deux phases mises en évidence par les différentes relaxations mécaniques.

Tous les échantillons présentent un état vitreux aux températures inférieures à -70°C, température marquant le début de la relaxation mécanique de la phase riche en PIB. De -70 à 100°C, les matériaux deviennent plus souples et les modules de conservation diminuent avec la température. Les plateaux intermédiaires s'étendent sur une gamme de température d'autant

plus large que la teneur en PCHMA est importante. Ainsi pour les RIPs contenant 70 et 80% de PCHMA, le plateau s'étend de -45 à 115°C. La pente du plateau change à environ 60°C ce qui peut correspondre à une relaxation mécanique d'une nouvelle phase caractéristique de l'interpénétration des réseaux.

Tous les plateaux intermédiaires présentent une pente de plus en plus forte lorsque la teneur en PCHMA diminue [<sup>16</sup>]. Le réseau PCHMA est donc en forte interaction avec le réseau PIB. Enfin, au-delà de 150°C, tous les modules de conservation augmentent avec la proportion en PCHMA. Quelle que soit la proportion de PCHMA, le matériau ne flue pas et présente un module stable jusqu'à 200°C.

Les RIPs PIB/PCHMA présentent des pics de tanô aux températures comprises entre la relaxation mécanique du PIB (tanô maximum à -30°C) et celle du PCHMA (tanô maximum à 134°C) qui sont également caractéristiques de l'existence d'interactions fortes entre les différents polymères constituant les RIPs.

Le maximum de tan $\delta$  associé à la relaxation mécanique de la phase majoritairement composée de PIB est fortement affecté par la présence du PCHMA. Ce pic n'est plus présent. Seul l'épaulement à -50°C correspondant aux mouvements locaux des segments de la chaîne de PIB [<sup>19,20</sup>] est observable. L'environnement proche des chaînes de PIB, créé par l'interpénétration des réseaux, contraint donc fortement leurs mouvements.

Lorsque la proportion en PCHMA est supérieure à 70%, le maximum de tanô associé à la relaxation mécanique de la phase majoritairement composée de PCHMA est détecté à 134°C et accompagné d'un pic large de faible amplitude à 80°C. Ce dernier pic est caractéristique de domaines de PIB et de PCHMA interpénétrés. Aux teneurs inférieures en PCHMA, le pic de tanô caractéristique de la phase PCHMA disparaît en faveur d'un autre pic dont le maximum se situe à une température inférieure. Pour la composition 40/60, ce pic s'étend de 0°C à 200°C avec une amplitude maximum de 0,46 à T = 110°C. La largeur de ce pic traduit l'existence de domaines interpénétrés de PIB et de PCHMA, a une relaxation mécanique comprise entre 0 et 200°C. Pour les proportion PIB/PCHMA, a une relaxation mécanique comprise entre 0 et 200°C. Pour les proportions PIB/PCHMA 50/50 et 60/40, la hauteur de ce pic caractéristique de l'interpénétration ne varie pas, mais il se décale successivement vers les basses températures (90°C puis 80°C). La proportion de PIB est donc croissante au sein de ces domaines interpénétrés, ce qui est en accord avec la composition initiale.

Pour comparer les propriétés thermomécaniques de ces matériaux à température ambiante, les valeurs des modules de conservation et de tan  $\delta$  à 25°C sont reportées Figure IV-18.



Figure IV- 18: Module de conservation (plein) et tanδ (vide) mesurés à 25°C sur des RIPs PIB/PCHMA (●) et en PIB/PMMA (■) en fonction de la proportion massique en polymère méthacrylique.

Le module de conservation croît de 120 à 2270 MPa lorsque la proportion en PCHMA varie de 40% à 100%. La rigidité du matériau augmente donc avec cette proportion. Simultanément, la valeur de tan  $\delta$  décroît linéairement de 0,245 à 0,028 lorsque la proportion en PCHMA varie de 40 à 100%. Plus la teneur en PIB est grande, plus le matériau est amortissant, ce qui est en accord avec son comportement macroscopique. A 25°C, l'amortissement du matériau est assuré par des domaines interpénétrés de PIB et de PCHMA passant de l'état vitreux à l'état amorphe. L'introduction de PIB dans un réseau PCHMA augmente son amortissement et elle est accompagnée d'une diminution de sa rigidité.

A titre de comparaison, les modules de conservation et tan $\delta$  des RIPs PIB/PMMA à 25°C ont été reportés sur la figure IV- 18. Leurs valeurs sont très proches de celles des RIPs PIB/PCHMA pour une faible teneur en polymère méthacrylique ( $\leq 40\%$ ), mais lorsque celleci augmente, les modules de conservation des RIP PIB/PMMA sont inférieurs et les valeurs de tan $\delta$  sont supérieures à celles des RIPs PIB/PCHMA. Les RIPs PIB/PCHMA deviennent plus rigides et moins amortissants que les RIPs PIB/PMMA pour une même composition, ce qui va dans le sens recherché.

#### II-2-2 Influence de la densité de réticulation du PCHMA.

L'augmentation de la densité de réticulation d'un des réseaux peut modifier l'interpénétration des polymères [<sup>6,2</sup>]. C'est pourquoi l'effet de la densité de réticulation de la phase PCHMA sur les propriétés thermomécaniques du matériau final a été étudié.

Le module de conservation E' et tangente  $\delta$  des réseaux interpénétrés PIB/PCHMA 50/50 dont la teneur en EGDM varie de 0% à 30% en poids par rapport au CHMA sont reportés sur la figure IV-19 en fonction de la température. Le mode de synthèse des réseaux reste inchangé.



**(B)** 

Figure IV-19 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PCHMA 50/50 synthétisés avec différentes proportions massiques en EGDM(m/m(CHMA)) (3, 10, 20 et 30%) Variations (A) du module de conservation et (B) de tanδ en fonction de la température.

Les deux relaxations mécaniques, correspondant à la phase riche en PIB et à la phase interpénétrée, sont toujours observées lorsque le taux de réticulation du PCHMA varie de 3 à 30%. La relaxation mécanique de la phase riche en PIB conduit à une diminution des modules de conservation à partir de -70°C qui est très peu affectée par la teneur en EGDM. La deuxième diminution modérée du module entre 50 et 100°C correspond à la relaxation mécanique de la phase interpénétrée. La température de cette relaxation mécanique augmente avec la teneur en EGDM. A plus haute température, les modules atteignent des plateaux de hauteur croissante avec la densité de réticulation. Ainsi, l'augmentation de la densité de réticulation du PCHMA rigidifie uniquement la phase riche en PCHMA : la phase interpénétrée.

L'influence de la densité de réticulation du PCHMA est également visible sur les courbes de tanô. Seul le pic à -50°C associé aux mouvements locaux de segments des chaînes PIB [<sup>19,20</sup>] apparaît peu influencé par la teneur en EGDM. Par contre, la relaxation mécanique de la phase interpénétrée présente un pic très large et de forte amplitude quelle que soit la proportion d'EGDM. L'augmentation de la densité de réticulation entraîne une diminution de la hauteur et un élargissement du pic de tanô mais également un décalage de celui-ci vers des températures plus élevées. La phase interpénétrée est davantage réticulée lorsque la quantité d'EGDM augmente, requérrant ainsi plus d'énergie pour provoquer les mouvements segmentaires des chaînes.

Ainsi, l'augmentation de la densité de réticulation du PCHMA ne modifie pas significativement l'interpénétration des réseaux mais augmente le taux de réticulation de la phase interpénétrée contenant pratiquement la totalité du PCHMA introduit dans le RIP, indépendamment de la teneur en EGDM puisqu'aucun pic caractéristique d'une phase riche en PCHMA n'est détecté.

#### II-2-3- Influence d'autres paramètres

Comme pour les RIPs PIB/PMMA, le diméthacrylate de 1,4 tétradécanediol a été utilisé comme réticulant. Les analyses thermomécaniques de ces échantillons ont montré que la transition de la phase interpénétrée s'étend sur un domaine de températures beaucoup moins large avec ce nouveau réticulant donc la composition chimique de cette phase interpénétrée est plus homogène qu'avec l'EGDM. Ceci a pour conséquence une augmentation de l'amortissement du matériau mais sur une gamme moins large de températures.

Nous avons vu dans la partie précédente qu'il était possible de greffer les réseaux PIB et PMMA en introduisant du 2-isocyanatoéthyl méthacrylate dans le milieu réactionnel. Cette même expérience a été réalisée sur les RIPs PIB / PCHMA. Le greffage des réseaux agit de la même manière que le diméthacrylate de 1,4 tétradécanediol sur la composition de la phase interpénétrée : la composition des domaines interpénétrés de PIB et de PCHMA est plus homogène.

#### **II-2-5-** Conclusion.

Ces analyses thermomécaniques ont montré qu'une interpénétration maximale dans les conditions étudiées des réseaux est obtenue pour les compositions intermédiaires. Ces interactions entre les phases sont mises en évidence par la présence d'un pic de tanô large aux températures intermédiaires correspondant à des domaines dans lesquels les réseaux sont bien interpénétrés. De plus, le pic de tanô correspondant à la phase riche en PCHMA a disparu. Les effets de la densité de réticulation du réseau PCHMA sur les propriétés thermomécaniques des réseaux interpénétrés PIB/PCHMA sont principalement observables au niveau de cette phase interpénétrée. Le réticulant, diméthacrylate de 1,4 tétradécanediol, ou le greffage des réseaux constituant le RIP conduit à une composition plus homogène de la phase interpénétrée.

Les mesures thermomécaniques renseignent avant tout sur la qualité de l'interpénétration des réseaux au sein du RIP. La séparation de phases constatée pour les RIPs PIB/PS et PIB/PMMA, est presque complètement évitée dans les RIPs PIB/PCHMA. Selon la composition du RIP, bien que des phases riches en l'un des deux réseaux soient toujours présentes, une phase interpénétrée des domaines locaux enrichis en un des polymères apparaît.

Lors de la synthèse des RIPs PIB/PS et PIB/PCHMA, le styrène et le méthacrylate de cyclohexyle servent respectivement de solvant réactif. Le PIB fonctionnalisé précurseur des réseaux PIB a donc une bonne affinité envers ces deux monomères. Cependant, cette affinité évolue avec l'augmentation des masses lors de la polymérisation/réticulation des deux réseaux. Ainsi, les analyses thermomécaniques des RIPs PIB/PS ont montré que la séparation de phases ne pourrait être complètement évitée lors de la synthèse.

Dans le cas des mélanges mécaniques de polymères, la miscibilité est gouvernée par l'enthalpie libre de mélange (cf. Chap. I § I-1). La variation d'entropie est très faible en raison

des fortes masses des polymères. Le terme enthalpique dépend quant à lui de la différence entre les paramètres de solubilité des polymères. Frisch et al. ont constaté qu'il était plus facile d'obtenir des RIPs présentant une phase interpénétrée lorsque les polymères utilisés ont des paramètres de solubilité proches [<sup>26,27</sup>]. Les paramètres de solubilité du PIB, du PS, du PMMA et du PCHMA sont respectivement de 18.50, 18.19, 19.65 et 18.70 MPa<sup>1/2</sup> à 25°C [<sup>13</sup>]. Selon ces valeurs, la compatibilité entre les polymères est croissante pour les mélanges PIB/PMMA, PIB/PS et PIB/PCHMA, ce qui est en accord avec les résultats obtenus.

Toutefois, les valeurs des paramètres de solubilité dépendent fortement de la méthode de mesure [<sup>12</sup>]. De plus, dans le cas de RIPs, la réticulation intervient et perturbe la séparation de phases des polymères, qui est un phénomène thermodynamique. La formation des RIPs fige le système.

Les modules expérimentaux sont maintenant comparés aux courbes calculées à partir de différents modèles mécaniques afin d'appréhender la répartition des polymères dans le matériau.

### **II-3** Morphologie des RIPs

#### II-3-1- Modélisation des résultats de thermomécanique

Les différents modèles utilisés ont été présentés plus en détail au chapitre I § II-3-c. Les propriétés mesurées expérimentalement sont comparées aux les propriétés viscoélastiques calculées à partir de ces modèles afin d'estimer l'arrangement des phases entre elles.

A T= 25°C, les coefficients de Poisson du PIB et du PCHMA sont respectivement égaux à 0,5 [<sup>12</sup>] et 0,33. Les coefficients de Poisson et les modules de cisaillement expérimentaux des RIPs sont déterminés pour chaque proportion des composants comme précédemment (cf. partie I § II-3-1).

Les modules de cisaillement calculés avec chacun des modèles ainsi que les valeurs expérimentales sont représentés en fonction de la proportion volumique de PCHMA dans le RIP sur la figure IV- 20.



Figure IV- 20 : Module de cisaillement des RIPs PIB/PCHMA en fonction de la proportion volumique en PCHMA. (•) points expérimentaux

Les analyses thermomécaniques, et notamment les courbes de tanô, ont montré que le matériau présente deux phases : une phase interpénétrée contenant le PCHMA et une phase riche en PIB. Les modules expérimentaux sont décrits par le modèle de co-continuité des phases de Davies sur toute la gamme de composition étudiée. Chacune des phases est donc continue sur l'ensemble du matériau ce qui correspond à une « dual phase continuity » [<sup>28</sup>]. La continuité de la phase interpénétrée sur l'ensemble du matériau impose à ce dernier une certaine rigidité telle qu'on l'observerait, par exemple, si l'on parvenait à élaborer un matériau contenant une phase continue de PCHMA. La phase interpénétrée, par définition, se compose de réseaux PIB et PCHMA co-continus. Ainsi, les analyses DMA et la description de la variation des modules de conservation par le modèle de Davies conduisent à une description précise de la morphologie de ces RIPs.

