



HAL
open science

Stratégies de structuration à l'état fondu des mélanges de polymères et développement de matériaux thermoplastiques électroactifs

Cédric Samuel

► **To cite this version:**

Cédric Samuel. Stratégies de structuration à l'état fondu des mélanges de polymères et développement de matériaux thermoplastiques électroactifs. Matériaux. Université de Lille, 2022. tel-04323335

HAL Id: tel-04323335

<https://hal.science/tel-04323335v1>

Submitted on 5 Dec 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NoDerivatives 4.0 International License

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée à l'Université de Lille

Par Dr. SAMUEL Cédric

Maitre-Assistant à l'Institut Mines Telecom Nord Europe (IMT NE) – Centre
d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation « Matériaux et Procédés » (CERI MP)

**STRATEGIES DE STRUCTURATION A L'ETAT
FONDU DES MELANGES DE POLYMERES ET
DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX
THERMOPLASTIQUES ELECTROACTIFS**

Soutenue le 10 Octobre 2022 à l'Institut Mines Telecom Nord Europe devant le jury suivant :

Jean-Marie Raquez – Président (Professeur, Université de Mons)

Philippe Cassagnau – Rapporteur (Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1)

Cyrille Sollogoub – Rapporteur (Professeur, Arts et Métiers Sciences et Technologies)

Philippe Poulin – Rapporteur (Directeur de recherche, Centre de Recherche Paul Pascal)

Yvan Chalamet – Examinateur (Professeur, Université Jean Monnet St Etienne)

Emmanuel Baudrin – Examinateur (Professeur, Université de Picardie Jules Verne)

Jean-Jacques Flat – Invité (Docteur, Directeur Programme R&D, Arkema)

Jérémie Soulestin – Garant (Professeur, Institut Mines Telecom Nord Europe)

TABLE DES MATIERES

Résumé	3
Glossaire	4
Curriculum vitae & notices d'activités	5
1. Interet des mélanges de polymères et positionnement des travaux	14
2. Structuration des mélanges de polymères biosourcés	19
2.1. Etude de mélanges immiscibles compatibilisés par extrusion réactive	19
2.2. Etude de mélanges immiscibles à morphologies (nano)fibrillaires	22
2.3. Etude de mélanges compatibles détectés par la mesure tension interfaciale.....	27
2.4. Etude de mélanges miscibles	30
2.5. Conclusions sur les stratégies de structuration des mélanges de polymères	34
3. Structuration de mélanges de polymères électroactifs	37
3.1. Mélanges miscibles PVDF / PMMA et propriétés piézoélectriques	37
3.2. Films orientés à base de PLA et propriétés piézoélectriques	40
3.3. Composites thermoplastiques électroconducteurs à base de PEDOT	43
3.4. Composites thermoplastiques électroactifs et poreux de type PVDF / LFP.....	45
3.5. Conclusions sur la structuration des mélanges de polymères électroactifs	47
4. Perspectives de recherche	50
4.1. Développement des matériaux thermoplastiques fonctionnels	50
4.2. Contribution avancée à l'étude des mélanges de polymères	53
Références	55

RESUME

Une synthèse de diverses études scientifiques portant sur les mélanges de polymères, une thématique majeure de la science des matériaux polymères, est proposée. Ces travaux ont été réalisés dans divers instituts de recherche entre 2008 et 2022, notamment à l’Institut Mines Télécom Nord Europe. Ces travaux de recherche sont organisés en deux volets principaux.

Le premier volet expose des travaux sur la structuration morphologique et interfaciale des mélanges de polymères biosourcés (principalement à matrice polyester de type PLA) par des procédés classiques de la plasturgie. Quatre stratégies sont considérées, à savoir (i) des mélanges compatibilisés par extrusion réactive, (ii) des mélanges à morphologies (nano)fibrillaires, (iii) des mélanges compatibles détectés par des mesures de tension interfaciale et (iv) des mélanges miscibles. Le deuxième volet propose ensuite une transposition de certaines stratégies au cas spécifique des matériaux thermoplastiques électroactifs afin de contrôler leur structuration par des procédés de la plasturgie. Cette partie traite majoritairement de mélanges miscibles à base de PVDF ou de PLA possédant des propriétés piézoélectriques notables ainsi que de composites thermoplastiques électroactifs à base de (nano)charges (in)organiques spécifiques.

Les spécificités structurales, morphologiques et interfaciales induites par les diverses approches sont systématiquement mises en lumière ainsi que les liens avec les propriétés finales. L’efficacité et les limites des diverses stratégies sont également discutés. Enfin, sur la base des expertises développées et questions restant ouvertes, des perspectives de recherche sont proposées autour de deux thèmes, à savoir le développement de matériaux thermoplastiques fonctionnels et une contribution avancée à l’étude des mélanges de polymères.

GLOSSAIRE

ABS – Acrylonitrile-butadiène-styrène

C_a , C_{a-crit} – Nombre capillaire et nombre capillaire critique

LFP – Lithium iron(II) phosphate

MDO – Machine-direction orientation

PA, PA6, PA11, PA12 – Poly(amide), poly(amide-6), poly(amide-11), poly(amide-12)

PANI – Poly(aniline)

PBAT – Poly(butylène adipate-*co*-téréphtalate)

PBS – Poly(butylene succinate)

PBSA – Poly(butylene succinate-*co*-adipate)

PC14 – Poly(ω -hydroxytetradecanoic acid)

PC-BPA – Polycarbonate de bisphénol-A

PCi – Polycarbonate isosorbide

PE, iPP – Poly(éthylène) et poly(propylène) isotactique

mPE, miPP – Poly(éthylène) et poly(propylène) isotactique de type métallocène

zPE, ziPP – Poly(éthylène) et poly(propylène) isotactique type Ziegler-Natta

PEDOT:PSS – Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate)

PEiT – Poly(éthylène isosorbide-*co*-téréphtalate)

PEO – Poly(ethylene oxide)

PLA, PLLA, PDLA – Poly(acide lactique), poly(L-Lactide), poly(D-Lactide)

PLA-J – Poly(acide lactique) modifié par du Joncryl®

PLA-*g*-MA – Poly(acide lactique)-*g*-anhydride maléique

PMMA – Poly(methyl methacrylate)

PMMA-*co*-MAA - Poly(methyl methacrylate-*co*-methacrylic acid)

PPS – Poly(phenylene sulfide)

PPO – Poly(phenylene oxide)

PVDF – Poly(vinylidene fluoride)

PVDF-TrFE – Poly(vinylidene fluoride-*co*-trifluoroethylene)

TBD – 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

UCST – Upper critical solution temperature

CURRICULUM VITAE & NOTICES D'ACTIVITES

Nom/Prénom(s) : SAMUEL Cédric Sébastien

Date de naissance : 26/06/1984 (38 ans)

Grade : Maître-Assistant, classe normale

Etablissement d'affection : Institut Mines Telecom Nord Europe

Adresse professionnelle : Institut Mines Telecom Nord Europe (IMT NE), Centre d'Enseignement de Recherche et d'Innovation « Matériaux et Procédés » (CERI MP), 764 Boulevard Lahure, 59500 Douai

Adresse Email : cedric.samuel@imt-nord-europe.fr

Parcours académique

2011 **Diplôme de Doctorat** en Chimie et Sciences des Matériaux soutenue à l'Université Jean Monnet de St-Etienne (Nov. 2011), Thèse « Apport de la farine plastifiée dans les mélanges à matrice polyester pour des applications films » soutenue devant :

FLEURY Etienne (Professeur, INSA Lyon, Président)

HUNEAULT Michel (Professeur, Université de Sherbrooke, Rapporteur)

LOURDIN Denis (Directeur de recherche, INRA Nantes, Rapporteur)

BECQUART Frederic (Maître de Conférence, IMP Lyon, Examineur)

JANIN Claude (Société ULICE LIMAGRAIN, Invité)

LIBE Nadège (Société ULICE LIMAGRAIN, Invité)

CHALAMET Yvan (Maître de Conférence Habilité, IMP Lyon, Co-Directeur)

MAJESTE Jean-Charles (Professeur, IMP Lyon, Co-Directeur)

2007 **Diplôme de Master Recherche** « Sciences des Matériaux, Nanomatériaux et Multimatériaux » de l'Université Paul Sabatier Toulouse III

2007 **Diplôme d'Ingénieur** de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, spécialité « Matériaux et Procédés »

2004 **Diplôme Universitaire de Technologie** « Mesures Physiques », spécialité « Mesures et Contrôles Physico-Chimiques »

Parcours professionnel

Depuis 2014 **Maître-Assistant** à l'Institut Mines Telecom Nord Europe, Centre d'Enseignement de Recherche et d'Innovation « Matériaux et Procédés »

Thème de recherche : Mélanges de polymères, polymères thermoplastiques électroactifs, recyclage / recyclabilité des polymères thermoplastiques

Enseignement : Rhéologie et viscoélasticité des matériaux polymères, matériaux polymères biosourcés et biodégradables, matériaux polymères fonctionnels

2011 – 2014 **Post-Doctorant** à l'Université de Mons, Service des Matériaux Polymères et Composites

Thème de recherche : Mélanges de polymères biosourcés hautes-performances (projet SINOPLISS-POLYEST, Région Wallonie), Nanocomposites

thermoplastiques à base de nanotubes de carbone et d'argiles synthétiques lamellaires (projet européen FP7-NMP POCO, projet POPCORN Région Wallonie)

- 2008 – 2011 **Doctorant** à l'Université de St-Etienne, Ingénierie des Matériaux Polymères, Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (UMR CNRS 5223)
Thème de recherche : Plastification de l'amidon, mélanges de polymères biodégradables, procédés d'extrusion réactive (projet FUI DIFEXBIO)
Enseignement : Initiation aux matériaux polymères, transformation des matériaux thermoplastiques
- 2007 – 2008 **Ingénieur qualité** au Centre National d'Etudes Spatiales – Thales Aerospace
Missions : Analyse et quantification du dégazage des matériaux thermoplastiques en environnement spatial, développement de bancs d'essais et de modélisation

Activités d'encadrement de doctorants, post-doctorants et stagiaires

DOC1 **T Dadouche (soutenu en 2017, financement IMT NE, directeur MF Lacrampe, taux d'encadrement 50%)** Intérêt des polyesters biosourcés à architecture macromoléculaire complexe pour le développement de mélanges à morphologies (nano)fibrillaires

DOC2 **A Dhont (soutenu en 2018, financement Chaire Eiffage, directeur J Soulestin, taux d'encadrement 33%)** Impacts du procédé de fabrication sur les propriétés thermorhéologiques de liants routiers purs et modifiés aux polymères

DOC3 **A Raj (soutenu en 2019, financement IMT NE, directeur K Prashantha, taux d'encadrement 50%)** Development of novel biobased PLLA / polyamide binary blends with improved interfaces and enhanced thermomechanical properties for high-performances applications

DOC4 **A De Neef (soutenu en 2019, co-tutelle IMT NE – UMONS, financement IMT NE – UMONS, directeurs J Soulestin et JM Raquez, taux d'encadrement 50%)** Processing of PVDF / PMMA Films by Melt-State Extrusion-Casting: Impact of PMMA on Beta-Phase Crystallization and Related Piezo/Ferroelectric Properties

DOC5 **M Ben Achour (soutenu en 2021, co-tutelle IMT NE – UPHF, financement Commission Européenne - FEDER – INTERREG projet BIOHARV, directeurs MF Lacrampe et C Courtois, taux d'encadrement 50%)** Etude des propriétés piézoélectriques du polymère biosourcé PLA pour la récupération d'énergie vibratoire