La comparaison de nos mesures aux modules calculés suggère que la phase riche en PIB et la phase interpénétrée PIB/PCHMA forment deux phases co-continues sur l'ensemble du matériau. Cependant, ces modèles ayant été établis pour des mélanges de polymères, il est délicat de conclure quant à la morphologie de RIPs.

#### II-3-2- Imagerie AFM

Les surfaces de deux RIPs à différentes proportions en PCHMA ont été observées par AFM en mode 'tapping'. Le contraste de l'image dépend de la différence de rigidité entre le

PIB et le PCHMA, ainsi les phases riches en PCHMA apparaissent en clair et les phases riches en PIB en foncé.

Les images AFM réalisées sur le RIP PIB/PCHMA 60/40, 40/60 et 20/80 sont montrées figure IV- 21.



(C)

Figure IV- 21 : Images AFM des RIPs PIB/PCHMA 60/40 (A), 40/60 (B) et 20/80 (C).

Les propriétés thermomécaniques supposent l'existence de deux phases dans ce matériau ; une phase riche en PIB et une phase interpénétrée PIB-PCHMA. Les modèles sur les modules de cisaillement suggèrent une co-continuité des réseaux. Les images de phase AFM de surface de ce même RIP montrent bien deux 'phases' co-continues et ce quelles que soient l'échelle d'observation et la composition : une phase plus molle apparaissant en foncé et une phase plus dure en clair.

Les analyses AFM des échantillons confirment donc bien les modèles et donc la cocontinuité des phases PIB et PCHMA dans les RIPs et ce sur une large gamme de compositions.

Le PIB et le PCHMA sont des polymères relativement compatibles. Nous nous sommes donc demandés si, les paramètres thermodynamiques étant favorables, il était nécessaire de réticuler la phase PCHMA pour obtenir une phase interpénétrée. Par ailleurs, le mode de synthèse a une forte influence sur les propriétés thermomécaniques des RIPs, en estil de même pour les réseaux semi-interpénétrés ? Pour répondre à ces questions, des semi-RIPs PIB réticulé/PCHMA linéaire ont été synthétisés et caractérisés.

## **III- Semi-RIPs PIB réticulé/PCHMA linéaire**

Les semi-RIPs diffèrent des RIPs par le fait que l'un des deux partenaires n'est pas réticulé. Selon un mode de synthèse identique à celui des RIPs PIB/PCHMA, les semi-RIPs contenant des chaînes de PCHMA non réticulées ont été synthétisés en différentes proportions. Seul l'EGDM, réticulant du PCHMA, n'est pas introduit dans le mélange réactionnel.

Les indices de réfraction à 25°C du PIB et du PCHMA sont respectivement de 1,505 et de 1,506 [<sup>25</sup>] et donc très proches. Ainsi, quelle que soit la taille des domaines, les semi-RIPs PIB/PCHMA sont transparents.

### **III-1- Extractibles.**

A la différence des RIPs, le PCHMA, soluble dans  $CH_2Cl_2$ , n'est pas réticulé et peut donc être extrait du matériau. Les semi-RIPs de différentes compositions sont extraits au soxhlet avec du  $CH_2Cl_2$  à reflux pendant 72 heures. Les taux d'extractibles mesurés sont reportés dans le Tableau IV-1.

Composition des semi-RIPs	Taux d'extractibles (%)	
PIB/PCHMA	théoriques	expérimentaux
70/30	30	5
60/40	40	2
50/50	50	0
40/60	60	15
30/70	70	7
20/80	80	11

Tableau IV-1 : Taux d'extractibles des semi-RIPs PIB/PCHMA.

Les taux des extractibles mesurés sont très faibles par rapport à la fraction non réticulée présente dans chacun des semi-RIPs puisqu'ils s'élèvent au mieux au quart du taux théorique. Ces extractibles se composent principalement de PCHMA. Ces faibles taux d'extractibles peuvent être expliqués par la forte affinité entre les deux polymères. En effet, sans être totalement miscibles, le PIB et le PCHMA ont des paramètres de solubilité relativement proches ( $\delta_{PIB} = 18,50MPa^{1/2}$  et  $\delta_{PCHMA} = 18,70MPa^{1/2}$ ), l'enthalpie de mélange est faible et la miscibilité est alors thermodynamiquement favorisée. Cette explication est confortée par les résultats obtenus sur les semi-RIPs PIB/PS et PIB/PMMA qui montrent que pour une même composition les taux d'extractibles sont plus élevés (Tableau IV-2).

Semi-RIP (20/80)	Taux d'extractibles (%)	Différence entre les	
		paramètres de solubilité	
		$(MPa^{1/2})$ [ <sup>13</sup> ]	
PIB/PMMA	60	1,15	
PIB/PS	26	0,31	
PIB/PCHMA	11	0,20	

 Tableau IV- 2 : Taux d'extractibles et différence entre les paramètres de solubilité pour les différents semi-RIPs.

Ainsi, les taux d'extractibles dans les semi-RIPs sont d'autant plus élevés que la différence entre les paramètres de solubilité des deux polymères le composant est importante. Les faibles taux d'extractibles mesurés sur les semi-RIPs PIB/PCHMA peuvent donc s'expliquer par la forte affinité entre les polymères.

## III-2-Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs.

Les propriétés thermomécaniques d'une série de semi-RIPs comportant 30 à 80% de PCHMA en masse et synthétisés *in situ* séquentiellement ont été étudiées. Le module de conservation E' et tanδ sont mesurés en fonction de la température. Quelle que soit la proportion de PCHMA, ils présentent une phase interpénétrée PIB/PCHMA dans laquelle le PIB est sous forme de réseau et le PCHMA est linéaire. Les valeurs de tanδ du semi-RIP et du RIP PIB/PCHMA 40/60 en proportion massique sont reportées figure IV-22 en fonction de la température.



Figure IV- 22:  $Tan\delta = f(T)$  du semi-RIP et du RIP PIB/PCHMA 40/60

La présence de la relaxation mécanique à 80°C indique que les interactions entre les polymères constituant les semi-RIPs sont très fortes et que la démixtion entre le PIB et le PCHMA est limitée. Aux températures supérieures à la relaxation mécanique du PCHMA, une légère augmentation de tanô montre que le semi-RIP flue bien que ce fluage soit très limité et ne conduise pas à la rupture du matériau.

Tous les semi-RIPs présentent un pic caractéristique d'une phase interpénétrée. Or, le PCHMA n'est pas réticulé. La formation de nœuds de réticulation ne semble donc pas nécessaire pour éviter la séparation de phases. Toutefois, la formation du réseau PIB et du polymère PCHMA à 40°C, c'est-à-dire au dessous de sa température de transition vitreuse conduisent à une forte augmentation de la viscosité du milieu réactionnel. Ainsi la compatibilité des polymères et l'accroissement rapide de la viscosité au cours de la

synthèse semblent suffisants pour éviter cette séparation. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une phase interpénétrée est observée dans un semi-RIP.

Nous avons constaté que le mode de synthèse influençait la morphologie finale des RIPs (c.f. Chap. III). Rappelons que dans le cas des semi-RIPs PIB/PS élaborés selon le mode de synthèse *in situ* séquentielle, seule la moitié de la fraction non réticulée est extraite du matériau. Par contre, lorsque la séparation de phases est plus importante (synthèse *in situ* simultanée des réseaux) les taux d'extractibles correspondent aux valeurs attendues (Chap. III § III-1). Le choix du mode de synthèse doit également être important lors de la formation de semi-RIPs. C'est pourquoi, nous avons synthétisé un semi-RIP PIB<sub>réticulé</sub>/PCHMA<sub>linéaire</sub> séquentiellement.

## III-3- Influence du mode de synthèse.

Dans les RIPs, la séparation de phases est limitée par la formation de nœuds de réticulation et si les vitesses de formation des réseaux sont rapides devant celle de la séparation de phases, une bonne interpénétration peut être obtenue. Cependant, dans le cas de semi-RIPs, l'absence de réticulation de l'un des deux polymères est défavorable à cet état obtenu en figeant le système. Le polymère linéaire ne présentant que des enchevêtrements de nature physique a plutôt tendance à se concentrer sous forme de domaines.

L'enchevêtrement des polymères au sein des semi-RIPs peut donc être modifié par le mode de synthèse de ces matériaux. Lors de la synthèse des semi-RIPs décrites précédemment, les chaînes de PCHMA sont polymérisées dans le réseau PIB et non en solution ou en masse. Nous avons tenté de synthétiser un semi-RIP dans lequel le PCHMA est préalablement et séparément synthétisé en masse avec 1% de PCDH (SEC, Mn= 156000 g.mol<sup>-1</sup>, Ip=7,4). Le polymère obtenu et les précurseurs du réseau PIB en proportions massiques PIB/PCHMA 40/60 sont ensuite solubilisés dans du CHMA (7mL pour 1g de polymère) et une solution homogène est obtenue. Le mélange subit ensuite le même traitement thermique que les autres semi-RIPs (40°C pendant 6h et 80°C pendant 1h). Le solvant (CHMA) est ensuite évaporé. Un matériau rigide et cassant est obtenu. Les taux d'extractibles sur cet échantillon sont de 92% au lieu de 60% attendu. Le PIB n'est donc que très peu réticulé (environ 20% de la masse de PIB introduite). Ainsi, le matériau obtenu est un mélange de polymère plutôt que le semi-RIP attendu. Nous ne pouvons donc pas à partir de

cette expérience conclure sur l'influence du mode de synthèse sur l'existence ou non de la phase interpénétrée dans le semi-RIP. Toutefois, cette dernière synthèse confirme des résultats précédents : la réticulation du PIB est fortement affectée par la présence dans le milieu réactionnel d'un polymère thermoplastique. Nous avions, en effet, constaté que la réticulation du PIB n'est que partielle lorsque celle-ci est réalisée après la formation du réseau polystyrène (Chapitre III § II-3-c) ou polyméthacrylate de méthyle (Partie I-§I-2).Ici, la formation du réseau PIB est presque inhibée..

L'étude des semi-RIPs PIB/PCHMA a permis de montrer que lorsque les polymères constituant les deux réseaux ont des paramètres de solubilité proches, il n'est pas indispensable de réticuler le polymère thermoplastique pour obtenir une phase interpénétrée. C'est la première fois, à notre connaissance qu'une phase interpénétrée a été observée dans un semi-RIP.

Les phases interpénétrées dans le RIP et le semi-RIP de même composition ne sont pas identiques puisque les températures de transition T $\alpha$  ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, les applications industrielles des semi-RIPs restent limitées par rapport à celles des RIPs. En effet, contrairement au RIP, le semi-RIP flue. De plus, du fait de l'absence de réticulation du PCHMA, le matériau final ne doit pas présenter une bonne stabilité dimensionnelle dans le temps. En effet, le processus thermodynamique de séparation de phases entre les polymères, bien que lent, peut toujours avoir lieu.

# **IV- RIP PIB/Poly (méthacrylate de cyclohexyle-cométhacrylate de méthyle).**

Le PCHMA est un dérivé méthacrylique présentant des propriétés proches de celles du PMMA. De plus, son monomère, le méthacrylate de cyclohexyle, est un solvant du polymère PIB.

Les RIPs PIB/PMMA et PIB/PCHMA sont transparents. Les modules de conservation des RIPs PIB/PMMA restent stables jusqu'à 100°C mais les valeurs de tanô, traduisant l'amortissement des matériaux, sont faibles à température ambiante. Par contre, les modules de conservation des RIPs PIB/PCHMA diminuent avec la température et les valeurs de tanô sont élevées à la température ambiante. Or les caractéristiques idéales d'un matériau résistant

à l'impact sont de conserver de bonnes propriétés mécaniques à température élevée (rigidité constante) et d'avoir de très bonnes propriétés d'amortissement. Il serait donc intéressant de combiner les propriétés des deux RIPs PIB / PMMA et PIB/PCHMA au sein d'un même matériau : les RIP PIB/P(CHMA-co-MMA) peuvent posséder ces propriétés. C'est pourquoi ces RIPs, avec différentes proportions de chaque partenaire, ont été synthétisés. Les conditions utilisées sont les mêmes que précédemment : la teneur en PCDH est de 1% en poids par rapport aux monomères méthacryliques, les quantités de Desmodur<sup>®</sup> N3300 et de DBTDL sont telles que [NCO]/[OH] = 1,5 et [DBTDL]/[OH] = 0,013 et la quantité d'EGDM est fixée à 3% en masse par rapport aux monomères méthacryliques. Le CHMA est le solvant du mélange. La température est fixée à 40°C pendant 6 heures et 80°C pendant 1 heure.

Les propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-co-MMA) 48/14-38 sont reportées dans la figure IV- 23.



Figure IV-23 : Propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-MMA)48/38-14.

Ce RIP est constitué de trois phases ; une phase riche en PIB, une phase interpénétrée et une phase riche en P(CHMA-MMA) caractérisées respectivement par des pics de tanô à - 30°C, 100°C et 150°C. Le CHMA, plus compatible avec le PIB, favorise une interpénétration partielle des deux réseaux. Le RIP présente de bonnes propriétés d'amortissement à la température ambiante mais son module de conservation décroît fortement avec la température.

Ainsi cette combinaison de PIB et de monomères méthacryliques a conduit à un matériau amortissant dont la rigidité décroît avec la température. Afin de synthétiser un

matériau qui conserve un module élevé, la teneur en PIB dans le RIP a été réduite. Les propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-co-MMA) 10/30-60 sont reportées figure IV-24.



Figure IV-24 : Propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-MMA)10/30-60.

Les propriétés thermomécaniques du réseau simple PMMA (EGDM 3% m/m du MMA) sont reportées à titre de comparaison. Ce RIP présente, comme précédemment, trois phases ; une phase riche en PIB, une phase interpénétrée et une phase riche en P(CHMA-MMA) caractérisées respectivement par des pics de tanô à -50°C, 40°C et 130°C. Selon les teneurs relatives en PIB et CHMA, le pic de la relaxation mécanique de la phase interpénétrée est plus ou moins intense, large et décalé vers les basses températures. Grâce à cette phase interpénétrée, l'amortissement du matériau à 25°C est doublé par rapport à celui du PMMA. Le module de conservation du RIP reste élevé et proche de celui du PMMA. Le matériau ne devient souple qu'après la relaxation mécanique de la phase riche en PMMA.

Ainsi en variant la composition de ce RIP il est possible de moduler ses propriétés et d'obtenir les caractéristiques idéales d'un matériau résistant à l'impact : il est transparent, conserve ses propriétés mécaniques à température élevée (rigidité constante jusqu'à 100°C) et a de très bonnes propriétés d'amortissement à la température ambiante. De plus, pour une éventuelle application industrielle, il faut souligner qu'aucun solvant n'est utilisé puisque le CHMA réagit et entre dans la composition du matériau, tel un « solvant réactif ».

## **V-** Conclusion

L'étude des RIPs PIB/PMMA n'a pas conduit au résultat souhaité, c'est-à-dire à la conception d'un matériau transparent résistant aux chocs. En effet, dans les conditions expérimentales utilisées, nous n'avons pas réussi à combiner une matrice PMMA dans laquelle les nodules de PIB auraient été dispersés. C'est pourquoi, le PMMA a ensuite été remplacé par un autre dérivé méthacrylique : le PCHMA. Ce polymère s'est imposé comme partenaire du PIB en raison de sa température de transition vitreuse légèrement supérieure à celle du PMMA et de son indice de réfraction très proche de celui du PIB, ce qui permet l'obtention d'un matériau transparent indépendamment de la taille des domaines. Un autre avantage non négligeable du PCHMA est que le monomère CHMA est un solvant du PIB. Ainsi, des RIPs PIB/PCHMA avec une teneur en PCHMA aussi faible que 40% ont été synthétisés (pour les teneurs inférieures, la viscosité des mélanges de précurseurs est trop élevée et le mélange initial n'est pas homogène). Les matériaux obtenus sont, quelle que soit la proportion PIB/PCHMA, transparents, souples et très peu élastiques. Les analyses DMA ont montré l'existence d'une relaxation mécanique à des températures intermédiaires à celles des deux homopolymères caractérisant un degré d'interpénétration élevé entre les polymères au sein de la phase interpénétrée. Les modules de conservation sont corrélés par le modèle de co-continuité des phases de Davies, ce qui conforte la présence des deux phases continues sur l'ensemble du matériau : la phase PIB et la phase interpénétrée. Les images de phases en AFM montrent une répartition co-continue de phase dure (PIB/PCHMA) et de phase molle (riche en PIB) sur l'ensemble du matériau quelle que soit la proportion PIB/PCHMA. Ainsi les réseaux se répartissent de façon inhomogène au sein de la phase interpénétrée dans des domaines plus ou moins riches en chacun des composants. Cette large gamme de composition de la phase interpénétrée se traduit par un large pic de tan $\delta$  en DMA.

Ces RIPs présentent une relaxation mécanique juste au dessus de la température ambiante et sont donc très amortissants bien qu'une diminution de rigidité du matériau associée à cette transition soit observée.

Les semi-RIPs constitués d'un réseau PIB et de PCHMA linéaire de différentes compositions ont également été synthétisés. Ces matériaux sont transparents, souples et très peu élastiques. Les analyses thermomécaniques ont montré l'existence d'une phase interpénétrée, inhabituelle pour des semi-RIPs qui n'est observée que si le PCHMA est synthétisé *in situ*. En effet, le réseau PIB premier réseau formé, est compatible avec le CHMA. La séparation de phases, si elle avait lieu, se ferait lors de la polymérisation du

CHMA qui a lieu à 40°C, température très inférieure à la transition vitreuse du polymère. Au cours de sa formation, le CHMA compatibilise le système. Parallèlement, la viscosité du milieu augmente très rapidement, empêchant la séparation de phases.

Enfin le PCHMA et le PMMA ont été copolymérisés pour former le réseau partenaire du PIB. Les propriétés thermomécaniques des matériaux résultants sont modulables selon la proportion de chacun des constituants. En modulant la composition du RIP, il est possible d'obtenir un matériau transparent, conservant ses propriétés mécaniques à des températures élevées et possédant de bonne propriétés d'amortissement à la température ambiante, c'est-àdire un matériau résistant aux chocs, et cela sans que l'adjonction de solvant soit nécessaire.

Ces RIPs PIB/polyméthacrylates sont inclus dans le brevet [<sup>29</sup>] de BASF sur les RIPs PIB/PS. Ils Leur principale application sera leur utilisation comme matériaux transparents résistant aux chocs.

# **VI-** Références

- <sup>1</sup> D.M. Jia, C.J. You, B. Wu, M.Z. Wang, Int. Polym. Processing, 4, p.205, (1988).
- <sup>2</sup> S.H. Wang, S.Zawadzki, L. Akcelrud, J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys., 38, 2861-2872, (2000).
- <sup>3</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Adv. Interpenetrating Polym. Networks*, D.Klempner,K.C. Frisch, **4**, 321-56, (1994).
- <sup>4</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Polymer*, **33**, 866-71, (1992).
- <sup>5</sup> X. W. He, J. M. Widmaier, J. E.Herz, G. C.Meyer, *Polymer*, **30**, 364-68, (1989).
- <sup>6</sup> P. Zhou, H.L. Frisch, L.Rogovina, L. Makarova, A. Zhdanov, N. Sergeienko, *J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2481, (1993).
- <sup>7</sup> P. Zhou, Q. Xu, H.L. Frisch, *Macromolecules*, 27, 938, (1994).
- <sup>8</sup> H.L. Frisch, Q. Xu, P. Zhou, Polym, Gels and Networks, 2, 257, (1994).
- <sup>9</sup> J.R. Caille, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, (1997).
- <sup>10</sup> L.Brachais, F. Lauprêtre, J.R. Caille, D. Teyssié, S. Boileau, *Polymer*, 43, 1829-1834, (2002).
- <sup>11</sup> M. Kamachi, B. Yamada, *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, 4th edition, J.Wiley & Sons, Inc. Chap.II, p.77, (1999).
- <sup>12</sup> J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, *Polymer Handbook*, 4th edition, J.Wiley & Sons, Inc. (1999)
- <sup>13</sup> A.V.G. Ruzette, A.M. Mayes, *Macromolecules*, **34**, 1894-1907, (2001).
- <sup>14</sup>S.C. Kim, L.H. Sperling, *IPNs around the world Science and Engineering*, John Wiley & Sons, (1997).
- <sup>15</sup> M.J. Tabka, J.M. Widmaier, J.C. Meyer, *Sound and Vibration Damping with Polymers, ACS Washington,* (1990).
- <sup>16</sup> A. Noshay, JE. McGrath, *Block copolymers: overview and critical survey*. New York: Academic Press, chap. 4 (1977).
- <sup>19</sup>Y S.Lipatov, Pure Appl. Chem., 57, 1691, (1985).
- <sup>18</sup> Y.S. Lipatov, *Interpenetrating Polymer Networks*, L. H. Sperling, D. Klempner, L. A. Utracki, Advances in Chemistry Series, ACS, Washington, chap. 4, 125, (1994).
- <sup>19</sup> D. J. Plazek, I.-C. Chay, K. L. Ngai, C. M. Roland, *Macromolecules*, **28**, 6432,(1995)
- <sup>20</sup> K. L. Ngai, D. J. Plazek . *Macromolecules*, **35**, 9136-9141, (2002).
- <sup>21</sup> R. N. Leach, F. Stevens, C. Seiler, S. C. Langford, and J. T. Dickinson, *Langmuir*, 19, 10225-10232, (2003).
- <sup>22</sup> J.C.Seferis, Polymer Handbook, J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, 4th edition, J.Wiley & Sons, Inc., Chap VI, 571, (1999).
- <sup>23</sup> M. Tanabe , T. Sugimura , H. Yasuda, *React. Func. Polym.*, **52**, 135–141, (2002).
- <sup>24</sup> S. Wu, J. of Appl. Polym. Sci., 46, 619, (1992).
- <sup>25</sup> J.C. Seferis, *Polymer Handbook*, J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, 4th edition, J.Wiley & Sons, Inc., Chap.VI, 543, (1999).
- <sup>26</sup> K. Binder, H.L Frisch, J. Chem. Phys., 81, 2126, (1984).
- <sup>27</sup> H.L Frisch, Prog. Org. Coat., 27, 67-72, (1996).
- <sup>28</sup> L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemper, L.H. Serling, L.A. Utracki, Adv. Chem. Serv. No 239, ACS Washington DC, (1994).

<sup>29</sup> H.P.Rath, A.Lange, G.Lange, H.Mach, M.Hiller, D.Teyssié, C.Vancaeyzeele, J.Laskar, O.Fichet, S.Boileau, J.R.Blackborow, "New material from interpenetrating polymer networks from polyisobutylene and thermoplastic polymers » Brevet n° AE 20030178 – PF 0000054839 - Déposé le 20/08/2003

**Conclusion Générale** 

Au cours de ce travail, nous avons élaboré de nouveaux matériaux à base de polyisobutène (PIB) en gardant toujours comme objectif leur valorisation dans des applications industrielles.

Comme nous l'avons mentionné, les matériaux à base de polyisobutène principalement décrits jusqu'à présent dans la littérature sont des copolymères à blocs, des copolymères greffés ou des co-réseaux. La réalisation réseau simple à base de PIB nécessite l'emploi de polymères téléchéliques. BASF nous a fourni différents oligomères PIB téléchéliques portant des fonctions terminales de nature différente. Nous avons donc, pour la première fois, synthétisé des réseaux simples PIB par différents modes de réticulation L'intérêt de ces réseaux est de présenter de meilleures propriétés que celles des PIB de masse molaire élevé (Mn= 3.10<sup>4</sup>g.mol<sup>-1</sup>) puisqu'ils sont résistants aux solvants organiques et ne fluent pas.

Les oligomères PIB terminés par des fonctions vinyle sont réticulés soit par hydrosilylation, soit par addition thiol-ène en utilisant un thiol plurifonctionnel. Les oligomères PIB  $\alpha, \omega$ -dihydroxy téléchéliques sont réticulés par addition des fonctions alcool sur un réticulant de type pluri-isocyanate conduisant à la formation de liaisons uréthane.

Curieusement, les oligomères PIB terminés par des fonctions vinylidène ne forment pas de réseau par addition thiol-ène. Mais, il est possible de tirer parti de ce comportement pour synthétiser de nouveaux oligomères PIB portant des fonctions terminales thiol. L'oxydation de ces fonctions conduit à un nouveau type de réseaux capables de remplacer les polysulfures, appelés à disparaître, dans les joints de fenêtres.

Les synthèses et les applications potentielles de ces réseaux simples font partie d'un brevet en cours de dépôt par la société BASF.

Maîtrisant l'élaboration de réseaux simples, nous avons ouvert une nouvelle voie de synthèse permettant d'associer le PIB à différents types de plastomères. C'est la première fois, à notre connaissance que la synthèse et la caractérisation de réseaux interpénétrés associant le polyisobutène à d'autres polymères ont été réalisées.

Nous avions pour premier objectif de réaliser des matériaux pour le revêtement, en général, et le revêtement de toits (roofing), en particulier. Le PIB est dans ce cas utilisé en particulier pour son imperméabilité à l'eau et le polystyrène pour ses propriétés mécaniques

satisfaisantes. La combinaison au sein d'un réseau interpénétré devait nous permettre d'atteindre cet objectif. Le styrène polymérisant par voie radicalaire, le réseau PIB est synthétisé à partir de l'oligomère dihydroxy téléchélique réticulé par polyaddition. Ainsi les deux mécanismes réactionnels sont indépendants. Une étude cinétique de la formation des réseaux a montré qu'une meilleure interpénétration des deux réseaux est obtenue lorsque le réseau PIB est formé avant le réseau polystyrène. Les analyses DMA et AFM ont montré que lorsque le PIB est majoritaire, celui-ci forme une matrice dans laquelle des sphères de polystyrène sont dispersées et le matériau présente donc de bonne propriétés d'amortissement. Par contre, lorsque le PIB est minoritaire, une co-continuité des phases PIB et PS est observée et le matériau est rigide. Les propriétés mécaniques du matériau sont donc améliorées par rapport à celles du réseau simple PIB. Ces RIPs, sur toute la gamme de composition, présentent également une bien meilleure tenue au vieillissement UV que les réseaux simples PIB ou PS. Ainsi, la structure RIP protège chacun des deux réseaux des agressions extérieures.