DOC6 **A Karst (thèse en co-tutelle IMT NE – INSA Strasbourg / ICS, financement IMT NE – INSA Strasbourg, soutenance prévue en 2023, directeurs J Soulestin et H Pelletier, taux d'encadrement 33%)** Intérêt des mélanges PEO / PEDOT:PSS et développement d'objets électroconducteurs par extrusion à l'état fondu

DOC7 **M Pascaud (thèse CIFRE, financement Groupe TERA, soutenance prévue en 2024, directeur F Thevenet, taux d'encadrement 33%)** Intérêt de mélanges PANI / polyurethane à morphologies poreuses pour l'ultra-détection d'ammoniac

DOC8 **T Lotenberg (thèse en co-tutelle IMT NE – UPJV / LRCS, financement ANR, soutenance prévue en 2024, directeur E Baudrin, taux d'encadrement 50%)** Fabrication et étude de mélanges PEO / PVDF hautement chargé en LiFePO₄ pour application batterie redox

PDOC1 **T Parpaite (2015 – 2016, financement IFMAS projet P3A4)** Elaboration et étude de mélanges hautement biosourcés PLLA / Poly(carbonate-co-isosorbide) pour application hautes – performances

PDOC2 S Magana (2015 – 2016, financement IMT NE) Optimisation de la synthèse par polycondensation d'élastomères incorporant des monomères furaniques

PDOC3 A Bouzouita (2016 – 2018, financement IFMAS projet P3A4) Elaboration et étude de mélanges hautement biosourcés PLLA / Poly(éthylène-co-isosorbide terephthalate) pour application hautes – performances

PDOC4 V Sessini (2017 – 2018, financement Commission Européenne - FEDER – INTERREG projet BIOHARV) Synthèse par extrusion réactive et étude de polyuréthanes biosourcés ferro/piézoélectriques à base de résorcinol et de cadavérine

PDOC5 C Duc (2017 -2018, financement partiel Commission Européenne - FEDER – INTERREG projet BIOHARV) Elaboration et étude de mélanges PEO / PEDOT:PSS hautement conducteurs extrudables pour application électronique imprimée 3D

PDOC6 E Da Silva (2021 – 2021, financement IMT NE projet SAMBA 4.0) Elaboration et étude de capteurs hautement sensibles à l'ammoniac à base de mélanges poreux PANI / polyurethane

MAS1 D Chomat (2009, taux d'encadrement 75%, Master Recherche Univ. St-Etienne) Conception d'une filière instrumentée et étude rhéologique de l'amidon plastifié

MAS2 A De Neef (2013 – 2015, taux d'encadrement 75%, Master par alternance Helha Mons) Conception d'un banc de polarisation haute tension et élaboration / étude de films piézoélectriques base PVDF

MAS3 A David (2014, taux d'encadrement 50%, Master Recherche Univ. Lille) Synthèse de liquides ioniques et modification / étude structurale de films piézoélectriques base PVDF

MAS4 J Piquet (2015 – 2017, taux d'encadrement 50%, Master par alternance Univ. Valenciennes) Qualification d'un goniomètre haute température et étude de la tension interfaciale de mélanges de polymères

MAS5 A Barbas (2017, taux d'encadrement 100%, Master Recherche Univ. Lille) Mise en forme et étude structurale de films étirés à base de PLA

MAS6 YO Adjoua (2017, taux d'encadrement 100%, Master Recherche Univ. Lille) Modification du PBS par extrusion réactive et étude des propriétés thermomécaniques

MAS7 A Thiam (2017 – 2018, taux d'encadrement 100%, Master par alternance Univ. Valenciennes) Formulation de mélanges et composites à base de PLA et mise en forme de films étirés par extrusion-MDO

MAS8 A Fauchaux (2017 – 2019, taux d'encadrement 100%, Master par alternance Univ. Valenciennes) Etude structurale et piézoélectrique de films étirés à base de PLA par extrusion-MDO

MAS9 T Bonmatin (2018 – 2019, taux d'encadrement 100%, Master par alternance Univ. Valenciennes) Etude structurale et piézoélectrique de copolymères à base de PVDF

MAS10 Y Berrada (2020, taux d'encadrement 33%, Master Recherche Univ. St-Etienne) Etude bibliographique de la filabilité de mélanges de polymères et de (nano)composites

MAS11 L Lecointre (2020, taux d'encadrement 100%, Master PolyTech Lille) Etude bibliographique de la piézoélectricité des polymères biosourcés et de la cristallisation assistée par champ électrique / magnétique

MAS12 J Bossu (2021, taux d'encadrement 50%, Master INSA Valenciennes) Mise en œuvre par extrusion de composites poreux hautement chargés en LFP pour application batteries stationnaires

MAS13 M El Aabassi (2021, taux d'encadrement 100%, Master Recherche Univ. Lille) Etude de la thermoformabilité de polyoléfines pour emballages alimentaires hautement recyclables

Activités de montage, gestion et participation à des projets de recherche

PROJ1 DIFEXBIO (2008 – 2011, contributeur scientifique – doctorant, financement FUI, partenaires majeurs Limagrain-Ulice / Toray Plastic Films) Démonstration industrielle de films extrudés en biopolymères

PROJ2 POCO (2012 – 2013, contributeur scientifique – post-doctorant, financement EU FP7 NMP, partenaires majeurs Techniker / Solvionic / Purac) Carbon nanotube confinement strategies to develop novel polymer matrix composites

PROJ3 SINOPLISS-POLYEST (2013 – 2014, contributeur scientifique – post-doctorant, financement Région Wallonne, monopartenaire) Polyesters biosourcés pour applications haute-performances

PROJ4 POPCORN (2014, contributeur scientifique – post-doctorant, financement Région Wallonne, partenaire CORI) Peintures anti-corrosion incorporant des argiles lamellaires

PROJ5 IFMAS P3A2 (2015 – 2018, contributeur scientifique, financement IFMAS, partenaire Roquette) Formulation et transformation de mousses polymères biosourcés

PROJ6 IFMAS P3A4 (2015 – 2018, contributeur scientifique, financement IFMAS, partenaire Roquette / ULille) Formulation et transformation de mélanges de polymères biosourcés hautes-performances

PROJ7 TOTAL (2015 – 2018, contributeur scientifique principal, financement industriel, partenaire Total PetroChemicals) Evaluation de la tension surface / interfaciale de polyoléfines à l'état fondu par goniométrie et rhéométrie

PROJ8 BIOHARV (2016 – 2021, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement EU INTERREG V FWVL, partenaires UMons / ULille / UPHF / Centexbel) Polymères biosourcés piézoélectriques pour la μ -génération d'énergie

PROJ9 PIEZOFAB (2017, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement INTERCARNOT, partenaire IMT Atlantique) Impression 3D de polymères fluorés piézoélectriques

PROJ10 NANOCYL (2018, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement industriel, partenaire Nanocyl) Impression 3D d'électrodes ABS / nanotubes de carbone

PROJ11 THALES (2019, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement industriel direct, partenaire Thales Belgium) Extrusion & propriétés de films fonctionnels pour applications militaires

PROJ12 CYRCKUS (2019 – 2021, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement Région HdF / FEDER, partenaire WIPAK) Equipe de recherche mixte public – privé sur le développement d'emballages recyclables monomatières

PROJ13 FIBIAS++ (2020 – 2024, coordinateur WP & contributeur scientifique, partenaires IRT Nantes / Faurecia) De la fibre imprégnée à la structure (WP1 Formulation et extrusion-calandrage de films thermoplastiques recyclés à faible impact carbone)

PROJ14 SAMBA4.0 (2021 – 2022, co-porteur / coordinateur & contributeur scientifique, partenaire IMT NE CERIEE) Matériaux poreux à base de mélanges PANI / polyurethane pour capteurs d'ammoniac

PROJ15 NASTOR (2021 – 2024, coordinateur WP & contributeur scientifique, financement ANR PRC, partenaire LRCS / LEPMI / ICGM) Fabrication de granules poreux hautement chargé en matériaux actifs pour application batteries stationnaires

PROJ16 GENEPI (2022 – 2025, porteur / coordinateur de projet & contributeur scientifique principal, financement ANR JCJC, monopartenaire) Etude, transformation et optimisation de matériaux piézoélectriques biosourcés pour la récupération d'énergie vibrationnelle

Articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture

ACL1 C Samuel*, JM Raquez, P Dubois *Polymer* 2013 vol.54, p.3931, PLLA / PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties?

ACL2 C Samuel*, J Cayuela, I Barakat, AJ Müller, JM Raquez, P Dubois *ACS applied materials & interfaces* 2013 vol.5, p.11797, Stereocomplexation of PLLA enhanced by PMMA: improved processability and thermomechanical properties of stereocomplexable PLLA-based materials

ACL3 **C Samuel***, **S Barrau**, **JM Lefebvre**, **JM Raquez**, **P Dubois** *Macromolecules* **2014** vol.47, p.6791, Designing multiple-shape memory polymers with miscible polymer blends: evidence and origins of a triple-shape memory effect for miscible PLLA / PMMA blends

ACL4 **C Samuel**, **Y Chalamet***, **F Boisson**, **JC Majesté**, **F Becquart**, **E Fleury*** *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014** vol.52, p.493, Highly efficient metal-free organic catalysts to design new environmentally-friendly starch-based blends

ACL5 **S Spinella**, **J Cai**, **C Samuel**, **J Zhu**, **SA McCallum**, **Y Habibi**, **JM Raquez**, **P Dubois**, **R Gross*** *Biomacromolecules* **2015** vol.16, p.1818, PLA / poly(ω -hydroxytetradecanoic acid) reactive blending: A green renewable approach to improving PLA properties

ACL6 **C Samuel***, **JM Raquez**, **P Dubois** *Conference Paper - Proceedings of the 30th International Conference of the Polymer Processing Society* **2015** ([10.1063/1.4918395](https://doi.org/10.1063/1.4918395)) Biobased poly(lactides)/poly(methyl methacrylate) blends: A perfect association for durable and smart applications ?