Le second objectif était de concevoir, en vue d'applications dans le domaine de l'optique, un matériau transparent résistant aux chocs en distribuant des nodules de PIB dans une matrice plastomère. Le poly(méthacrylate de cyclohexyle) (PCHMA) s'est imposé comme partenaire du PIB car le monomère CHMA est un solvant du PIB. Les matériaux obtenus sont, quelle que soit la proportion PIB/PCHMA, transparents, souples et très peu élastiques. Une nouvelle transition vitreuse aux températures intermédiaires entre celles des deux polymères apparaît, ce qui caractérise un degré d'interpénétration élevé entre les poly(MMA-CHMA) que l'on interpénètre par un réseau PIB, les propriétés thermomécaniques des matériaux deviennent modulables à souhait selon la composition et un matériau résistant aux impacts est obtenu, ce qui était l'objectif recherché.

La synthèse et les applications industrielles possibles de ces deux types de RIPs ont fait l'objet d'un dépôt de brevet par la société BASF.

Au delà des applications industrielles, nous avons, après des études cinétiques approfondies de la formation de ces RIPs, caractérisé la morphologie des matériaux élaborés afin de mieux comprendre la relation entre structure et propriétés. Ainsi la combinaison des analyses DMA, de la microscopie AFM et l'utilisation de modèles nous ont permis de montrer que la morphologie des matériaux dépend à la fois du mode de synthèse et de la composition du matériau. Chaque domaine de composition peut, en effet, conduire à des applications très différentes.

Le PIB, élastomère de faible coût et aux propriétés remarquables, associé à d'autres polymères au sein de RIPs pourrait conduire à des matériaux aux applications très différentes. Ainsi, associé à divers polysulfures ou tous autres matériaux vulcanisables, il améliorerait leurs propriétés d'imperméabilité. Des RIPs PIB/polyoxyéthylène (POE), doivent être des matériaux amphiphiles où le PIB serait à la fois un renfort souple du réseau POE fragilisé par l'absorption d'eau et une espèce hydrophobe permettant de moduler la balance hydrophile/hydrophobe du matériau. Par ailleurs, la reprise d'humidité, principal inconvénient des polyamides, pourrait être réduite en combinant ces dernières dans des RIPs PIB/Polyamide puisque le PIB est imperméable à l'eau. Enfin, des RIPs PIB/polycarbonate pourraient présenter des propriétés mécaniques comparables à celles des mélanges mécaniques commerciaux de polycarbonate et d'ABS, tout en présentant une grande stabilité dimensionnelle, une bonne résistance aux chocs, et, contrairement aux mélanges, les tailles de domaines seraient grandement réduites et les matériaux seraient donc transparents. L'étude que nous avons menée ouvre ainsi de nouvelles perspectives très intéressantes.

Liste des Figures et des tableaux
# Liste des figures :

# Chapitre I : Etude Bibliographique. Combinaison d'un polymère plastomère et d'un polymère élastomère

Figure I-1 : Diagramme de phases en fonction de la température et de la composition d'un
mélange binaire
Figure I-2 : Mécanisme de séparation de phases
Figure I-3 : Schéma d'une synthèse séquentielle de RIP10
Figure I-4 : Schéma d'une synthèse in situ de RIP10
Figure I-5 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique12
Figure I-6 : Comportement type observé pour un mélange binaire en mécanique
dynamique14
Figure I-7 : Représentation schématique des modèles d'association en série et en parallèle17
Figure I-8 : Schéma représentatif des modèles auto-cohérents19
Figure I-9 : Image AFM de RIPs POE/PS 50/50 (m/m) (a) à l'air et (b) dans l'eau24
Figure I-10 : Image AFM de RIPs (PU)/ polyacrylate de butyle 70/30 (m/m) (a) et (b) et $50/50$
(m/m) pour (c) et (d). (a) et (c) : $1\mu m \ge 1\mu m$ , (b) et (d) = 500nm \xet 500nm24
Figure I-11 : Image AFM de copolymères à blocs PS-PIB-PS composé de 24,9% de PS en
masse dont 19,2% (mol) d'unités de répétition sont porteuses de groupements
sulfonate. Le matériau contient 3,44% en masse de silice25
Figure I-12 : Image AFM de copolymères à blocs PS-PIB-PS (a) 20% en masse de PS et
(b) 34% en masse de PS26
Figure I- 13: Microscopie SEM- (a)d'un mélange d'homopolymères polybutadiène
/polystyrène et (b) du mélange précédent avec un copolymère à blocs butadiène-
styrène. (cliché BASF)27
Figure I-14: Formule chimique du SBS
Figure I-15 : Morphologie de copolymères à blocs (styrène-b-butadiène)[]. (a) et (e) sphères,
(b) et (d) cylindres, (c) lamelles.Les pourcentages indiquent la teneur en styrène28

Figure I- 16: Microscopie TEM réalisée à différents stades de la formation du HIPS. Les	
pourcentages correspondent aux taux de conversion du PS. L'image (e) correspond à	
l'état final	)
Figure I-17 : Structure chimique de l'ABS	)
Figure I-18 : Imagerie de TEM des RIPs polybutadiène/PMMA avec différentes teneurs en	
PMMA. (a) 20%, (b) 40%, (c) 60% et (d) 80%	2
Figure I-19 : Schéma réactionnelle des RIPs PDMS/PMMA de He et al	4
Figure I-20 : Schéma réactionnelle du réseau PDMS de Frisch et al	5
Figure I-21 : Formation du réseau polysiloxane des RIPs polysiloxanes/polycarbonates38	8
Figure I-22 : Diagramme ternaire illustrant la séparation de phases du mélange	
MMA/NPMMA (réseau PMMA)/ LPEO (POE Linéaire) à différentes	
températures pendant la synthèse des semi-RIPs40	)
Figure I-23 : Schéma réactionnel de la polymérisation cationique du PIB4	1
Figure I-24 : Imagerie AFM de phase du copolymère linéaire PS-PIB-PS avec 40% de PS en	
masse. (a)avant post-cuisson, (b) après post-cuisson à 115°C pendant 25 heures42	2

# Chapitre II : Réticulation de Polyisobutène difonctionnel

Figure II-1 : Formule chimique du polyisobutène $\alpha, \omega$ -divinylique49
Figure II-2 : Les deux types d'oléfine du polyisobutène $\alpha, \omega$ -divinylidène
Figure II-3 : Formule chimique du polyisobutène α,ω-dihydroxyle51
Figure II-4 : Schéma de la réaction de réticulation du PIB $\alpha, \omega$ divinyle téléchélique par
hydrosilylation
Figure II-5 : Schéma du collage de verre par le réseau à base de PIB $\alpha, \omega$ divinyle téléchélique.
Figure II-6: Schéma de la réaction de thiol-ène addition
Figure II-7 : Formule chimique des réticulants de la thiol-ène addition.
(A) tris(3-mercaptopropionate) de trimethylolpropane, (B) Tetrakis(3-
mercaptopropionate) de pentaerythritol
Figure II-8: Taux de conversion des groupements ( <b>■</b> ) thiol et ( $\circ$ ) vinyle en fonction du temps
pour un réseau PIB BV 2000. [PCDH]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=157
Figure II-9 : Réaction possibles avec les radicaux thiyle. (I) dissociation de l'amorceur; (II)
amorçage du thiol; (III) réaction d'addition; (IVa) propagation; (IVb) cooxidation;

(IVc) réarrangement; (IVd) transfert; (Va) recombinaison des radicaux thivle; (Vb)
recombinaison radicalaire carbone-carbone
Figure II-10: Taux de conversion des groupements ( $\blacksquare$ ) thiol et ( $\circ$ ) vinyle en fonction du temps
pour un réseau PIB BV 2000. [AIBN]/[C=C]=0,125 et [HS]/[C=C]=1.T=40°C59
Figure II-11: Taux de conversion des groupements ( <b>■</b> ) thiol et ( <b>○</b> ) vinyle en fonction du temps
pour un réseau PIB BV 2000. [AIBN]/[C=C]=0.125 et [HS]/[C=C]=1. T=40°C.
solvant : chloroforme_atmosphère : argon 60
Figure II-12: Taux de conversion des groupements ( $\blacksquare$ ) thiol et ( $\bigcirc$ ) vinvle en fonction du temps
nour un réseau PIB BV 2000 [AIBN]/[C=C]=0 125 et [HS]/[C=C]=1 T=40°C 61
Figure II-13: Taux de conversion des groupements ( $\blacksquare$ ) thiol et ( $\bigcirc$ ) vinvle en fonction du temps
right in the conversion design propertients ( $=$ ) this et ( $\odot$ ) vinyte en fonction du temps pour un réseau PIR BV 2000 [HS]/[C=C]=1 T=40°C solvant : chloroforme
[AIDN1/[C-C] = 0.02, 0.05, 0.08  ou 0.125
$[AIBN]/[C-C] = -0,02, 0,03, 0,08 \text{ ou } 0,123. \dots 02$ Figure II 14: Touv de conversion des groupements (=) thiel et (=) vinvle en fonction du temps
Figure II-14. Taux de conversion des groupements ( $\bullet$ ) unoi et ( $\odot$ ) vinyre en fonction du temps
Figure II 15: Sch (mag de la santh) as de DID fonctionnelief ((trathich at hearthich))
Figure II-15: Schemas de la synthese du PIB fonctionnalise tetrathiol et nexathiol
Figure II-16 : SEC des PIB fonctionnalises tetrathiol (A) et hexathiol (B)66
Figure II-17 : Réticulation du PIB fonctionnalisé tétrathiol
Figure II-18 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux polysulfure et
PIB fonctionnalisé tétrathiol
Figure II-19 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisé tétrathiol (quantité de pâte MnO2 en parts/10 parts de PIB en masse).69
Figure II-20 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB tétrathiol
(quantité de CaCO3 %/ masse de PIB)
Figure II-21 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisé tétrathiol (quantité de silice %/ masse de PIB)70
Figure II-22 : Modification de la silice
Figure II-23 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisé tétrathiol (quantité de silice %/ masse de PIB)72
Figure II-24 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisé tétrathiol (quantité de plastifiant %/ masse de PIB)73
Figure II-25 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisé tétrathiol (quantité de plastifiant %/ masse de PIB et proportion des
deux polymères en parts)74

Figure II-26 : Viscosité en fonction du temps lors de la formation des réseaux PIB
fonctionnalisés tétrathiol et hexathiol75
Figure II- 27: Schéma réactionnel de la réticulation des polyisobutènes α,ω-dihydroxy
téléchéliques76
Figure II-28: Taux de conversion des groupements hydroxyle (a) en fonction du temps et (b)
après 180 minutes dans des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m) à 60°C avec différentes
concentrations en Desmodur® N3300. [DBTDL]/[OH] = 0,01378
Figure II-29: (a)Taux de conversion des groupements isocyanate en fonction du temps
pour des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m) à 60°C avec différentes concentrations en
DBTDL. 0,5% en poids de BPO et 11% de DVB par rapport au styrène. [NCO]/
[OH]=1,5. (b) taux de conversion des groupements isocyanate en fonction du rapport
molaire [DBTDL]/ [OH] après 3 heures à 60°C
Figure II-30: Représentation de Ln k=f(-1/RT) pour des mélanges PIB/styrène 20/80 (m/m).
0,5% en masse de BPO et 11% en masse de DVB par rapport au styrène et [NCO]/
[OH]=1,5 et [DBTDL]/ [OH] = 0,01381
Figure II-31: Propriétés thermomécaniques d'un réseau simple PIB83
Figure II-32: Propriétés thermomécaniques des réseaux PIB
Figure II-33: Propriétés thermomécaniques des réseaux simples PIB avant et après
vieillissement. (A) réseau à base de PIB DL et (B) réseau à base de PIB BV réticulé
par thiol-ène addition
Figure II-34: formule du polysulfure commercial, le Thioplast®

# Chapitre III : Réseaux interpénétrés à base de PIB/PS.

Figure III-1 : Spectre IR du mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) en présence de
Desmodur N3300 [NCO]/[OH]=1,596
Figure III-2 : Taux de conversion mesuré par FTIR des fonctions styrèniques (A) et
isocyanate (B) en fonction du temps dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) à
différentes températures97
Figure III-3 : Taux de conversion des groupements styrèniques (A) et des groupements
isocyanate (B) en fonction du temps dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse)

pendant cinq heures à 60°C, deux heures à 80°C et deux heures à 100°C avec différentes proportions en POB
Figure III-4 : Taux de conversion des fonctions styrèniques et isocyanate dans un mélange PIB/styrène 20/80 (en masse) à 60°C. DVB/styrène=0,11 (en masse), PCDH/styrène = 0,05 (en masse)
Figure III-5 : RIPs PIB/PS 20/80 (A) synthèse séquentielle avec formation du réseau PIB en premier, (B) synthèse simultanée, (C) synthèse séquentielle avec formation du réseau PS en premier
<ul> <li>Figure III-6: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS contenant différentes proportions en PS (a) module de conservation et (b) tanδ en fonction de la température. Variation de la composition de10% en 10%</li></ul>
Figure III-7 : Amplitude de l'amortissement mesuré sur la courbe de tanδ à -50°C (○) et à - 30°C (X) des RIPs PIB/PS en fonction de la proportions en PS108
Figure III-8: module de conservation (●) et tanδ (■) à 25°C mesurés sur des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion massique en PS
Figure III-9: Pente des modules de conservation mesurés au plateau caoutchoutique des RIPs PIB/PS en fonction de la proportions en PS
<ul> <li>Figure III-10 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 en fonction du taux de réticulation du réseaux PS par le DVB. (A) module de conservation et (B) tanδ en fonction de la température. 0,5% BPO en poids par rapport au styrène</li></ul>
<ul> <li>Figure III-11 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 synthétisés en fonction du taux de réticulation du réseaux PS par le DVB. (a) module de conservation et (b) tanδ en fonction de la température. 0,5% POB en poids par rapport au styrène115</li> </ul>
Figure III-12 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 en fonction du taux de greffage en fonction de la température
Figure III-13 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 50/50 en fonction du taux de greffage en fonction de la température
Figure III-14 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 en fonction du taux de greffage en fonction de la température
Figure III-15 : Modélisation du module de cisaillement des RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS. (•) points expérimentaux

Figure III-16 : Modélisation du module de cisaillement des RIPs PIB/PS en fonction de la
proportion en PS. (+) points expérimentaux des RIPs avec différentes densités de réticulation du PS (La flèche juytanosée à ces points, indique la densité de réticulation
croissante du PS) (•) points expérimentaux des RIPs dont le réseau PS est réticulé par
11% de DVB
Figure III-17 : Image AFM du RIP PIB/PS 60/40 –(A)2um sur 2um (B) 500nm sur
500nm
Figure III-18 : Image AFM du RIP PIB/PS 20/80 – (A)2µm sur 2µm (B) 500nm sur 500nm.
Figure III-19: Courbes de contrainte - déformation des RIPs PIB/PS avec différentes
proportion en PS. Encadré : Module d'Young() et module de conservation (x) des
RIPs PIB/PS en fonction de la proportions en PIB
Figure III-20 : Evolution de l'absorbance à 350nm des réseaux en fonction du temps
d'exposition aux irradiations UV. Proportion dans les RIPs et semi RIPs : PIB/ PS (en
masse)
Figure III-21 : Propriétés thermomécaniques des réseaux PIB (A) et PS (B) avant
irradiation UV et après 120 h d'irradiations UV
Figure III-22: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 70/30 (A), 50/50 (B) et 30/70
(C) avant irradiation UV et après 120 h d'irradiation UV136
Figure III-23: Propriétés thermomécaniques des semi-RIPs PIB/PS contenant différentes
proportions en PS (A) module de conservation et (B) tan $\delta$ en fonction de la
température
Figure III-24: Pente des modules de conservation mesurés au plateau caoutchoutique des
semi-Kirs PIB/PS en fonction de la proportion en PS
Figure III-25 : Module de cisaillement des semi-RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en
$\mathbf{F} \mathbf{S}. (\mathbf{\bullet}) \text{ points experimentaux} = 142$
Figure III-26 : Image AFM du semi-RIP PIB/PS $40/60 - (A) 2\mu m sur 2\mu m (B) 500nm$
5001111

# Chapitre IV : Réseaux Interpénétrés PIB/Poly méthacrylate.

Figure IV-1 : Taux de conversion des groupements C=C et des groupements isocyanate
pour mélange PIB/MMA 30/70 (m/m) à 40°C. quantité de PCDH : (A) 0.1%, (B) 0.5%, (C) 1%
Figure IV- 2: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA contenant différentes
proportions en PMMA variant par pas de 10%155
Figure IV- 3: Module de conservation (○) et tanδ (■) à 25°C mesurés sur des RIPs
PIB/PMMA en fonction de la proportions en PMMA157
Figure IV- 4: Schématisation des différents paramètres permettant la détermination du degré
de ségrégation des phases à partir des courbes de tan $\delta$ . () phase sans interaction
et () phase en interaction
Figure IV- 5: Degré de ségrégation des RIPs PIB/PMMA
Figure IV-6 : Tan $\delta$ des RIPs PIB/PMMA 70/30 synthétisés avec différentes proportions
massiques en EGDM (0, 1, 3, 10, 20 et 30% en masse par rapport au MMA)160
Figure IV-7 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 50/50 synthétisés avec
différentes proportions massiques en EGDM (0, 1, 3, 10, 20 et 30% en masse par
rapport au MMA) (A) Module de conservation et (B) tanó en fonction de la
température
Figure IV-8 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 30/70 synthétisés avec
différentes proportions massiques en EGDM (3, 10, 20 et 30% en masse par rapport
au MMA)163
Figure IV-9 : Représentation de l'interconnexion des domaines riches en PMMA au sein des
RIPs
Figure IV-10 : Formule chimique du diméthacrylate de 1,14 tetradecanediol165
Figure IV-11 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 30/70 synthétisés avec le
diméthacrylate de 1,14-tetradécanediol avec des densités de réticulation en équivalent
EGDM de 3, 10, 20 et 30%166
Figure IV- 12 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PMMA 50/50 synthétisés avec et
sans greffage des réseaux

$\mathbf{F}^{*}$ <b>IV</b> 12 <b>M</b> 11 1 <sup>*</sup> <sup>*</sup> <sup>11</sup> <b>f I D D D D D D D D D D</b>
Figure IV - 13 : Module de cisaillement des RIPs PIB/PMMA en fonction de la proportion en
PMMA170
Figure IV-14 : Image AFM du RIP PIB/PMMA 60/40 –(A) 2µm sur 2µm (B) 500nm sur
500nm
Figure IV-15 : Images AFM du RIP PIB/PMMA 30/70 – (A) 2µm sur 2µm (B) 500nm sur
500nm
Figure IV-16 : Cinétique de formation des réseaux de RIPs PIB/PCHMA 20/80 (m/m) à 40°C.
Groupements (×) méthacrylate et (•) hydroxyle.Quantité de PCDH : 1%176
Figure IV- 17: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PCHMA pour différentes
proportions en PCHMA
Figure IV- 18: Module de conservation (plein) et tano (vide) mesurés à 25°C sur des RIPs
PIB/PCHMA et en PIB/PMMA en fonction de la proportion en polymère
méthacrylique
Figure IV-19 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PCHMA 50/50 synthétisés avec
différentes proportions massiques en EGDM (m/m(CHMA)) (3, 10, 20 et 30%)181
Figure IV- 20 : Module de cisaillement des RIPs PIB/PCHMA en fonction de la proportion
volumique en PCHMA185
Figure IV- 21 : Image AFM du RIP PIB/PCHMA 60/40 (A), 40/60 (B) et 20/80 (C)186
Figure IV- 22: Tanδ=f(T) du semi-RIP et RIP PIB/PCHMA 40/60189
Figure IV- 23 : Propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-MMA)48/38-14192
Figure IV-24 : Propriétés thermomécaniques du RIP PIB/P(CHMA-MMA)10/30-60193

# Annexe A : influence du mode de synthèse sur les propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS.

- Figure A-1: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 20/80. 5% PCDH (PS en premier) et 0,5% BPO (PIB en premier) 11% DVB en poids par rapport au styrène .....202

Figure A-3 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 synthétisés avec différente	
proportions en DVB (a) module de conservation et (b) tan $\delta$ en fonction de la	
température. 5% BPO en poids par rapport au styrène	
Figure A-4: (a) Modules de conservation et (b) tanó à 25°C des RIPs PIB/PS 30/70 en	
fonction de la proportion en DVB	
Figure A-5 : Module de cisaillement de RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS.	

♦G expérimentaux (synthèse séquencée), + G expérimentaux (synthèse simultanée)209

# Annexe B : Partie Expérimentale

Figure B-1 : Spectre RMN <sup>1</sup> H du $\alpha,\omega$ - divinyle polyisobutène	.214
Figure B-2 : Spectre RMN $^{1}$ H du $\alpha,\omega$ - divinylidène polyisobutène	214
Figure B-3 : Spectre RMN $^{1}$ H du $\alpha,\omega$ - dihydroxyle polyisobutène	215
Figure B-4 : Cellule IR pour les cinétiques de formation des réseaux	218
Figure B-5 : Absorbance des bandes à 6130 et 2270 cm <sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur de	
l'échantillon. Mélange PIB/styrène 50/50 (en masse) avec Desmodur <sup>®</sup> N3300	219
Figure B-6 : Cinétique de formation des réseaux par rhéométrie	220
Figure B-7 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique.	221

# Liste des Tableau :

# Chapitre I : Etude Bibliographique. Combinaison d'un polymère plastomère et d'un polymère élastomère

 Tableau I-1 : Caractéristiques du copolymère commercial PIB-PS......42

# Chapitre II : Réticulation de Polyisobutène difonctionnel

# Chapitre III : Réseaux interpénétrés à base de PIB/PS.

 Tableau III-1 : Taux d'extractibles des RIPs PIB/PS séquentiels avec formation du réseau PIB

 en premier.

 101

 Tableau III-2 : Taux d'extractibles des semi-RIPs PIB/PS.

 138

## Chapitre IV : Réseaux Interpénétrés PIB/Poly méthacrylate.

Tableau IV-1 : Taux d'extractibles des semi-RIPs PIB/PCHMA.	188
Tableau IV-2 : Taux d'extractibles et différence entre les paramètres de solubilité po	our les
différents semi-RIPs	188

# Annexe A : influence du mode de synthèse sur les propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS.

Tableau A-1 : Récapitulatif des différents ordres de formation de réseaux dans les RIPs	
PIB/PS.	201

# Annexe B : Partie Expérimentale

Tableau D-1: Liste des réactifs.	212
Tableau D-2: Liste des solvants.	
Tableau D-3: Gamme d'intégration des fonctions réactives lors des cinétiqu	les de formation
des réseaux.	

Annexe A : influence du mode de synthèse sur les propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS.

Selon la nature de l'amorceur et sa concentration (% en masse par rapport au styrène), il est possible de ralentir ou d'accélérer la formation du réseau PS (cf. Chap. III § II-3). Ainsi, suivant l'ordre de formation respectif du réseau PIB et PS, la séparation de phase au sein du matériau est plus ou moins importante. Les différentes synthèses réalisées à 60°C sont reportées dans le tableau A-1.

Type de synthèse	Ordre de formation des réseaux	Nature et concentration (% en masse/masse styrène) de l'amorceur du PS	Aspect des RIPs
séquentielle	PIB en 1 <sup>er</sup>	0,5% de POB	translucide
séquentielle	PS en 1 <sup>er</sup>	5% de PCDH	Blanc opaque
simultanée	PIB et PS simultanés	5% de POB	Blanc opaque

Tableau A-1 : Récapitulatif des différents ordres de formation des réseaux dans les RIPs PIB/PS.

#### I- Synthèse séquentielle : Réseau PS formé en premier

La morphologie d'un RIP dépend de la cinétique de formation des deux réseaux partenaires. Dans le cas d'une synthèse *in situ* séquentielle, elle est imposée par le premier des deux réseaux formés [<sup>1</sup>]. Dans les matériaux présentés dans le manuscrit, le réseau PIB est synthétisé soit avant, soit en même temps que le réseau PS. La formation *in situ* séquentielle d'un RIP PIB/PS, dans lequel la synthèse du réseau PS en proportion majoritaire a lieu en premier, devrait donc conduire à un matériau dont la morphologie serait imposée par le polystyrène. Nous rappelons que pour cette synthèse, le PCDH (5% en masse par rapport au styrène) est utilisé comme amorceur radicalaire du réseau PS. Les propriétés thermomécaniques d'un RIP PIB/PS 20/80 sont présentées Figure B-1. A titre de comparaison, les propriétés thermomécaniques d'un RIP PIB/PS 20/80 dans lequel le réseau PIB est formé avant le réseau PS (0,5% en masse de POB par rapport au styrène) ont également été reportées sur cette figure.



Figure A-1: Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 20/80. 5% PCDH (PS formé en premier) et 0,5% BPO (PIB formé en premier) - 11% DVB en poids par rapport au styrène -

Comme les RIPs obtenus par synthèse séquentielle avec formation du réseau PIB en premier, ce matériau présente une morphologie constituée de deux phases mises en évidence par deux relaxations mécaniques des phases PIB et PS. Le module de conservation du matériau est égal à 3000 MPa aux très basses températures avant de diminuer lentement dès - 68°C. Cette diminution marque le début de la relaxation mécanique de la phase PIB. Le module se stabilise ensuite à 30 MPa entre 70°C et 110°C, puis décroît pour atteindre 4MPa au dessus de 150°C. Dans cette gamme de températures, le module de conservation de ce matériau est plus faible que celui du RIP dans lequel la formation du réseau PIB est effectuée en premier. Les morphologies des deux RIPs sont donc bien différentes comme le laissait prévoir l'aspect des échantillons (blanc et souple lorsque le réseau PS est synthétisé en premier et translucide et rigide dans l'autre cas).