ACL7 **S Spinella**, **C Samuel***, **JM Raquez**, **SA McCallum**, **R Gross***, **P Dubois*** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016** vol.4, p.2517, Green and efficient synthesis of dispersible cellulose nanocrystals in biobased polyesters for engineering applications

ACL8 **A Bouzouita**, **C Samuel**, **D Notta-Cuvier**, **J Odent**, **F Lauro**, **P Dubois**, **JM Raquez*** *Journal of Applied Polymer Science* **2016** vol.133, p.43402, Design of highly tough PLLA-based ternary blends for automotive applications

ACL9 **J Odent***, **JM Raquez**, **C Samuel**, **S Barrau**, **A Enotiadis**, **P Dubois**, **E Giannelis** *Macromolecules* **2017** vol.50, p.2896, Shape-memory behavior of PLA / silica ionic hybrids

ACL10 **M Yousfi***, **T Dadouche (doctorant)**, **D Chomat**, **C Samuel**, **J Soulestin**, **MF Lacrampe**, **P Krawczak** *RSC Advances* **2018** vol.8, p.22023, Development of nanofibrillar morphologies in PLLA / poly(amide) blends: role of the matrix elasticity and identification of the critical shear rate for the nodular / fibrillar transition

ACL11 **A De Neef (doctorant)**, **C Samuel***, **G Stoclet**, **M Rguiti**, **C Courtois**, **P Dubois**, **J Soulestin**, **JM Raquez** *Soft Matter* **2018** vol.14, p.4591, Processing of PVDF-based electroactive / ferroelectric films: Importance of PMMA and cooling rate from the melt state on the crystallization of PVDF beta-crystals

ACL12 **G Rapp**, **C Samuel**, **J Odent**, **JM Raquez**, **P Dubois**, **PO Bussiere**, **JL Gardette**, **S Therias*** *Polymer degradation and stability* **2018** vol.150, p.92, Peculiar effect of stereocomplexes on the photochemical ageing of PLA / PMMA blends

ACL13 **C Duborper**, **C Samuel***, **AC Akue-Asseko**, **C Loux**, **MF Lacrampe**, **P Krawczak** *Polymer Engineering & Science* **2018** vol.58, p.503, Design of biobased PBS foams by single-screw extrusion: Identification of relevant rheological parameters controlling foam morphologies

ACL14 **C Ennawaoui***, **H Lifi**, **A Hajjaji**, **C Samuel**, **M Rguiti**, **S Touhtouh**, **A Azim**, **C Courtois** *Polymer Engineering & Science* **2019** vol.59, p.1455, Dielectric and mechanical optimization properties of porous poly(ethylene-co-vinyl acetate) copolymer films for pseudo-piezoelectric effect

ACL15 **C Samuel***, **T Parpaite**, **MF Lacrampe**, **J Soulestin**, **O Lhost** *Polymer Testing* **2019** vol.78, p.105995, Melt compatibility between polyolefins: Evaluation and reliability of interfacial / surface tensions obtained by various techniques

ACL16 **A Raj (doctorante)**, **K Prashantha**, **C Samuel*** *Journal of Applied Polymer Science* **2020** vol.137, p.48440, Compatibility in biobased PLLA / polyamide binary blends: From melt-state interfacial tensions to (thermo)mechanical properties

ACL17 **A Raj (doctorante)**, **C Samuel***, **N Malladi**, **K Prashantha** *Polymer Engineering & Science* **2020** vol.60, p.1902, Enhanced (thermo)mechanical properties in biobased PLLA / poly(amide-12) blends using high shear extrusion processing without compatibilizers

ACL18 **C Duc* (post-doctorante)**, **G Stoclet**, **J Soulestin**, **C Samuel** *ACS Applied Polymer Materials* **2020** vol.2, p.2366, PEO / PEDOT:PSS Blends: An Efficient Route to Highly Conductive Thermoplastic Materials For Melt-State Extrusion Processing?

ACL19 **A Raj* (doctorante)**, **K Prashantha**, **C Samuel** *Frontiers in Materials* **2020** vol.7, p.193, Role of compatibilizer in improving the properties of PLA / PA12 blends

ACL20 **T Dadouche (doctorant)**, **M Yousfi***, **C Samuel**, **MF Lacrampe**, **J Soulestin** *Polymer Engineering & Science* **2020** vol.61, p.1324, (Nano)Fibrillar morphology development in biobased PBSA / PA11 blown films

ACL21 **A De Neef (doctorant)**, C Samuel*, H Amorín, G Stoclet, R Jiménez, P Dubois, J Soulestin, JM Raquez *ACS Applied Polymer Materials* 2020 vol.2, p.3766, Beta Phase Crystallization and Ferro-and Piezoelectric Performances of Melt-Processed PVDF Blends with PMMA Copolymers Containing Ionizable Moieties

ACL22 **T Dadouche (doctorant)**, M. Yousfi*, C Samuel, J Soulestin, MF Lacrampe *Conference Paper - Proceedings of the 35th International Conference of the Polymer Processing Society* 2020 ([10.1063/1.5142938](https://doi.org/10.1063/1.5142938)) The in-situ micro/nano-fibrillation concept as an efficient route for the enhancement of the processability and mechanical properties of bio-based polymeric blown films

ACL23 C Ennawaoui*, A Hajjaji, C Samuel, E Sabani, A Rjafallah, I Najihi, M Laadissi, M Loualid, M Rguiti, A El Ballouti, A Azim *Applied System Innovation* 2021 vol.4, p.57, Piezoelectric and Electromechanical Characteristics of Porous Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Copolymer Films for Smart Sensors and Mechanical Energy Harvesting Applications

ACL24 **V Sessini* (post-doctorante)**, C Nguyen Thai, H Amorín, R Jiménez, C Samuel, S Caillol, J Cornil, S Hoyas, S Barrau, P Dubois, P Leclère, JM Raquez *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2021 vol.9, p.14946, Solvent-Free Design of Biobased Non-isocyanate Polyurethanes with Ferroelectric Properties

ACL25 W Han*, Q Govignon, A Cantarel, C Samuel, F Schmidt *Conference Paper – Proceedings of the 24th International Conference on Material Forming* 2021 ([10.25518/esaform21.4351](https://doi.org/10.25518/esaform21.4351)) Modeling the reactive PA6 flow for LCM processes

Communication orales dans des événements (inter)nationaux

COM1 C Samuel*, JC Majesté, Y Chalamet, F Becquart, E Fleury (JEPO 2010, La Teste De Buch, France) Mise en œuvre et caractérisation d'un mélange de polymères thermoplastiques compostables

COM2 C Samuel*, JC Majesté, Y Chalamet, F Becquart, E Fleury (SINAL Exhibition 2011, Châlons-En-Champagne, France) Démonstration de films extrudés en biopolymères

COM3 C Samuel, JM Raquez, P Dubois* (MACRO 2014, Chiang Mai, Thaïlande) Biobased PLLA / PMMA blends: A perfect association for durable applications?

COM4 C Samuel*, JM Raquez, P Dubois (PPS 2014, Cleveland, USA) Biobased PLLA / PMMA blends: A perfect association for durable applications?

COM5 A Bouzouita*, JM Raquez, F Lauro, C Samuel, D Notta-Cuvier, P Dubois (5th Workshop of Green Chemistry and Nanotechnologies 2014, San Sebastian, Espagne) PLA / PMMA based blends toughened with commercial impact modifiers for automotive applications

COM6 C Samuel*, JM Raquez, P Dubois (GFP 2014, St-Malo, France) Advanced shape-memory effects in miscible PLLA / PMMA blends

COM7 A Bouzouita*, C Samuel, D Notta-Cuvier, J Odent, F Lauro, JM Raquez, P Dubois (Eurofiller Polymer Blends 2015, Montpellier, France) Development of toughened PLLA / PMMA bio-based materials for automotive applications

COM8 C Duborper*, C Samuel, C Loux, MF Lacrampe, P Krawczak (ESAFORM 2016, Gand, Belgique) Influence of rheological characteristics on the morphology of biobased polymers chemically-foamed by single-screw extrusion

COM9 MF Lacrampe*, M Yousfi, T Dadouche (doctorant), D Chomat, C Samuel, J Soulestin, P Krawczak (GFR 2016, Lille, France) Procédé d'autorenforcement de thermoplastiques par fibrillation in-situ: Développement de composites PLLA / PA11 thermoplastiques biosourcés

COM10 ACA Asseko*, MF Lacrampe, C Samuel, P Krawczak (Séminaire IFMAS 2016, Villeneuve D'Ascq, France) Caractérisation des conductivités thermiques de matériaux hétérogènes de type mousses alvéolaires

COM11 C Samuel* (Journées industrielles Nanomines 2016, Paris, France) Perspectives For Nanocomposites in Specific/Advanced Applications with Multifunctional Nanoparticles

- COM12 **C Samuel*** (Séminaire Anton Paar 2016, Les Ulis, France) Apport de la rhéologie élongationnelle pour l'étude des biopolymères et des mélanges de polymères biosourcés
- COM13 **C Samuel*, J Soulestin** (GFP 2016, Marseille, France) Biobased PLLA / poly(amide) blends: Morphology / crystallization relationships
- COM14 **C Samuel*, J Soulestin** (BIOPOL 2017, Mons, Belgique) Nucleation effects in biobased PLLA / poly(amide) blends: Morphology / crystallization / interface relationships
- COM15 **A Raj* (doctorante), C Samuel, K Prashantha** (JEPO 2017, Dunkerque, France) Interfacial properties in renewable poly(lactic acid)/polyamide blends & related thermomechanical properties
- COM16 **A De Neef* (doctorant), C Samuel, J Soulestin, P Dubois, JM Raquez** (Eurofillers Polymer Blends 2017, Hersonissos, Grèce) Impact of cooling rate on the crystallization of PVDF / PMMA blends: From Flash DSC to the processing of PVDF-based electroactive films
- COM17 **S Magana* (post-doctorant), C Samuel** (ICBMC 2017, Nantes, France) Biobased PLLA / poly(butylene sebacate) blends: Crystallization, miscibility & impact of catalyzed-exchange reactions
- COM18 **N Ykhlef*, C Samuel*** (Séminaire IFMAS 2017, Villeneuve d'Ascq) Thermoplastique vert allégé
- COM19 **C Samuel*, M Ben Achour (doctorant), C Courtois, S Barrau, JM Raquez** (PPS 2018, Boston, USA) PLLA: A biobased material with remarkable piezoelectric properties for emerging applications?
- COM20 **C Samuel*, T Parpaite, O Lhost, J Soulestin** (PPS 2018, Boston, USA) Melt-state compatibility between polyolefins: Evaluation and relevance of interfacial / surface tensions obtained by various techniques
- COM21 **A De Neef* (doctorant), C Samuel, J Soulestin, P Dubois, JM Raquez** (PPS 2018, Boston, USA) A straightforward melt processing of electroactive PVDF-based blends via calendaring-extrusion technology
- COM22 **A Bouzouita* (post-doctorante), C Samuel, T Parpaite, MF Lacrampe, M Collinet, S Bourbigot, G Fontaine, S Marcille, H Amedro, J Soulestin** (ACS 2018, Nouvelle-Orléans, USA) Role of isosorbide comonomer on interfacial tension with subsequent morphologies & mechanical properties of biobased PLLA / poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) blends
- COM23 **A Dhont* (doctorant), C Samuel, J Soulestin, F Loup, F Olard** (MACRO 2018, Cairns, Australie) Rheological investigation of the temperature-dependent bitumen structure
- COM24 **A Raj* (doctorante), C Samuel, K Prashantha** (BIPOCO 2018, Balatonfüred, Hongrie) Preparation of (nano)structured PLLA / PA12 blends by high speed extrusion
- COM25 **B Stubbe*, A Cardot, M Ben Achour (doctorant), S Barrau, C Samuel, C Courtois, L Ruys** (ICBTP 2018, Gand, Belgique) Biobased textiles for energy harvesting applications
- COM26 **C Samuel*, M Ben Achour (doctorant), C Courtois, S Barrau, B Stubbe, V Sessini (post-doctorante), JM Raquez** (Colloque SFIP Matériaux Biosourcés 2018, Alençon, France) Poly(L-Lactide): A Biobased Material with Remarkable Piezoelectric Properties For Emerging Applications?
- COM27 **C Samuel*, T Parpaite, O Lhost, J Soulestin** (Eurofillers Polymer Blends 2019, Palerme, Italie) Melt-state compatibility between polyolefins: Evaluation and relevance of interfacial / surface tensions obtained by various techniques
- COM28 **T Parpaite* (post-doctorant), C Samuel, M Collinet, S Bourbigot, G Fontaine, S Marcille, H Amedro, J Soulestin** (Eurofillers Polymer Blends 2019, Palerme, Italie) Reactive extrusion of biobased polymer blends containing isosorbide
- COM29 **C Duc* (post-doctorante), C Samuel, J Soulestin** (ANM 2019, Aveiro, Portugal) PEDOT:PSS/PEO: a melt-processable blend for flexible conductive electrodes?
- COM30 **M Ben Achour* (doctorant), M Rguiti, S Barrau, MF Lacrampe, JM Raquez, C Samuel, C Courtois** (Journée des Jeunes Polymeristes du Nord 2019, Villeneuve d'Ascq, France) Piezoelectric and Electromechanical properties of biobased poly(L-lactide) stretched films for energy harvesting applications

COM31 **M Ben Achour*** (doctorant), **M Rguiti**, **S Barrau**, **MF Lacrampe**, **JM Raquez**, **C Samuel**, **C Courtois** (AMPSECA 2019, Marrakech, Maroc) Piezoelectric and electromechanical properties of biobased PLLA stretched films for energy harvesting applications

COM32 **C Samuel***, **M Ben Achour** (doctorant), **C Courtois**, **S Barrau**, **S Stubbe**, **C Courtois** (Workshop Team² 2019, Villeneuve d'Ascq) Plastiques intelligents, connectés, avancés ou multifonctionnels : De quoi parler-on et quid de leur recyclage ?

COM33 **T Dadouche** (doctorant), **M. Yousfi***, **C Samuel**, **J Soulestin**, **MF Lacrampe** (PPS 2020, Cesme-Izmir, Turquie) The in-situ micro/nano-fibrillation concept as an efficient route for the enhancement of the processability and mechanical properties of bio-based polymeric blown films

COM34 **C Samuel***, **M Ben Achour** (doctorant), **C Courtois**, **S Barrau**, **B Stubbe**, **JM Raquez** (Séminaire I-Trans Club Nouveaux Matériaux 2020, online) Poly(L-Lactide): A Biobased Material with Remarkable Piezoelectric Properties For Emerging Applications?

COM36 **W Han***, **Q Govignon**, **A Cantarel**, **C Samuel**, **F Schmidt** (ESAFORM 2021, online) Modeling the reactive PA6 flow for liquid composite molding processes

COM36 **A Karst*** (doctorante), **Q Bailleul**, **Q Weinbach**, **D Favier**, **T Parpaite**, **M Bouquey**, **H Pelletier**, **C Samuel**, **J Soulestin** (PPS 2021, Montreal, Canada) Synthesis and characterization of PEDOT, an intrinsically conductive polymer

COM37 **C Samuel*** (MechaPlasTronic Connection, Bourg-En-Bresse, 2021) Mise en forme en voie fondu et applications des plastiques piézoélectriques et électroconducteurs : Tour d'horizon des derniers résultats originaux obtenus à l'IMT Nord Europe

Communication par affiche dans des événements (inter)nationaux

COM38 **C Samuel***, **S Barrau**, **G Stoclet**, **JM Lefebvre**, **JM Raquez**, **P Dubois** (BIOPOL 2013, Rome, Italie) Dual and multiple shape-memory effects in miscible PLLA/PMMA blends

COM39 **C Samuel***, **JM Raquez**, **P Dubois** (BPG 2013, Houffalize, Belgique) Biobased poly(lactides) / PMMA blends: From a shear-induced miscibility to heat-resistant stereocomplexable formulations

COM40 **C Samuel***, **JM Raquez**, **P Dubois** (GFP-BPG 2014, Tourcoing, France) Biobased poly(lactides) / PMMA blends: From a shear-induced miscibility to heat-resistant stereocomplexable formulations

COM41 **C Samuel***, **S Barrau**, **G Stoclet**, **JM Lefebvre**, **JM Raquez**, **P Dubois** (BPG 2014, Gand, Belgique) Dual and multiple shape-memory effects in miscible PLLA/PMMA blends

COM42 **S Spinella***, **J Cai**, **C Samuel**, **J Zhu**, **Y Habibi**, **JM Raquez**, **P Dubois**, **R Gross** (ACS 2014, Washington, USA) Reactive extrusion compatibilization of PLA with poly(omega-hydroxytetradecanoic) results in important improvements in PLA properties

COM43 **S Spinella***, **C Samuel**, **JM Raquez**, **G Lo Re**, **P Dubois**, **R Gross** (ACS 2016, Washington, USA) Modifying cellulose nanocrystals for enhanced dispersion in polylactide

COM44 **S Spinella***, **C Samuel**, **JM Raquez**, **M Ganesh**, **P Dubois**, **R Gross** (2016, Washington, USA) From compatibilizing polymer blends to enzymatic polymerizations using reactive extrusion

COM45 **J Odent***, **JM Raquez**, **C Samuel**, **S Barrau**, **A Enotiadis**, **P Dubois**, **E Giannelis** (BIOPOL 2017, Mons, Belgique) Polylactide/silica ionic hybrids as new shape-memory designs

COM46 **A Raj*** (doctorante), **C Samuel**, **K Prashantha** (Journée de Jeunes Chercheurs Ugépé-Geproc 2017, Douai, France) Interfacial properties in renewable poly(lactic acid) / polyamide blends & related thermomechanical properties

COM47 **T Dadouche*** (doctorante), **C Samuel**, **M Yousfi**, **D Chomat**, **R Mincheva**, **MF Lacrampe**, **P Krawczak** (Journée de Jeunes Chercheurs Ugépé-Geproc 2017, Douai, France) Interet des structures macromoléculaires complexes pour la préparation de mélanges à morphologie (nano)fibrillaires

COM48 **C Samuel, K Prashantha, TC Nguyen*, M Ben Achour (doctorant), B Stubbe, C Courtois, M Rguiti, S Barrau, P Leclère, JM Raquez** (Journée de Jeunes Chercheurs Ugépi-Geproc 2017, Douai, France) Macroscale to Nanoscale Characterizations of Piezoelectric/Ferroelectric Biopolymers For Energy Harvesting Applications

COM49 **T Parpaite* (post-doctorant), C Samuel, J Soulestin, MF Lacrampe, M Collinet, S Bourbigot, G Fontaine, S Marcille** (Séminaire IFMAS 2017, Villeneuve d'Ascq, France) Compoundage de polymères biosourcés multiphasés

COM50 **C Samuel*, A Bouzouita (post-doctorante), T Parpaite, G Fontaine, S Bourbigot, J Soulestin** (PPS 2018, Boston, USA) Role of Isosorbide Comonomer on the Compatibility of Poly(L-Lactide) / Poly(Ethylene-co-Isosorbide Terephthalate) Blends

COM51 **M Ben Achour (doctorant), C Samuel, M Rguiti*, S Barrau, MF Lacrampe, C Courtois** (AMPSECA 2019, Marrakech, Maroc) Piezoelectric biosourced films for energy harvesting applications

COM52 **C Samuel*, M Ben Achour (doctorant), C Courtois, S Barrau, B Stubbe, V Sessini (post-doctorante), JM Raquez** (Eurofillers Polymer Blends 2019, Palerme, Italie) Poly(L-Lactide): A Biobased Material with Remarkable Piezoelectric Properties For Emerging Applications?

Activités d'enseignement

2009 / 2010 – **Initiation à la science des polymères** (TP, niveau L3, 32h, Université Jean Monnet St-Etienne)

2009 / 2011 – **Transformation des polymères** (TP, niveau M2, 64h, Université Jean Monnet St-Etienne)

Depuis 2014 – **Rhéologie appliquée à la science et à la transformation des polymères** (cours magistraux, TD & TP, niveau M1 – M2, 32h/an, IMT NE)

Depuis 2014 – **Mélanges de polymères, Polymères biodégradables et biosourcés, Polymères électroactifs** (cours magistraux, niveau M1 – M2, 12h/an, IMT NE)

Depuis 2019 – **Responsable de l'UV de spécialisation « Composites & Polymères du Futur »** (gestion administrative, coordination des équipes, relations avec les intervenants industriels, développement de nouveaux modules) dans le cadre du parcours « Eco-Matériaux, Industrie & Génie Civil » (IMT NE)

Charges collectives et activités administratives

Depuis 2015 – **Responsable du laboratoire « Rhéologie »** du CERI Matériaux & Procédés de l'IMT NE comprenant 4 rhéomètres dynamiques / capillaires, 1 analyseur mécanique dynamique et 1 goniomètre (formation du personnel, gestion des consommables, maintenance, upgrades, etc...)

Depuis 2015 – Membre du bureau régional du **Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP Section Nord)**

2018 / 2020 – **Membre du groupe de travail dédié recherche** dans le cadre de la fusion des départements « Technologie des Polymères et Composites et Ingénierie Mécanique » et « Génie Civil et Environnement » de l'IMT NE

Depuis 2020 – **Coordinateur / Animateur de l'Axe de recherche « Matériaux et Procédés Avancés »** du CERI « Matériaux et Procédés » de l'IMT NE

Depuis 2020 – **Membre du Comité de Pilotage Elargi** du CERI « Matériaux et Procédés » de l'IMT NE

1. INTERET DES MELANGES DE POLYMERES ET POSITIONNEMENT DES TRAVAUX

Les travaux présentés traitent d'un sujet scientifique et industriel majeur, à savoir celui des mélanges de polymères. Un mélange de polymères est défini comme un mélange d'au moins deux substances macromoléculaires à des concentrations supérieures à 2% et ce type de matériaux thermoplastiques représente à minima près de 35% de la consommation totale de polymères^{1,2}. Ce chiffre est étonnant mais s'explique par leurs divers bénéfices technico-économiques. En effet, les approches basées sur des mélanges de polymères permettent de développer à moindre coût de nouveaux matériaux thermoplastiques répondant à des demandes complexes en termes de propriétés finales (raideur, ductilité, ténacité, température de fléchissement sous charge, résistance au feu et solvants, imperméabilité aux gaz, hydrophobicité / hydrophilicité, propriétés antistatiques, etc...) et d'aptitude à la mise en forme par des procédés de la plasturgie^{1,2}. De plus, les mélanges de polymères sont rapidement déployables à l'échelle industrielle via les procédés modernes d'extrusion bivis (éventuellement réactifs). Ces approches sont donc plébiscitées par les producteurs de matériaux polymères (ex. Bayblend™ ABS / PC, Makroblend™ alliages base PC, Noryl™ alliages base PPO, Xyron™ alliages base PPS, etc...) et par les formulateurs – transformateurs (associations subtiles, confidentielles et / ou empiriques de divers matériaux thermoplastiques).

La communauté scientifique a amplement supporté le développement industriel des mélanges via de nombreuses études de nature expérimentale, numérique et / ou théorique (plus de 450.000 articles répertoriées depuis 1970 avec le mot-clé « polymer blends » sur *Google Scholar*). Les préoccupations principales portent sur (i) la compréhension des phénomènes rhéologiques et interfaciaux gouvernant la structure / morphologie des mélanges (notamment dans des conditions d'écoulement représentatives des procédés de la plasturgie), (ii) l'identification des relations structures / morphologies – propriétés finales (notamment

mécaniques et thermomécaniques) et (iii) la mise au point de diverses stratégies permettant de contrôler la structure / morphologie des mélanges. Les travaux présentés dans cette synthèse contribuent donc à l'exploration de ces problématiques à travers des études expérimentales sur la structuration morphologique et interfaciale des mélanges de polymères à l'état fondu par diverses stratégies applicables aux procédés de la plasturgie. Cependant, ces travaux menés sur la période 2008 – 2022 se déroulent dans un contexte particulier lié à l'émergence de nouveaux matériaux polymères, en particulier les matériaux thermoplastiques biosourcés (éventuellement biodégradables) et les matériaux thermoplastiques présentant des fonctionnalités avancées (notamment des propriétés électroactives). Les travaux menés sont donc motivés par deux questionnements fondamentaux.