La courbe de tanô présente trois pics à -24, 36 et 131°C. Le premier pic à -24°C, d'intensité 0,57 est caractéristique de la phase riche en PIB. Ce pic a une intensité de 0,1 et est détecté à -48°C lorsque le réseau PIB est formé en premier. Rappelons que dans le cas d'un réseau simple PIB, la courbe de tanô présente un épaulement à -50°C et un pic à -30°C avec une intensité de l'ordre de 1,3. Les mouvements coopératifs et locaux des chaînes de PIB formant une phase continue sont donc moins affectés par le réseau PS lorsque celui-ci est préalablement formé. En effet, la taille et la position du pic de tan  $\delta$  de la phase PIB du RIP avec formation du PS en premier semble montrer l'existence dans le matériau d'une phase PIB dans laquelle les mouvements des chaînes de PIB ne sont pas gênés et sont donc sans interaction avec le PS. La hauteur du pic de tan $\delta$  de cette phase riche en PIB est en accord avec la séparation de phases importante observée macroscopiquement (matériau blanc).

Le pic à 131°C, quant à lui, correspond à la phase majoritaire en PS. La base du pic est large de 30°C et le pic atteint un maximum de 0,48 en intensité. Il ne semble pas affecté par le mode de synthèse utilisé. Toutefois, ce pic est plus fin lorsque le réseau PS est réalisé en premier. Cela signifie que les mouvements moléculaires au sein de cette phase apparaissent sur une faible gamme de température. Toutes les chaînes ont le même environnement, elles ne sont pas plastifiées ou rigidifiées par un élément extérieur, ce qui est en accord avec une phase PS sans interactions avec le PIB.

Un troisième pic sur la courbe de tan  $\delta$  est observé à 36°C uniquement sur le RIP dans lequel le réseau PS est formé en premier. Ce pic apparaît à une température intermédiaire entre les pics de relaxation des phases PIB et PS et correspond donc à une phase où ces derniers sont en interaction l'un avec l'autre (notée par la suite phase PIB/PS) : les chaînes de natures différentes commencent toutes à bouger à une même température. Cette phase est propre à ce RIP et donc à son mode de synthèse qui se déroule à 60°C, en dessous de la relaxation mécanique de la phase PS. Au cours de la polymérisation / réticulation du styrène, une augmentation de la viscosité fige le système : une fraction du PIB est piégée dans le réseau PS. Ce résultat est en accord avec l'étude cinétique réalisée sur ces réseaux (cf. Chap. III § II-3-c) qui a montré que, dans ces conditions de synthèse, le taux de conversion maximum des fonctions isocyanate du réticulant du PIB n'atteint que 25 % ce qui montre bien que le PS fige le système. Ce matériau contient donc une large fraction de PIB non réticulé. Dans le but d'éliminer ces polymères linéaires, le RIP est extrait au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et les propriétés matériau après extraction sont présentées thermomécaniques du Figure A-2.



*Figure A-2 : Propriétés thermomécaniques du RIPs PIB/PS 20/80 avant et après extraction au dichlorométhane - 5% PCDH (PS en premier), 11% DVB en poids par rapport au styrène.* 

Le module de conservation du matériau après extraction est légèrement plus élevé : il passe de 75 à 90 MPa à 25°C et diminue plus doucement aux températures proche de la température de relaxation mécanique de la phase PS.

Les effets de l'extraction sont plus marqués sur la courbe de tan  $\delta$ . Les pics à -24°C et 36°C sont très légèrement déplacés vers les basses températures et diminuent en intensité. La fraction soluble (20% en masse du RIPs), composée principalement de PIB (80% de protons aliphatiques des chaînes de PIB selon la RMN <sup>1</sup>H), se trouve donc principalement dans la phase riche en PIB et dans la phase composée de PS ayant bloqué du PIB au cours de la réticulation (phase PS-PIB). Après extraction, le PIB est en plus faible proportion dans le matériau, ce qui provoque la diminution de l'intensité des pics à –24 et 36°C. Ces intensités, en effet, sont proportionnelles à la quantité de mouvements des chaînes de polymères, donc à la quantité de matière.

Le pic de la phase PS à 130°C est plus large et décalé, lui aussi, vers les basses températures. L'environnement des chaînes de polymères de la phase riche en PS a donc lui aussi été modifié par l'extraction. L'apparition de mouvements de chaînes a lieu à partir de

plus faibles températures. Ce pic de tanδ correspond dès lors à la relaxation mécanique de la phase riche en PS et de la phase PIB/PS extraite de son PIB.

La synthèse séquentielle du RIP avec la formation du réseau PS en premier conduisant, comme nous l'avons vu à une séparation de phases importante, nous avons par la suite abandonné ce mode de synthèse.

#### II- Synthèse simultanée des réseaux PIB et PS

Les études cinétiques ont montré qu'en utilisant 5% de POB en masse par rapport au styrène, amorceur radicalaire utilisé pour la synthèse du réseau PS, les formations des réseaux sont alors simultanées. Les ordres de formation des réseaux pouvant fortement influencer les caractéristiques physiques du matériau final, les RIPs pour lesquels les deux réseaux sont formés simultanément ont également été caractérisés par mesures de DMA.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à des RIPs dans lesquels le PS est majoritaire (RIP PIB/PS 30/70) et à l'effet de la densité de réticulation de la phase thermoplastique. Les modules de conservation E' et les valeurs de tan  $\delta$  des RIPs PIB/PS 30/70 à densité de réticulation variable du PS sont mesurés en fonction de la température (figure A-3).



(a)



(b)

Figure A-3 : Propriétés thermomécaniques des RIPs PIB/PS 30/70 synthétisés avec différentes proportions en DVB. Variations (a) du module de conservation et (b) de tanó en fonction de la température. 5% BPO en poids par rapport au styrène.

Quelle que soit la proportion en DVB, les RIPs PIB/PS 30/70 sont composés de deux phases l'une riche en PIB et l'autre riche en PS mises en évidence par deux relaxations mécaniques. Comme dans le cas d'une synthèse séquentielle, la position du plateau intermédiaire dépend de la densité de réticulation de la phase polystyrène. Quand la teneur en DVB passe de 0 à 20%, les modules des RIPs augmentent de 25 MPa à 400 MPa, puis se stabilisent à cette valeur pour les teneurs supérieures. Parallèlement, la valeur de tan  $\delta$  à 25°C diminue de 0,32 à 0,06 lorsque la teneur en DVB passe de 0 à 20 % pour ensuite rester stable aux teneurs supérieures. La relaxation mécanique de la phase PS est marquée par une diminution des modules de conservation et un pic de tan  $\delta$  qui voit sa hauteur et son étalement modifiés en fonction de la teneur en DVB. Plus celle-ci est importante, plus la hauteur du pic est faible et son étalement important. Ce comportement est caractéristique d'une phase dont la densité de réticulation augmente [<sup>2</sup>].

La densité de réticulation influence également l'amplitude du pic de tan  $\delta$  de la phase PIB. Les mouvements coopératifs tout au long de la chaîne PIB sont gênés par l'augmentation de la densité de réticulation du polystyrène. Un comportement identique a été observé lorsque la quantité de polystyrène augmente de 0 à 50% (cf. : chapitre III § III-2-1) dans les RIPs PIB/PS, avec formation du réseau PIB en premier. L'augmentation de la densité de réticulation n'engendre pas un rapprochement des pics de tan  $\delta$  des deux phases ; l'interpénétration n'est donc pas améliorée.

# II-1- Comparaison entre synthèse séquentielle (réseau PIB formé en premier) et synthèse simultanée

Comme nous avons comparé les modes de synthèses séquentielles (PS ou PIB formés en premier), nous allons dans cette dernière partie comparer l'effet des modes de synthèses séquentielles (PIB en premier) et simultanés sur les propriétés thermomécaniques des matériaux obtenus. Dans ce but, les valeurs des modules de conservation et de tan  $\delta$  à 25°C des RIPs PIB/PS 30/70 réalisés suivant les deux types de synthèses sont reportées dans la figure A-4. Les effets de la densité de réticulation de la phase polystyrène sont comparés en fonction du type de synthèse utilisé.



(a)



(b)

*Figure A-4: Variations (a) des modules de conservation et (b) des tan*δ à 25°C des *RIPs PIB/PS 30/70 en fonction de la proportion en DVB.* 

Quel que soit le mode de synthèse choisi, l'augmentation de la densité de réticulation de la phase thermoplastique conduit à un matériau plus rigide (augmentation du module de conservation) et moins amortissant (diminution de tan  $\delta$ ). Lors d'une synthèse séquentielle, les modules de conservation des matériaux augmentent de 25 à 900MPa lorsque la densité de réticulation du polystyrène passe de 0 à 20%, puis se stabilisent pour des quantités de DVB supérieures à 20%. Parallèlement, les valeurs de tan  $\delta$  à 25°C diminuent lorsque la densité de réticulation de la phase polystyrène passe de 0 à 5% puis se stabilisent pour les densités supérieures.

Pour une même densité de réticulation de la phase polystyrène, l'augmentation des valeurs des modules de conservation à la température ambiante est moins marquée lorsque la synthèse est simultanée, c'est-à-dire lorsque le réseau PIB est synthétisé en même temps que le réseau polystyrène. Parallèlement, les valeurs de tan  $\delta$  à 25°C diminuent également plus faiblement. Ainsi, la synthèse séquentielle permet l'élaboration d'un matériau plus rigide (module de conservation plus élevé) et moins amortissant (tan  $\delta$  plus faible) pour une même composition initiale que lors de la synthèse simultanée. De plus, comme nous l'avons déjà mentionné par ailleurs, la synthèse simultanée conduit à des matériaux moins transparents que la synthèse séquentielle. Il semble donc que pour le système étudié, la synthèse simultanée des réseaux favorise la démixtion des phases PIB et PS.

#### II-2 – Modélisation des résultats

A partir des mesures des propriétés thermomécaniques et des techniques d'imagerie réalisées sur des RIPs séquentiels avec formation du réseau PIB en premier, nous avons montré que lorsque le PIB est majoritaire, celui-ci forme une phase continue dans laquelle sont dispersés des nodules de polystyrène réticulé. Par contre, lorsque le PS est majoritaire, une co-continuité entre les deux phases est observée.

Afin d'estimer la morphologie des RIPs PIB/PS simultanés, les mesures expérimentales sont maintenant comparées aux courbes théoriques calculées à partir de différents modèles mécaniques présentés au chapitre I § II-3-c.

La détermination des modules théoriques des RIPs PIB/PS a été faite selon les modèles de Kerner, Budiansky et Davies comme indiqué précédemment.

Les modules de cisaillement mesurés à partir des analyses par DMA de RIPs PIB/PS sont présentés sur la figure A-5 et comparés aux valeurs calculées à partir des modèles en fonction de la proportion en PS.



Figure A-5 : Variations du module de cisaillement de RIPs PIB/PS en fonction de la proportion en PS.

♦*G* expérimentaux (synthèse séquencée), + *G* expérimentaux (synthèse simultanée)

Les modules de cisaillement de ces RIPs ne correspondent sur toute la gamme de composition à aucun modèle mécanique. En effet, sur toute la gamme de composition étudiée, les logarithmes des modules augmentent linéairement avec la proportion de PS dans le matériau. Ce comportement a déjà été observé pour une proportion en PS inférieure à 50% dans les RIPs séquentiels (cf. Chapitre III §IV-2-1). Contrairement à ces derniers, l'augmentation rapide des modules aux proportions intermédiaires en PS qui correspondrait à une inversion de phases n'est pas observée. Aussi quelle que soit la teneur en PS, le matériau présente un comportement mécanique correspondant à des phases de polystyrène plus ou moins bien dispersées dans une matrice de PIB. Des nodules de PS de diverses tailles cohabitent avec des domaines coalescés de PS dans la matrice PIB puisque les modules expérimentaux sont intermédiaires entre ceux des modèles de Davies (co-continuité) et de Kerner (nodules de PS dispersés dans une matrice PIB).

Le mode de synthèse gouverne donc la qualité de l'interpénétration des réseaux et influence par conséquent la morphologie et les propriétés mécaniques des RIPs.

#### **III-** Conclusions

Tous les RIPs PIB/PS présentent une morphologie constituée de deux phases mises en évidence par deux relaxations mécaniques des phases riches en PIB et en PS et ce quelle que soit la proportion de polystyrène et sa densité de réticulation dans le matériau.

La morphologie et les propriétés du matériau final dépendent du mode de synthèse. Différents auteurs ont rapporté que la formation du premier réseau induit et détermine la morphologie et les propriétés du matériau final [3]. C'est ce que nous avons constaté lors de la synthèse de réseaux interpénétrés polyisobutène/polystyrène avec différentes proportions de POB (0,5% et 5%). Pour le système étudié ici, la morphologie de ces réseaux interpénétrés tend vers une séparation de phases lorsque la synthèse des réseaux est simultanée (5% de POB) (matériaux blancs opaques selon les proportions PIB/PS). Le phénomène est accentué lorsque le réseau PS est réalisé en premier. Cette démixtion est limitée en synthétisant préalablement le réseau PIB dans le solvant styrène qui formera ensuite le second réseau.

#### **IV-** Références

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klemper, L.H. Serling, L.A. Utracki, Adv. Chem. Serv. No 239, ACS Washington DC, (1994).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J.E. Mark, A. Eisenberg, W.W. Graessley, L. Mandelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, G.D. Wignall, *Physical Properties of Polymers*, ACS Washington DC, (1993).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> S.C. Kim and L.H. Sperling, *IPNs around the world Science and Engineering*, John Wiley & Sons, (1997).