Questionnement n°1 – Dans le contexte des mélanges de polymères biosourcés, quelles sont les stratégies efficaces et pertinentes pour structurer ces matériaux par des procédés de la plasturgie ? Les mélanges de polymères présentent régulièrement des morphologies biphasiques en raison d'une forte incompatibilité thermodynamique^{1,2}. La compatibilisation des mélanges de polymères est donc souvent indispensable via des copolymères (éventuellement réactifs) jouant le rôle d'émulsifiant. Cependant, les mélanges à base de polyesters biosourcés sont bien adaptés à une synthèse *in-situ* à l'état fondu des compatibilisants en utilisant des catalyseurs spécifiques induisant des réactions de type transestérification. Cette stratégie d'extrusion réactive semble donc pertinente à explorer. Toutefois, compte tenu du développement commercial d'une vaste palette de matériaux thermoplastiques biosourcés (grades spécifiques extrusion / injection et nouveaux polymères incorporant des comonomères biosourcés spécifiques), d'autres stratégies de structuration sans compatibilisants sont possibles en jouant simplement sur les mécanismes de déformation des gouttes lors de l'écoulement à l'état fondu et / ou sur leurs propriétés interfaciales intrinsèques^{3,4}. Un premier volet de ce document dressera donc une synthèse des diverses stratégies explorées pour la structuration des

mélanges de polymères biosourcés par des procédés de la plasturgie avec (si possible) l'identification des liens entre les structures induites et les propriétés résultantes. Dans un premier temps, la compatibilisation de mélanges immiscibles de type PBAT / amidon plastifié par extrusion réactive via des catalyseurs spécifiques sera présentée. Dans un deuxième temps, des stratégies de structuration sans compatibilisants sera décrite, avec (i) l'étude de mélanges à matrice PLA et phase dispersée PA conduisant à des morphologies (nano)fibrillaires par des procédés de la plasturgie, (ii) l'étude de mélanges « naturellement » compatibles détectés par des mesures de tension interfaciale à l'état fondu et (iii) l'étude de mélanges miscibles PLA / PMMA présentant des phénomènes physico-chimiques originaux. Enfin, des conclusions seront exposées sur l'intérêt et les limites de chaque stratégie pour la structuration des mélanges de polymères biosourcés par des procédés de la plasturgie.

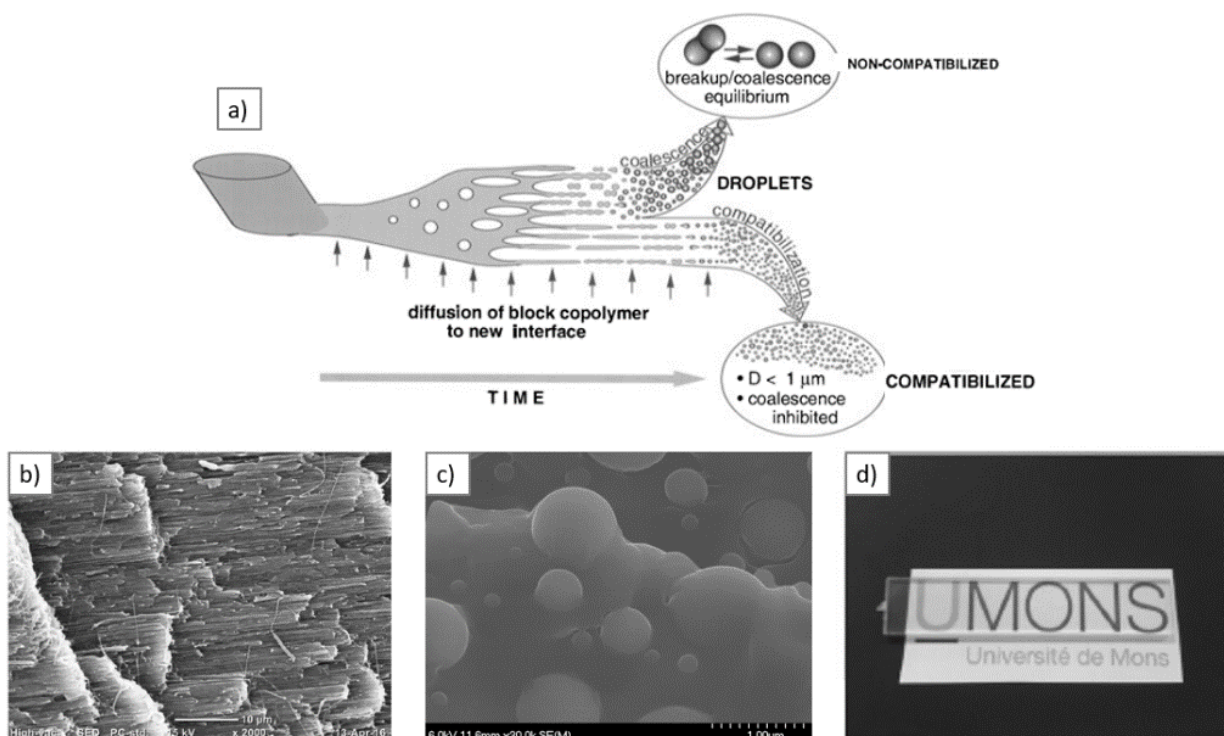


Figure 1 : Principe du phénomène de déformation – rupture – coalescence des gouttes sous écoulement et de la compatibilisation des mélanges de polymères⁵ (a). Exemple de morphologies d'intérêt potentiellement obtenues en absence de compatibilisants : mélanges à morphologies (nano)fibrillaires (b), mélanges fortement compatibles au niveau interfacial (c) et mélanges miscibles (d).

Questionnement n°2 – Les stratégies basées sur des mélanges de polymères sont-t-elles pertinentes dans le cas des matériaux thermoplastiques électroactifs, notamment en vue de leur transformation par des procédés de la plasturgie ? Les matériaux thermoplastiques électroactifs sont une classe émergente de matériaux fonctionnels et les matériaux thermoplastiques piézoélectriques possèdent la capacité de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique de manière réversible. Ces matériaux permettent la mise au point de capteurs, de transducteurs / actuateurs et de récupérateurs d'énergie pour de futurs dispositifs électroniques flexibles de type *IoT*⁶. Des opportunités de développement pour la plasturgie dans des applications à forte valeur ajoutée sont donc à saisir à moyen terme mais le déploiement à l'échelle industrielle de ces matériaux reste complexe pour des raisons économiques et techniques (coûts matière élevés > 10 – 20 € / kg, transformation complexe à l'état fondu avec de nombreux post-traitements, performances techniques souvent peu satisfaisantes et performances environnementales médiocres). La structuration de ces matériaux par des approches basées sur les mélanges de polymères est peu étudiée mais la transposition de certaines stratégies (précédemment décrites pour les mélanges de polymères biosourcés) pourrait lever certains verrous. Un second volet de ce document dressera donc une synthèse des travaux sur la structuration de mélanges de polymères électroactifs par des procédés de la plasturgie avec (si possible) l'identification des liens entre les structures induites et les performances fonctionnelles. Dans un premier temps, le cas des polymères ferroélectriques et piézoélectriques sera considéré, avec (i) l'étude de mélanges miscibles PVDF / PMMA couplés à un procédé d'extrusion – calandrage et (ii) l'étude du PLA (et de mélanges à base de PLA) en tant que biopolymère piézoélectrique obtenu par un procédé d'extrusion – orientation sans polarisation sous haute tension. Dans un deuxième temps, des travaux préliminaires seront exposés sur le développement de composites thermoplastiques électroactifs en exploitant des approches basées sur des mélanges de polymères. Ces travaux se déclinent sur (i) des

composites PEO / PEDOT:PSS possédant des propriétés notables d'électroconduction et (ii) des composites poreux à base de PVDF fortement chargés en particules inorganiques électroactives pour les futures batteries stationnaires. Des conclusions seront enfin exposées sur l'intérêt des approches basées sur des mélanges de polymères pour le cas spécifique des matériaux thermoplastiques électroactifs.

Sur des travaux développés dans cette synthèse, un dernier volet sera naturellement consacré aux perspectives de recherche pour les 10 – 20 prochaines années. Deux thèmes de recherche seront explicités, à savoir le développement des matériaux thermoplastiques fonctionnels et une contribution avancée à l'étude des mélanges de polymères.

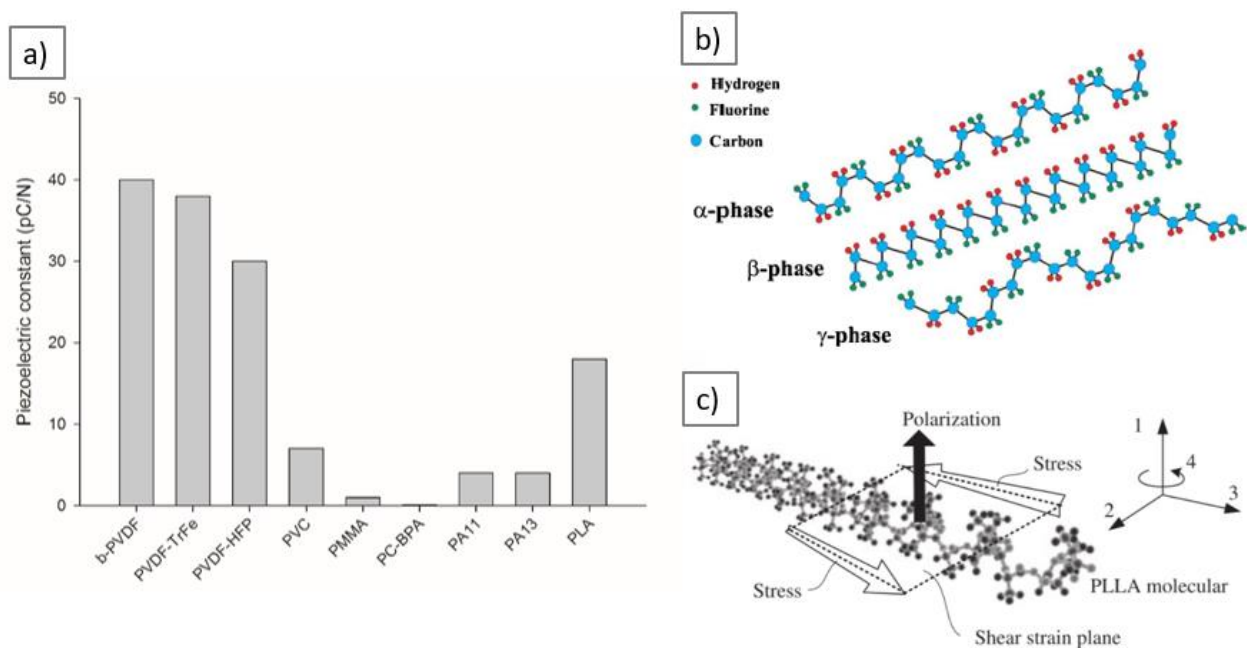


Figure 2 : Propriétés piézoélectriques de quelques matériaux polymères thermoplastiques (a). Cas du PVDF avec la nécessité de générer la phase cristalline polaire beta suivi d'une polarisation sous champ électrique pour obtenir des films électroactifs⁷ (b). Cas du PLA avec la nécessité d'obtenir un état orienté pour obtenir des propriétés piézoélectriques sans polarisation⁸ (c).

2. STRUCTURATION DES MELANGES DE POLYMERES BIOSOURCES

2.1. Etude de mélanges immiscibles compatibilisés par extrusion réactive

La compatibilisation de mélanges immiscibles par extrusion réactive a été étudiée à l'Université Jean Monnet en 2008 – 2011 dans le cadre du développement de films minces alimentaires à base de matériaux thermoplastiques biosourcés et biodégradables (thèse de doctorat C. Samuel, projet DIFEXBIO, collaboration UJM – Limagrain)^{9,10}. Le système retenu est basé sur des mélanges PBAT / amidon thermoplastique permettant d'atteindre une aptitude optimale à la mise en forme par extrusion-gonflage et une vitesse de biodégradation contrôlée pour des coûts matière maîtrisés. Un procédé complexe d'extrusion bivis a été développé pour réaliser diverses opérations sur ces mélanges à l'état fondu en une seule étape (plastification de l'amidon par le glycérol, mélangeage PBAT / amidon thermoplastique à l'état fondu, compatibilisation et modification des mélanges, **Figure 3a**). L'amidon thermoplastique a été utilisé à hauteur de 35% en masse et des morphologies typiques de mélanges immiscibles (de type goutte-matrice) ont été obtenues (**Figure 3b**), le diamètre de la phase dispersée étant compris entre 2 μm et 500 nm en fonction des conditions opératoires et du taux de glycérol incorporé dans l'amidon. Ces résultats ont été attribués à des mécanismes classiques de déformation – rupture – coalescence de gouttes contrôlés par le rapport de viscosité^{3,4}. Les propriétés mécaniques obtenues pour ces mélanges étaient relativement intéressantes et en accord avec les applications visées, notamment en termes de rigidité (proche de 100 – 150 MPa) et de ductilité (allongement à la rupture > 400%) (**Figure n°3c**). Les propriétés rhéologiques sous écoulement élongationnel ont été évaluées et le caractère hautement étirable à l'état fondu de ces mélanges a été démontré attestant d'une excellente aptitude à la mise en forme par extrusion-gonflage. Cependant, des expériences d'étirage uniaxial sous MEB ont montré que la qualité des interfaces PBAT / amidon thermoplastique étaient médiocre avec une décohésion interfaciale importante sous déformation mécanique.

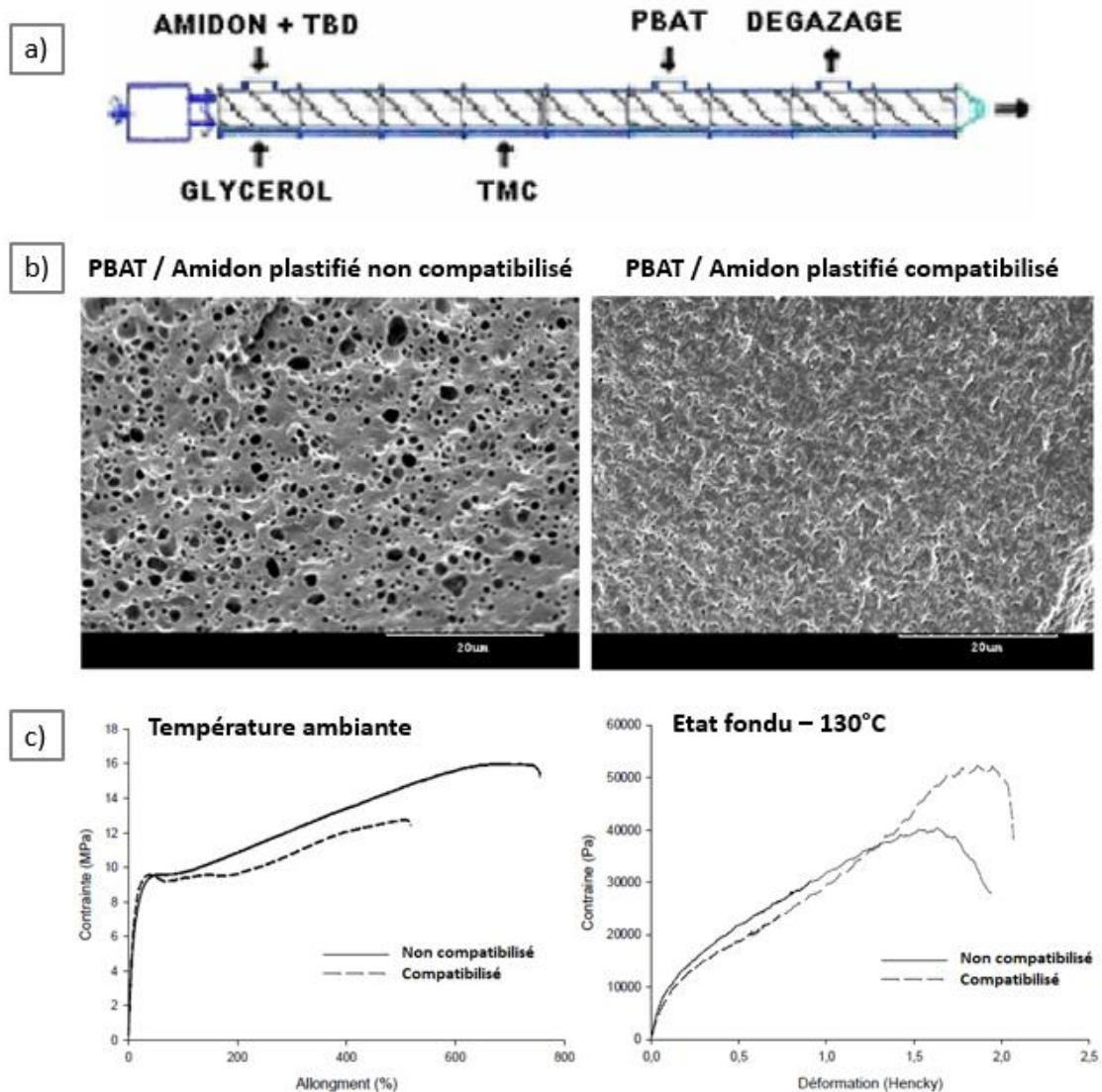


Figure 3 : Procédé d'extrusion réactive utilisé pour la formulation de mélanges PBAT / amidon plastifié en une seule étape incluant la plastification de l'amidon, le mélangeage PBAT / amidon thermoplastique et la compatibilisation / modification des mélanges (a). Morphologies des mélanges PBAT / amidon thermoplastique après μ -injection et extraction de la phase minoritaire (b, échelle 20 μ m). Propriétés mécaniques des mélanges PBAT / amidon thermoplastique à température ambiante et à l'état fondu (c).

Cette faible adhésion interfaciale entre le PBAT et l'amidon thermoplastique a conduit à la mise en place d'une stratégie de compatibilisation par extrusion réactive. Ces mélanges sont particulièrement propices à des réactions d'échange de type transestérification conduisant à la formation de copolymères *in situ* durant le mélangeage des constituants par extrusion bivis (**Figure 3a**). Cette stratégie est relativement classique mais l'originalité a résidé dans

l'utilisation de catalyseurs organiques (bases fortes de type TBD) fortement actifs pour ces réactions d'échanges et stables en présence d'humidité. Un impact significatif du TBD à faible concentration (200 ppm) a été observé sur les morphologies (réduction du diamètre de la phase dispersée dans la gamme 200 – 400 nm et distribution plus homogène des tailles) (**Figure 3b**) et sur les propriétés mécaniques des mélanges (augmentation de la ductilité et de l'étirabilité à l'état fondu) (**Figure 3c**). Ces phénomènes ont été partiellement attribués à la production *in situ* de copolymères compatibilisants à l'interface PBAT – amidon thermoplastique. Leur présence en quantité significative a été suspectée indirectement par rhéométrie dynamique mais également par étirage uniaxial sous MEB avec la mise en évidence d'interfaces cohésives. Il convient de mentionner que ces catalyseurs organiques restent particulièrement actifs pour de multiples réactions simultanées, notamment des (co)polymérisations par ouverture de cycle de monomères cycliques. Le procédé devient alors complexe et génère des structures difficiles à caractériser mais possédant des performances finales finement ajustables.

La compatibilisation de mélanges immiscibles par extrusion réactive via des réactions d'échange de type transestérification a également été étudiée à l'Université de Mons en 2013 – 2014 pour des mélanges PLA / PC14 (polyester élastomérique biodégradable synthétisé par voie enzymatique) (post-doctorat C. Samuel, collaboration UMons – Rensselaer Polytechnic Institute)¹¹. Des catalyseurs organométalliques plus classiques (tetrabutoxyde de titane) ont été considérés et des effets significatifs ont été mis en évidence sur les morphologies des mélanges en présence de 200 ppm de catalyseurs (réduction du diamètre de la phase dispersée, distribution plus homogène des tailles et augmentation de l'adhésion interfaciale) avec des améliorations remarquables des propriétés mécaniques (augmentation drastique de la ductilité). Outre les performances mécaniques, l'intérêt de cette étude a également résidé dans la détection par RMN 2D des copolymères compatibilisants PLA-*co*-PC14 formé *in situ* mais leur quantité reste inconnue à ce stade.

La compatibilisation de mélanges de polymères biosourcés par extrusion réactive (via des catalyseurs spécifiques favorisant la formation *in situ* de compatibilisants durant le mélangeage des constituants à l'état fondu) semble être une stratégie efficace et aisée à mettre en œuvre pour certains mélanges à matrice polyester. La structuration morphologique et interfaciale de ces mélanges est nettement améliorée ainsi que les performances finales. Parmi les questions en suspens, la quantité de copolymères formés et les paramètres interfaciaux de ces mélanges compatibilisés restent à explorer. Des modèles mécaniques prédictifs pour la ductilité / tenacité prenant en compte la taille des gouttes et les paramètres interfaciaux pourraient également être d'intérêt. Cette stratégie semble être transposable à divers mélanges biosourcés mais son efficacité est plus nette pour des mélanges à matrices rigides et peu ductiles (*ex.* PLA) que pour des mélanges à matrice semi-cristallines ductiles (*ex.* PBAT). De plus, il convient de mentionner que cette stratégie ne fonctionne pas pour certains mélanges de polymères, notamment des mélanges PLA / PA, et d'autres stratégies de structuration morphologique et interfaciale doivent être développées.