# Annexe B : Partie Expérimentale

Les modes opératoires des différentes synthèses des réseaux simples, des RIPs et des semi-RIPs reportés dans le manuscrit sont présentés dans cette partie expérimentale. Celle-ci comprend également la présentation des différentes techniques utilisées pour caractériser ces échantillons.

# I- Produits utilisés

### I-1- Liste des réactifs

Nom des réactifs	Formule et/ou abréviation	Fournisseur	Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	Densité (20°C)
Oppanol BV2000	HE=CHL	BASF	1970	/
Oppanol BV5000		BASF	4900	/
Oppanol BVD2000	HE={XXXXXX	BASF	1960	/
Oppanol DL4000	HO A K K CH	BASF	4400	/
Oppanol DL5000	$H_2$ $H_2$ $H_2$ $H_2$ $H_2$ $H_2$	BASF	5000	/
Desmodur N3300	Isocyanurate à base de diisocyanate d'hexaméthylène	BAYER	/	1,16
Basonat HI 100		BASF	/	/
1,3,5,7-tetramethylcyclo- tetrasiloxane	$D_4^H$ $H_{O-Si}^{CH_3} H_{O-Si}^{H}$ $CH_3^{O} H_{O-Si}^{H} H_{O-Si}^{H}$ $H_{O-Si}^{CH_3} H_{O-Si}^{H}$	ABCR	240,5	0,99
Styrène	CH=CH <sub>2</sub>	ACROS	104,15	0,91
Divinyl benzène	DVB CH=CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	ALDRICH	130,2	0,919

Méthacrylate de méthyle	$MMA \\ o \\ H_2 C = C - C - OCH_3 \\ CH_3$	ACROS	100,1	0,93
Méthacrylate de cyclohexyle	CHMA	ALDRICH	168,2	0,96
Diméthacrylate d'éthylène glycol	$EGDM$ $O CH_{3}$ $H_{2}C=C-C-OCH_{2}-CH_{2}O-C-C=CH_{2}$ $CH_{3}$	ALDRICH	198,2	1,051
1,14-diméthacrylate de tétradécanediol	$\begin{array}{c} 0 & 0 \\ H_2 C = C - C - O C H_2 (C H_2)_{12} C H_2 0 - C - C = C H_2 \\ C H_3 & C H_3 \end{array}$	ALDRICH	366,53	0,935
Dilaurate de dibutylétain	$\begin{array}{c} \text{DBTDL} \\ & \circ \\ $	ALDRICH	631,6	1,06
Catalyseur de Karstedt	$\begin{array}{ccc} CH_3 & CH_3 \\ CH_3 - \overset{I}{\underset{S}{S}} - O - \overset{I}{\underset{S}{S}} - CH_3 \\ \overset{I}{\underset{CH}{\overset{I}{\underset{CH}{CH}}} \\ CH \\ \overset{CH}{\underset{CH}{\overset{CH}{\underset{CH}{CH}_2}} \\ CH_2 \end{array} $	ABCR	381,48	0,85
tris(3- mercaptopropionate) de triméthylolpropane	$\begin{array}{c} \text{trithiol} \\ & \circ \\ \text{CH}_2 \circ -\text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \circ - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ &   & \circ \\ \text{CH}_2 \circ - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \\ & \circ \\ \text{O} \end{array}$	ALDRICH	398,5	1,21
Tétrakis(3- mercaptopropionate) de pentaérythritol	$\begin{array}{c c} t\acute{e}trathiol \\ \hline \\ H_2C - O - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - O - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - O - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - SH \\ H_2 - C - C - C - C - C - C - C - C - C - $	ALDRICH	488,6	1,28
2,2'-Azobis(2-méthyl- propionitrile) ou Azobisisobutyronitrile	$\begin{array}{c} \text{AIBN} \\ \overset{CH_3}{\underset{H_3}{\overset{I}{\underset{C}{N}=N=N-\overset{I}{\underset{C}{N}}}}_{\overset{I}{\underset{C}{N}}} \\ \overset{CH_3}{\underset{C}{N}} \overset{CH_3}{\underset{C}{N}} \\ \end{array}$	ACROS	164,2	/
peroxydicarbonate de dicyclohexyle	PCDH	Groupe Arnaud	286	/
peroxyde de benzoyle	BPO	Janssen Chemica	242,23	/

Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	ALDRICH	100,09	2,93

Tableau B-1: Liste des réactifs.

Analyse du réticulant Desmodur<sup>®</sup> N3300 :

Le Desmodur<sup>®</sup>N3300 est un mélange d'isocyanurates à base de diisocyanate d'hexaméthylène de différentes masses. En effet, les analyses SEC montrent un échantillon très polymoléculaire avec trois populations majoritaires de masses 520, 1200 et 2000 g.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, le Desmodur<sup>®</sup>N3300 contient différents isocyanurates à base de 3 à 9 molécules de diisocyanate d'hexaméthylène et sa fonctionnalité varie donc de 3 à 7. La teneur en masse de fonctions NCO par gramme de Desmodur<sup>®</sup>N3300 est donnée à 22% par le fournisseur. Cette valeur est utilisée par la suite pour calculer les différentes quantités à introduire.

Solvants	Fournisseur	Masse molaire (en g.mol <sup>-1</sup> )	Densité (20°C)	T <sub>éb</sub> (°C)
Toluène	ACROS	92,0	0,86	110
Chloroforme	Carlos Erba	119,4	1,50	61
Dichlorométhane	Carlos Erba	84,9	1,32	40
Acétone	Carlos Erba	58,1	0.79	56,5
Tétrahydrofurane	ACROS	72,1	0,89	66
Chloroforme deutérié	SDS	119,4	1,50	61

#### I-2- Liste des solvants

Tableau B-2: Liste des solvants.



I-3- Spectres RMN proton des polyisobutènes difonctionnels

Figure B-1 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du polyisobutène  $\alpha, \omega$ - divinylique



Figure B-2 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du polyisobutène  $\alpha, \omega$ - divinylidène



Figure B-3 : Spectre RMN <sup>1</sup>H du polyisobutène  $\alpha, \omega$ - dihydroxylé

### **II- Modes opératoires**

#### II-1- Synthèses des réseaux PIB

#### II-1-1- Réseaux simples à base de polyisobutène α,ω- divinylique

• Réticulation par réaction d'hydrosilylation :

lg de PIB BV2000 (ou BV5000) et 62  $\mu$ L (ou 27 $\mu$ L) de D<sub>4</sub><sup>H</sup> sont solubilisés dans un minimum de toluène (0,5mL). Cette solution est agitée sous argon pendant 30 min. 60 $\mu$ L (ou 25 $\mu$ L) d'une solution diluée dans le toluène de catalyseur de Karstedt (3,25.10<sup>-3</sup>g Pt/mL) sont introduits avant que la solution ne soit versée dans un moule (Figure B-4 avec paroi du moule en verre). Les concentrations en réticulant et en catalyseur correspondent alors respectivement à des rapports molaires [Si-H]/[C=C] = 1 et [Pt]/[C=C] = 10<sup>-3</sup>. La réaction est réalisée à 60°C pendant 6 heures. Un réseau simple de PIB transparent, élastique et gonflé de solvant est ainsi obtenu. Toute analyse est réalisée après évaporation complète du toluène sous vide d'une pompe à palette pendant 12 heures à 50°C.

• Réticulation par addition thiol-ène:

lg de PIB BV2000, 132 mg de trithiol (ou 122 mg de tétrathiol) et 20 mg d'AIBN sont solubilisés dans un minimum de chloroforme (1mL), en présence d'air. Les concentrations en réticulant et en amorceur correspondent alors à des rapports molaires [SH]/[C=C] = 1 et [AIBN]/[C=C] = 0,125. La solution homogène est introduite dans un moule qui est placé à 40°C pendant au moins 2 h 20 (cf. Chap. II § II-2-2). Un réseau de PIB translucide, élastique et gonflé de solvant est obtenu. Le solvant est évaporé sous vide d'une pompe à palette à 50°C pendant 12 heures.

#### II-1-2- Réseaux simples à base de polyisobutène α,ω- divinylidène

• Modification des fins de chaînes du PIB BVD 2000 :

lg de PIB BVD2000, 407 mg de trithiol (ou 498 mg de tétrathiol) et 21mg d'AIBN sont solubilisés dans 2mL de chloroforme en présence d'air. Les concentrations en réticulant et en amorceur sont alors telles que les rapports molaires valent [SH]/[C=C] = 3 (ou [SH]/[C=C] = 4) et [AIBN]/[C=C] = 0,125. La solution est agitée à 40°C pendant 12 h. Après réaction, le produit est précipité dans l'acétone, solvant de l'AIBN, du trithiol et du tétrathiol mais non solvant du PIB. Le PIB fonctionnalisé, ainsi purifié, est un liquide très visqueux, transparent.

• Réticulation du PIB fonctionnalisé thiol :

1g du PIB fonctionnalisé thiol est mélangé mécaniquement (sans solvant) à 0,3g de pâte d'oxyde de manganèse puis introduit dans un moule à température ambiante pendant 8 heures.

#### II-1-3- Réseaux simples à base de polyisobutène α,ω- dihydroxylé

1 g de PIB DL 4000 (ou DL 5000) et 0,106 g (ou 0,092 g) de Desmodur<sup>®</sup> N3300 sont solubilisés dans 1 mL de toluène. Cette solution est agitée sous argon pendant 30 min. Puis 3 mg (ou 2,6 mg) de DBTDL sont additionnés au mélange avant qu'il ne soit introduit dans un moule. Les concentrations en réticulant et en amorceur sont telles que les rapports molaires sont égaux à [NCO]/[OH] = 1,5 et [DBTDL]/[OH] = 0,013. La réaction est réalisée à 60°C pendant 6 heures. Un réseau de PIB transparent, élastique et gonflé de solvant est obtenu. Toute analyse est réalisée après évaporation complète du toluène.

#### II-2- Synthèses des réseaux interpénétrés

Les synthèses des RIP PIB/Plastomères en proportion massique 50/50 sont présentées ci-dessous pour exemple. Tous les RIPs sont synthétisés selon le même mode opératoire. Les quantités de chacun des précurseurs (PIB, monomère du plastomère, réticulant de chaque système, ...) sont bien entendu ajustées pour chaque composition choisie.

La synthèse des semi-RIPs PIB<sub>réticulé</sub>/Plastomères<sub>linéaires</sub> est identique à celle des RIPs seul le réticulant du plastomère n'est pas introduit dans le mélange réactionnel.

#### II-2-1- Réseaux interpénétrés PIB/PS 50/50.

1 g de PIB DL 4000 (*ou DL 5000*), 0,106 g (*ou 0,092 g*) de Desmodur<sup>®</sup> N3300 (tel que [NCO]/[OH] = 1,5) et 5mg de POB (0,5% en masse de styrène) sont solubilisés dans 1,1mL (1 g) de styrène et 0,119mL (0,11g) de divinylbenzène (11% en masse par rapport au styrène). Cette solution est agitée sous argon pendant 30 min. 3 mg (*ou 2,6 mg*) de DBTDL (tel que [DBTDL]/[OH] = 0,013) sont additionnés au mélange avant qu'il ne soit coulé dans un moule. Le programme thermique est de 60°C pendant 6 heures, 80°C pendant 2 heures et 100°C pendant 2 heures. Un RIP PIB/PS est obtenu.

#### II-2-2- Réseaux interpénétrés PIB/PMMA 50/50.

1 g de PIB DL 4000 (*ou DL 5000*), 0,106 g (*ou 0,092 g*) de Desmodur<sup>®</sup> N3300 (tel que [NCO]/[OH] = 1,5) et 5 mg de PCDH (0,5% en masse de MMA) sont solubilisés dans 1,07mL (1 g) de MMA, 0,028 mL (0,03g) d'EGDM (3% en masse de MMA) et un minimum de toluène (200µL). Cette solution est agitée sous argon pendant 30 min. Puis, 3 mg (*ou 2,6 mg*) de DBTDL (tel que [DBTDL]/[OH] = 0,013) sont additionnés au mélange avant qu'il ne soit coulé dans un moule. Le traitement thermique est fixé à 6 heures à 40°C puis 1 heure à 80°C. Le RIP PIB/PMMA , gonflé de toluène est ensuite placé sous vide afin d'éliminer le solvant. Le matériau final est transparent.

#### II-2-3- Réseaux interpénétrés PIB/PCHMA 50/50.

1 g de PIB DL 4000 (*ou DL 5000*), 0,106 g (*ou 0,092 g*) de Desmodur<sup>®</sup> N3300 (tel que [NCO]/[OH] = 1,5) et 10 mg de PCDH (1% en masse de CHMA) sont solubilisés dans

1,037mL (1 g) de CHMA et 0,028 mL (0,03g) d'EGDM (3% en masse de CHMA). Cette solution est agitée sous argon pendant 30 min. Puis, 3 mg (*ou 2,6 mg*) de DBTDL (tel que [DBTDL]/[OH] = 0,013) sont additionnés au mélange avant qu'il ne soit coulé dans un moule. Le traitement thermique est fixé à 6 heures à 40°C puis 1 heure à 80°C. Un RIP transparent est obtenu.