2.2. Etude de mélanges immiscibles à morphologies (nano)fibrillaires

Dans certaines conditions d'écoulement, les phases dispersées peuvent adopter des formes fibrillaires à très haut facteur de forme et de diamètre submicronique. Ces morphologies dites (nano)fibrillaires peuvent apparaître durant certaines phases de transformation à l'état fondu des mélanges de polymères et sont particulièrement intéressantes pour améliorer la ductilité / la ténacité des matrices thermoplastiques fragiles. La présence de compatibilisant n'est pas nécessaire et les mécanismes de déformation des gouttes lors de l'écoulement à l'état fondu jouent ici un rôle majeur. La génération de morphologies (nano)fibrillaires pour des mélanges biosourcés PLA / PA a donc été étudiée à l'IMT NE en 2014 – 2017 (thèse de doctorat T. Dadouche)^{12,13}. Ce système possède un intérêt industriel modeste mais peut être considéré

comme un système « modèle » potentiellement transposable à d'autres mélanges. En effet, les paramètres rhéologiques des matériaux sont manipulables via (i) l'utilisation de divers grades de PA présentant des propriétés rhéologiques variées et (ii) la modification rhéologique du PLA par des agents de type Joncryl®. Le taux de phase dispersée de PA dans les matrices PLA a été fixé à 20 % et les rapports de viscosité / élasticité (k et k') ont été évalués par rhéométrie aux gradients de vitesse de cisaillement représentatifs des procédés (80 s^{-1} dans la filière d'extrusion et 8000 s^{-1} dans la buse de μ -injection). Deux grades de PA11 (PA11-HV et PA-LV, haute viscosité et faible viscosité) et deux matrices PLA (PLA et PLA-J, standard et modifié Joncryl®) ainsi qu'un mélange PLA / PA6 ont été considérés. Bien que les conditions rhéologiques soient théoriquement favorables à la formation de fibrilles ($k \approx 3.2 - 3.4$ et $C_a / C_{a\text{-critique}} > 10$), des morphologies goutte-matrice ont été obtenues pour le mélange PLA / PA6 (**Figure 4a**). Cet effet a été attribué à la forte élasticité des gouttes de PA6 comparée à celle de la matrice PLA ($k' \approx 2.1 - 4.1$) qui semble défavoriser la formation de fibrilles via une modification importante du nombre capillaire critique. Aucune amélioration des propriétés mécaniques n'est relevée avec une forte décohésion interfaciale attestant du faible intérêt des mélanges PLA / PA à morphologie goutte-matrice. En revanche, un processus de (nano)fibrillation apparaît nettement pour les mélanges PLA / PA11 mis en forme par μ -injection (**Figure 4b**), le diamètre des fibrilles étant proche de 300 – 500 nm pour le mélange PLA / PA11-HV. Il en a été déduit que seul l'imposition d'un gradient de vitesse élevé permettait de satisfaire les conditions rhéologiques conduisant à la formation de (nano)fibrilles. Le rapport d'élasticité semble jouer un rôle important pour favoriser l'apparition des morphologies (nano)fibrillaires. Ces conclusions ont été confirmées avec des mélanges PLA-J / PA11 présentant une élasticité améliorée de la matrice PLA. Des (nano)fibrilles sont systématiquement obtenues, y compris par extrusion (**Figure 4c**). Concernant les performances mécaniques, de nettes améliorations ont été observées en termes de ductilité des pièces injectées

et des performances optimales ont été obtenues avec les mélanges PLA / PA11-HV attestant d'une corrélation avec la taille des (nano)fibrilles.

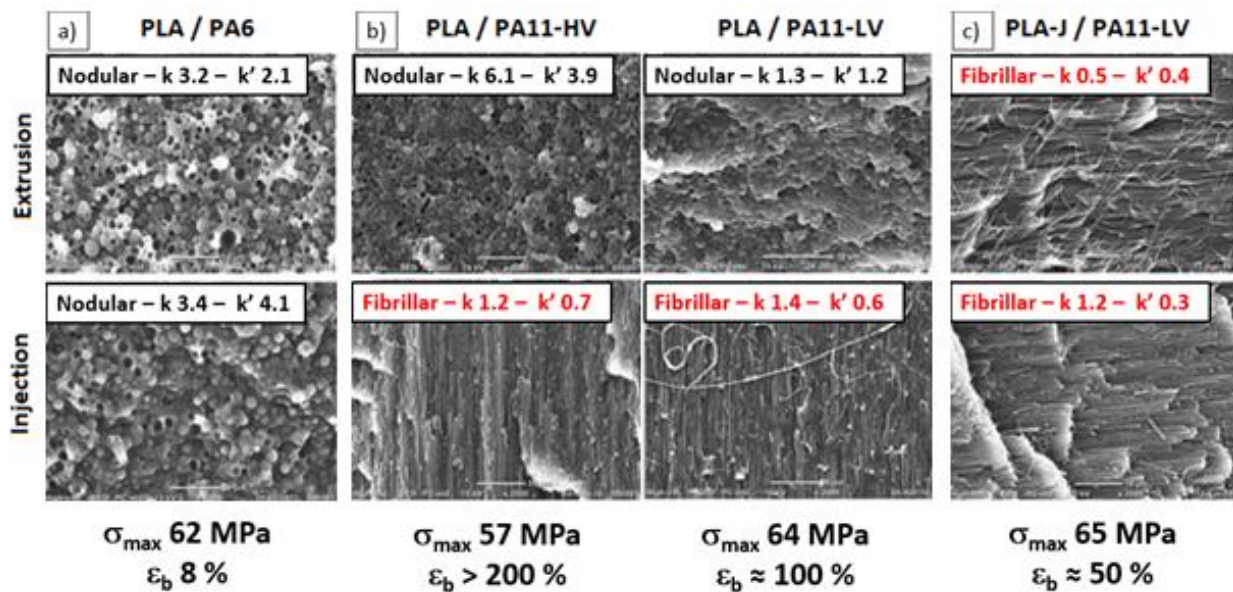


Figure 4 : Morphologies des divers mélanges PLA / PA obtenues par extrusion et μ -injection avec les rapports de viscosité / élasticité associés et les propriétés mécaniques finales des pièces injectées (coupes longitudinales, échelle 10 μ m).

Des travaux complémentaires ont été menés à l'IMT NE en 2016 – 2019 sur la génération de morphologies (nano)fibrillaires pour divers mélanges biosourcés PLA / PA (thèse de doctorat A. Raj). Le taux de PA12 a été fixé à 30 % et diverses conditions de préparation ont été étudiées (vitesse de rotation des vis d'extrusion et présence d'un compatibilisant PLA-g-MA)¹⁴⁻¹⁶. Des morphologies (nano)fibrillaires ont été observées pour la majorité des mélanges comprenant du PA10-10 et PA12. La tension interfaciale PLA / PA a donc peu d'impact sur la génération de ces morphologies mais ces travaux ont confirmé que le diamètre des (nano)fibrilles (pilotable par la vitesse de rotation des vis et l'incorporation du PLA-g-MA) joue un rôle majeur sur les performances mécaniques. L'utilisation de compatibilisant ne semble pas être critique car des performances intéressantes ont été obtenues avec des conditions de préparation optimisées. Enfin, ces travaux ont également confirmé la notion de paramètres rhéologiques critiques pour la génération de morphologies (nano)fibrillaires car des formes

ellipsoïdales de PA12 (sans intérêt en termes de performances mécaniques) peuvent apparaître dans des conditions précises de préparation.

Une transposition au cas de l'extrusion-gonflage a été tentée à l'IMT NE en 2015 – 2018 (thèse de doctorat T. Dadouche) afin d'explorer l'impact des écoulements élongationnels à l'état fondu sur la génération de morphologies (nano)fibrillaires^{12,17}. Une matrice biosourcée stable en extrusion-gonflage a été sélectionnée et des mélanges « modèles » PBSA / PA11 sans compatibilisants ont été étudiés. Divers grades de PA11 ont également été considérés (PA11-HV, PA-MV et PA-LV, haute, moyenne et faible viscosité) avec un taux de phase dispersée fixé à 15 %. La fabrication des films a été réalisée à taux variable d'étirage longitudinal (TUR) et taux constant de gonflage (BUR). Des morphologies (nano)fibrillaires ont été mises en évidence après étirage longitudinal, le diamètre des (nano)fibrilles variant en fonction du TUR et du grade de PA11 utilisé. Un diamètre minimal proche de 100 nm a été observé pour le mélange PBSA / PA11-MV (**Figure 5a**), cette formulation présentant également des performances mécaniques maximales. Un impact majeur de la (nano)fibrillation a également été mise en évidence sur la stabilité du procédé d'extrusion-gonflage avec un mélange PBSA / PA11-HV fortement instable en extrusion-gonflage. Cet effet a été attribué à l'absence de (nano)fibrilles entraînant une forte atténuation du phénomène de durcissement sous déformation uniaxiale observée par rhéométrie élongationnelle à l'état fondu (**Figure 5b-c**). La génération de morphologies fibrillaires semble donc cruciale pour la mise en œuvre des mélanges par extrusion-gonflage.

Pour conclure, la génération de morphologies (nano)fibrillaires est une stratégie d'intérêt et aisée à mettre en place pour des mélanges biosourcés de type PLA / PA. Pour favoriser le phénomène de (nano)fibrillation, une attention particulière doit être portée sur les paramètres rhéologiques pour (i) sélectionner des grades spécifiques en fonction des conditions d'écoulement et (ii) mettre en place des stratégies de modification rhéologique des matrices /

phases dispersées. Cette stratégie permet généralement d'améliorer les performances mécaniques des mélanges biosourcés, notamment la ductilité et la ténacité des matrices fragiles de type PLA. Les phénomènes de (nano)fibrillation sont transposables au procédé d'extrusion-gonflage pour la production de films minces biosourcés, sous réserve d'une sélection extrêmement attentive des grades initiaux afin d'obtenir un procédé stable. Parmi les diverses questions en suspens, les caractéristiques géométriques (forme, diamètre, longueur) des (nano)fibrilles reste prioritairement à déterminer pour détecter plus précisément les phénomènes de relaxation / rupture / coalescence des (nano)fibrilles ainsi que les corrélations avec les propriétés mécaniques. La transposition à des mélanges d'intérêt industriel serait également à considérer.

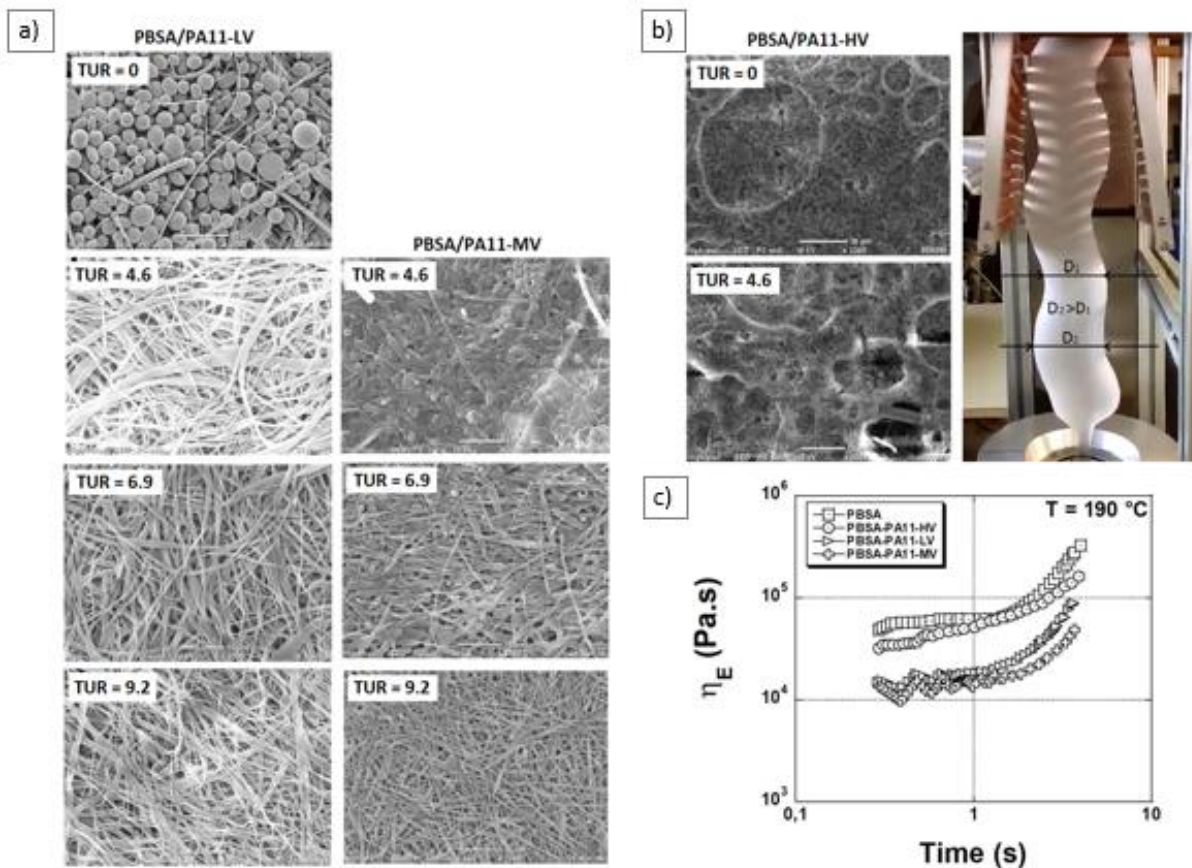


Figure 5 : Morphologies des films minces PBSA / PA11-LV et PBSA / PA-MV obtenus par extrusion-gonflage à divers taux d'étirage (a, après extraction du PBSA, échelle 10 μ m). Morphologies des films minces PBSA / PA11-HV et visualisation des défauts d'extrusion (b). Analyse rhéologique en mode élongationnel des divers mélanges PBSA / PA11 (c).