### **III-** Techniques d'analyses

#### **III-1 Etude cinétique par spectroscopie FTIR**

Les spectres infra-rouges sont enregistrés entre 1600 et 7000 cm<sup>-1</sup> sur un spectromètre BRUKER (ÉQUINOX 55) avec une moyenne de 10 acquisitions successives avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### III-1-1 Choix de la cellule IR

Deux plaques de fluorine (CaF<sub>2</sub>), transparentes dans le proche et moyen infrarouge jusqu'à 1000 cm<sup>-1</sup> sont donc utilisées pour former la cellule IR dans laquelle est introduit le mélange réactionnel. L'épaisseur de celle-ci est fixée par l'épaisseur du joint téflon<sup>®</sup> séparant les deux plaques de fluorine. La cellule est ensuite placée dans une enceinte thermorégulée (GRASEBY SPECAR) dans laquelle la température est régulée à  $\pm$  1°C à l'aide d'un thermocouple.



Figure B-4 : Cellule IR pour les cinétiques de formation des réseaux.

#### III-1-2- Détermination de l'épaisseur de l'échantillon.

Sur les spectres infrarouges, l'aire des pics est directement proportionnelle à la concentration en groupements réactifs à condition que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée. C'est pourquoi, l'épaisseur de l'échantillon est telle que l'absorbance des pics caractéristiques soit inférieure à 1 mais suffisante pour minimiser les incertitudes.

L'absorbance des bandes caractéristiques des fonctions vinyle et isocyanate à 6130cm<sup>-1</sup> et à 2270 cm<sup>-1</sup> respectivement sont mesurées en fonction de l'épaisseur de la cellule.



Figure B-5 : Absorbance des bandes à 6130 et 2270 cm<sup>-1</sup> en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Mélange PIB/styrène 50/50 en masse

L'absorbance du pic d'absorption correspondant aux groupements isocyanate n'est plus proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon dès 400µm, alors que celle des vinyles reste proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon de 100µm à 1mm. L'épaisseur de la cellule est donc choisie égale à 250µm.

Bande d'absorption	Nombre d'onde (début)	Nombre d'onde (fin)
Harmonique de vibration d'élongations des C-H de C=C à 6130 cm <sup>-1</sup> (styrène)	6185cm <sup>-1</sup>	6058cm <sup>-1</sup>
Harmonique de vibration d'élongations des C-H de C=C à 6167 cm <sup>-1</sup> (MMA et CHMA)	6220cm <sup>-1</sup>	6100cm <sup>-1</sup>
Harmonique de vibration d'élongations des C-H de C=C à 6108 cm <sup>-1</sup> (PIB BV2000)	6140cm <sup>-1</sup>	6080cm <sup>-1</sup>
Vibration d'élongations des S-H à 2575 cm <sup>-1</sup>	2600cm <sup>-1</sup>	2550cm <sup>-1</sup>
Vibration d'élongations des -N=C=O à 2270 cm <sup>-1</sup>	2478 cm <sup>-1</sup>	2122cm <sup>-1</sup>

Les bandes d'absorption des différentes fonctions réactives sont intégrées selon les bornes :

Tableau B-3: Gamme d'intégration des fonctions réactives lors des cinétiques de formationdes réseaux.

#### III-2- Etude cinétique par viscosimétrie

Un rotoviscosimètre RT20 de HAAKE est utilisé pour les études cinétiques par viscosimétrie. La réaction a lieu à température ambiante ( $\pm$  20°C), en présence d'air et sans solvant. Le PIB fonctionnalisé thiol est mélangé à la pâte de MnO<sub>2</sub> puis placé entre les deux mors plans (diamètre = 2 cm et écart entre les mors = 0,3mm). L'échantillon, au cours de la réticulation, est soumis à une déformation angulaire réversible de  $\gamma$  = 0.05° en cisaillement à une fréquence de 1Hz (Figure D-3).



Figure B-6 : Cinétique de formation des réseaux par rhéométrie.

Les très faibles déformations (domaine de viscoélasticité linéaire) imposées à l'échantillon permettent de mesurer en continu la viscosité du système au cours du temps sans perturber la réaction de réticulation.

#### III-3- Analyses thermomécaniques dynamique (DMA)

Les caractérisations thermomécaniques de différents matériaux synthétisés sont réalisées sur un appareil DMA Q800 (TA Instruments), avec une sollicitation en mode tension. La déformation imposée est de 0,05% (faible déformation réversible), la force de prétension de 120%. Les échantillons sont sollicités à une fréquence constante de 1 Hz avec une rampe de température de T=  $-100^{\circ}$ C à 200°C, à une vitesse de chauffage de 3°C/min. Les échantillons rectangulaires ont pour taille moyenne *L* : 20mm, *l* : 6mm et *e* : 0,5mm.

L'échantillon est soumis, à différentes températures à une contrainte (ou déformation) dont l'amplitude varie sinusoïdalement et la réponse du matériau est mesurée sous forme de déformation (ou contrainte). Afin que les modules mesurés soient indépendants de la sollicitation appliquée, cette dernière est de faible amplitude et n'influence pas les propriétés thermomécaniques du matériau. Suivant la nature du matériau utilisé, un déphasage  $\delta$  apparaît entre la sollicitation exercée sur le matériau et la réponse de ce dernier (Figure B-7).



Figure B-7 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique.

Ainsi le déphasage  $\delta$  est nul lorsque le matériau est uniquement élastique, et de 90° lorsque le matériau est parfaitement visqueux.

Selon le mode de sollicitation utilisé, tension ou cisaillement, les modules sont notés respectivement E ou G. Le module complexe d'un matériau E\*, caractérisant la résistance globale du matériau à la déformation, est défini comme le rapport de la contrainte ( $\sigma$ \*) sur la déformation ( $\epsilon$ ) : E\* =  $\sigma$ \* /  $\epsilon$  = E'+ i E''. Les grandeurs complexes E\*,  $\sigma$ \* sont utilisées en mécanique dynamique du fait de la sollicitation sinusoïdale. La partie réelle du module E', *module élastique ou de conservation*, mesure la capacité du matériau à stocker de l'énergie. Il est défini comme E' = E\* cos  $\delta$ . La capacité du matériau à dissiper de l'énergie est mesurée par la partie imaginaire E''du module appelée *module visqueux ou de perte* et est défini comme E'' = E\* sin $\delta$ . Enfin, la tangente de l'angle de déphasage (tan $\delta$ ) traduit la capacité d'amortissement du matériau. Pour caractériser un matériau, les spectres de DMA représentant E', E'' ou tan $\delta$  en fonction de la température ou de la fréquence sont enregistrés.

Les mesures de traction sont réalisées sur le même appareillage avec une vitesse de déformation de 0,5 mm/min et une force de pré-tension de 0,01N à 35 °C. Ces conditions expérimentales sont imposées par l'écartement maximum des mors et leur vitesse limite de déplacement ainsi que par la force maximum imposée par la machine aux films.

Les mesures en traction réalisées par la société BASF sont effectuées avec une vitesse de déformation de 200 mm/min et une force de pré-tension de 0,05N à température ambiante.

#### **III-4- Extraction des réseaux.**

La quantité de matière soluble d'un réseau correspond à la proportion de polymère non réticulé. Les matériaux sont extraits au Soxhlet avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à reflux pendant 72 heures. Les taux d'extractible sont calculés selon le rapport des masses :  $Mat.Ext.\% = \frac{(m_i - m_f)}{m_i}x100$ , où m<sub>i</sub> et m<sub>f</sub> sont respectivement les masses des réseaux avant et après extraction.

#### **III-5-** Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires moyennes et les indices de polymolécularité sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique. La séparation des masses se fait au travers de deux colonnes de porosité différente Styragel HR1 et Styragel HRSE. L'appareillage utilisé se compose d'une pompe modèle Waters 510, d'une vanne d'injection avec une boucle de 100µl et d'un réfractomètre différentiel Waters 410 comme détecteur. La phase mobile de THF est injectée à un débit constant de 1mL.min<sup>-1</sup>. L'étalonnage des masses se fait par étalonnage externe à partir d'échantillons standard de polystyrène.

#### III-6- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les températures de transitions vitreuses sont déterminées avec un appareil DSC 30 METTLER aux débuts des transitions marquées par la diminution de la capacité calorifique. La vitesse de chauffage est de 20°C.min<sup>-1</sup>.

#### III-7- Résonance magnétique nucléaire RMN <sup>1</sup>H.

Les spectres RMN du proton sont réalisés sur un spectromètre « AVANCE DPX 250 » de BRUKER avec une fréquence de travail de 250 MHz. Les polymères sont solubilisés dans le CDCl<sub>3</sub> à 20°C. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au déplacement chimique de la fraction non deutériée du solvant (à  $\delta$  = 7,26 ppm).

#### **III-9-** Spectroscopie UV-visible

Les mesures de spectroscopies dans le domaine UV-visible sont réalisées avec un spectromètre JASCO V570 avec une largeur de bande passante de 2 nm et une vitesse de balayage de 1000 nm/min.

#### III-10- Vieillissement des matériaux.

Pour accélérer le vieillissement , les matériaux sont placés dans une enceinte de vieillissement UV (puissance des lampes : 500W) à une température de 35°C.Les spectres d'absorption dans le domaine UV-visible sont enregistrés toutes les 24 heures et comparés au spectre mesuré initialement (avant vieillissement).

#### III-11- Imagerie AFM.

L'appareillage utilisé se compose d'une AFM « Dimension 3100 Scanning Probe Microscope » de VEECO et d'un « NanoScope<sup>®</sup> IIIa » permettant de traiter le signal. La fenêtre de balayage peut varier de 100 $\mu$ m à quelques dizaines de nanomètres. Le dispositif expérimental se compose d'une pointe (fréquence de résonance f<sub>0</sub>=250kHz) de dimension réduite, de manière à ne sonder que localement la surface, est fixée à l'extrémité d'une poutrelle flexible (pour ne pas dégrader l'échantillon). Au cours de son balayage, la pointe entre en contact avec les molécules de la surface par le biais d'une grande variété d'interactions.
## <u>Résumé</u>

De nouveaux matériaux à base d'oligomères de polyisobutène (PIB) ont été élaborés dans un double objectif : celui de l'étude détaillée des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses et celui de valoriser ces oligomères dans des applications industrielles. Les oligomères PIB terminés par des fonctions vinyle sont réticulés soit par hydrosilylation, soit par addition thiol-ène avec un thiol plurifonctionnel. Les oligomères PIB  $\alpha, \omega$ -dihydroxylé sont réticulés par addition des fonctions alcool sur un réticulant de type pluri-isocyanate conduisant à la formation de liaisons uréthane.

Maîtrisant l'élaboration de réseaux simples, nous avons ouvert une nouvelle voie de synthèse permettant d'associer le PIB à différents thermoplastiques au sein d'un RIP, avec comme objectif, entre autres, de réaliser des matériaux pour le revêtement. Le styrène (et les dérivés méthacryliques) polymérisant par voie radicalaire, le réseau PIB est synthétisé à partir de l'oligomère dihydroxy téléchélique réticulé par polyaddition. Une étude cinétique de la formation des réseaux a montré qu'une meilleure interpénétration des deux réseaux est obtenue lorsque le réseau PIB est formé avant le réseau thermoplastique. Les analyses DMA ont montré que les propriétés mécaniques du matériau sont améliorées par rapport à celles du réseau simple PIB. Ces RIPs, sur toute la gamme de composition, présentent également une bien meilleure tenue au vieillissement UV que les réseaux simples. Ainsi, l'architecture du RIP protège chacun des deux réseaux des agressions extérieures. Nous avons également caractérisé la morphologie des matériaux élaborés afin de mieux comprendre la relation entre leur structure et leurs propriétés. Ainsi la combinaison des analyses DMA et de la microscopie AFM nous ont permis de montrer que la morphologie des matériaux dépend à la fois du mode de synthèse et de la composition du matériau, chaque domaine de composition pouvant conduire à des applications très différentes.

## <u>Summary</u>

New polyisobutene (PIB) oligomers based materials have been synthesized keeping in mind the potential application of these materials into industrials projects. The vinyl terminated PIB oligomers are either crosslinked by hydrosilylation or by thiol-ene addition with a plurifunctional thiol compound. The  $\alpha,\omega$ -dihydroxyl PIB oligomers are crosslinked by addition of alcohol function on pluriisocyanate crosslinker leading to classical urethane crosslinking formation.

Once these single network formations were controlled, we developed a new way of synthesis which allowed combining PIB with different thermoplastics (PS, PMMA or PCHMA) into an IPN architecture. One of the aims was to build a convenient material for roofing. Whereas polystyrene and polymethacrylates are obtained by chain growth polymerization, the PIB network is synthesized through the  $\alpha,\omega$ -dihydroxyl PIB oligomer crosslinking. The kinetic study of the formation of each network in the IPNs has shown that the best interpenetration degree is obtained when the PIB network is formed before the thermoplastic network. The DMA analysis confirmed that the thermomechanical properties of those materials were improved compared to those of the PIB single network. The IPNs, whatever their composition, exhibit an improved UV resistance compared to single networks. The IPN architecture thus protects both networks against ageing. We also characterized the material morphology in order to understand the relationship between their structure and their properties. The DMA analysis and AFM microscopy showed that the material morphology depends on both the synthesis pathway and the material composition. And each composition domain can give materials leading to different potential applications.