2.3. Etude de mélanges compatibles détectés par la mesure tension interfaciale

L'utilisation de compatibilisants n'est pas systématiquement nécessaire pour contrôler la qualité des interfaces. La tension interfaciale est un paramètre d'intérêt pour quantifier la compatibilité des mélanges de polymères car l'adhésion entre deux polymères et l'épaisseur de l'interface dépendent de ce paramètre¹⁸. La tension interfaciale à l'état fondu affecte également la morphologie des mélanges de polymères via les phénomènes de déformation – rupture de gouttes^{3,4}. Des travaux ont donc été engagés sur la mesure de la tension interfaciale à l'état fondu afin d'identifier des matrices / phases dispersées d'origine biosourcée donnant naissance à des mélanges compatibles. Le cas de mélanges à matrice PLA incorporant des polymères biosourcés hautes-performances a été traité à l'IMT NE en 2015 – 2018 (post-doctorats T. Parpaite et A. Bouzouita, projet IFMAS P3A4, collaboration IMT NE – ULille – Roquette)¹⁹. Cette étude était motivée par le développement de nouveaux matériaux biosourcés de type poly(carbonate isosorbide) (PCi) permettant de réaliser des mélanges hautes-performances à matrice PLA. Des phases PCi de taille submicronique et homogène ont été observées ainsi que des interfaces de haute qualité sans décohésion notable (**Figure 6a**). La tension interfaciale à l'état fondu a été évaluée par rhéométrie dynamique couplée à de la microscopie électronique à balayage et, par rapport au système PLA / PC-BPA, une tension interfaciale réduite proche de 1.3 mN/m a été mesurée (**Table 1**). Des réactions interfaciales spontanées à l'état fondu générant des copolymères PLA-co-PCi ont été identifiées par RMN 2D pour ces mélanges à faible tension interfaciale. Les mélanges PLA / PCi possédaient une ductilité améliorée par rapport aux mélanges PLA / PC-BPA ainsi que des températures de fléchissement sous charge supérieures à 100°C, notamment pour des taux de PCi supérieurs à 20 – 30%. Un lien a donc été observé entre tension interfaciale, réactions interfaciales spontanées, qualité des morphologies / interfaces et performances finales. Ce lien a été confirmée par des travaux complémentaires menés sur des mélanges proches de type PLA / PEiT ne présentant pas les

mêmes attributs en termes de morphologies, d'interfaces et de propriétés (thermo)mécaniques. Des tensions interfaciales légèrement plus élevées de l'ordre de 2,8 – 4,4 mN/m ont été relevées sans génération de copolymères (**Table 2**).

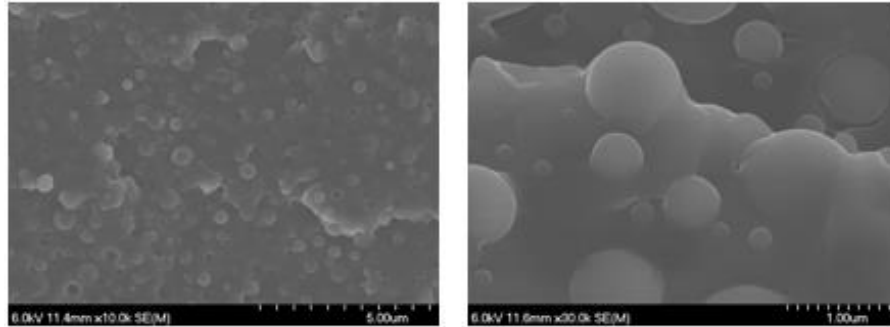


Figure 6 : Morphologies de mélanges à base de PLA incorporant 20 % de PCi (en masse) après μ -injection (échelle 5 μ m et 1 μ m).

Table 1 : Synthèse des tensions interfaciales à l'état fondu mesurées pour divers mélanges de polymères.

Matrice	Phase dispersée	Tension interfaciale à l'état fondu (mN/m)
PLA	PC-BPA	5.7
PLA	PCi	1.3
PLA	PEiT (3% Isosorbide)	4.4
PLA	PEiT (14% Isosorbide)	2.8
miPP	mPE	1.0
ziPP	mPE	1.1
miPP	zPE	1.8

Cette stratégie basée sur la mesure de la tension interfaciale pour détecter des mélanges compatibles a été transposée à un cas d'intérêt industriel, à savoir les mélanges iPP / PE à l'IMT NE en 2015-2017 (collaboration IMT NE – Total Petrochemicals)²⁰. Des propriétés mécaniques remarquables sont spécifiquement observées pour des mélanges iPP / PE réalisés à partir de

polyoléfines synthétisées par polymérisation métallocène. Ces mélanges présentaient également des interfaces de très haute qualité (tendant vers des interphases) ainsi que des cristaux mécaniquement ancrés à l'interface par diffusion interfaciale (**Figure 7**). Les travaux menés ont mis en lumière des corrélations avec la tension interfaciale à l'état fondu avec une valeur minimale proche de 1 mN/m pour les mélanges miPP / mPE (**Tableau 1**). La fiabilité des mesures de tension interfaciale par goniométrie ou par rhéologie a également été approchée et des mesures complémentaires de tension de surface à l'état fondu par goniométrie (de type goutte posée ou gouttes pendantes) ont permis d'affiner la discrimination entre les divers mélanges iPP / PE. Ce type de mesure semble notamment plus fiable. Ces travaux confirment donc le lien intime entre la tension interfaciale à l'état fondu, la qualité des interfaces et les performances mécaniques des mélanges iPP / PE. A noter que cette étude semble également indiquer que l'architecture macromoléculaire des polyoléfines jouent un rôle significatif sur la tension interfaciale des mélanges iPP / PE et donc sur leur compatibilité à l'état fondu.

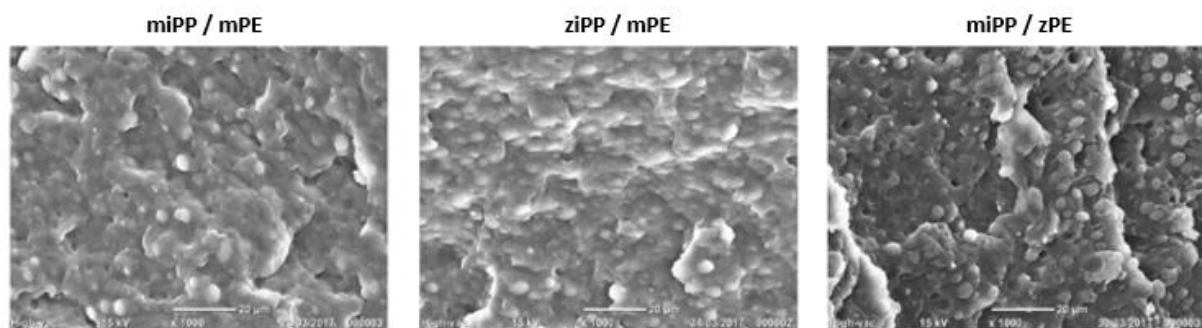


Figure 7 : Morphologies de divers mélanges à base de PP incorporant 20 % de PE (en masse) après thermocompression en fonction du type de PP / PE utilisé (b, échelle 20 μ m).

En conclusion, les mesures de tension interfaciale et de tension de surface sont des approches très intéressantes pour détecter des mélanges biosourcés hautement compatibles présentant des structurations morphologiques et interfaciales de haute qualité ainsi que des performances finales améliorées. Cette approche générique semble être transposable à de nombreux mélanges de polymères, notamment à base de matériaux thermoplastiques possédant des conomères biosourcés particuliers ou des structures macromoléculaires innovantes. La

tension interfaciale impacte en premier lieu la structuration morphologique (taille et homogénéité de la phase minoritaire) mais, lorsque la tension interfaciale tend vers des valeurs faibles, proches de 1 mN/m, des interfaces / interphases de haute qualité commencent à être observées par diffusion interfaciale et réactions interfaciales spontanées (selon les systèmes). Parmi les nombreuses questions restant en suspens, des transpositions à de nouveaux mélanges restent à explorer pour consolider les conclusions actuelles. Cependant, l'épaisseur des interfaces, les cinétiques de diffusion interfaciale, les phénomènes de cristallisation interfaciale et les liens avec les propriétés finales sont autant de phénomènes complexes mais d'intérêt à explorer d'un point de vue expérimental, théorique et numérique. De plus, la notion de tension interfaciale pour des mélanges très compatibles perd probablement un sens physique et de nouveaux paramètres quantitatifs seraient d'intérêt à considérer.

2.4. Etude de mélanges miscibles

Les travaux précédents portaient sur des mélanges immiscibles de polymères à morphologies biphasiques. Cependant, certaines associations de matériaux thermoplastiques sont connues pour donner naissance à des mélanges miscibles caractérisées par une solubilité totale des constituants et un mélangeage intime jusqu'à l'échelle macromoléculaire^{1,2}. Des morphologies monophasiques sans interfaces sont alors obtenues avec des propriétés finales théoriquement contrôlables par le taux volumique des constituants. Une stratégie basée sur des mélanges miscibles (partiellement) biosourcés de type PLA / PMMA a notamment été étudiée à l'Université de Mons en 2012 – 2014 (post-doctorat C. Samuel). L'objectif majeur consistait à augmenter les propriétés (thermo)mécaniques du PLA pour atteindre des applications hautes-performances nécessitant des températures de fléchissement sous charge élevées²¹⁻²³. Les mélanges PLA / PMMA obtenus par extrusion biphase à l'état fondu présentaient systématiquement une transition vitreuse unique indépendamment du taux de PMMA et la

température de transition vitreuse était pilotable par le taux de PMMA (en accord avec une loi de Gordon-Taylor à paramètre d'interaction négatif). Des phénomènes similaires ont été observés sur les relaxations mécaniques α se traduisant par des augmentations significatives de la température de fléchissement sous charge du PLA (de l'ordre de 10 à 25°C pour 20 à 50 % de PMMA respectivement, **Figure 8a**). La transparence des mélanges PLA / PMMA était élevée et la cristallisation du PLA inhibée (**Figure 1d**). De nombreuses propriétés finales ont également pu être ajustées par le taux de PMMA (notamment rigidité mécanique et perméabilité au gaz). L'ensemble de ces phénomènes ont été attribués à une miscibilité totale entre le PLA et le PMMA. Son origine a été questionnée car des morphologies biphasiques ont été obtenues par un procédé en voie solvant et qu'un traitement thermique à haute température n'a pas été suffisant pour provoquer la miscibilité. La présence d'une température critique de solubilité fortement sensible à la pression / cisaillement a été supposée pour expliquer la miscibilité induite par extrusion bivis à l'état fondu. Ce phénomène a notamment été mis en évidence avec l'utilisation de copolymères PMMA-co-MAA pouvant présenter des UCST de l'ordre de 200 – 230°C.

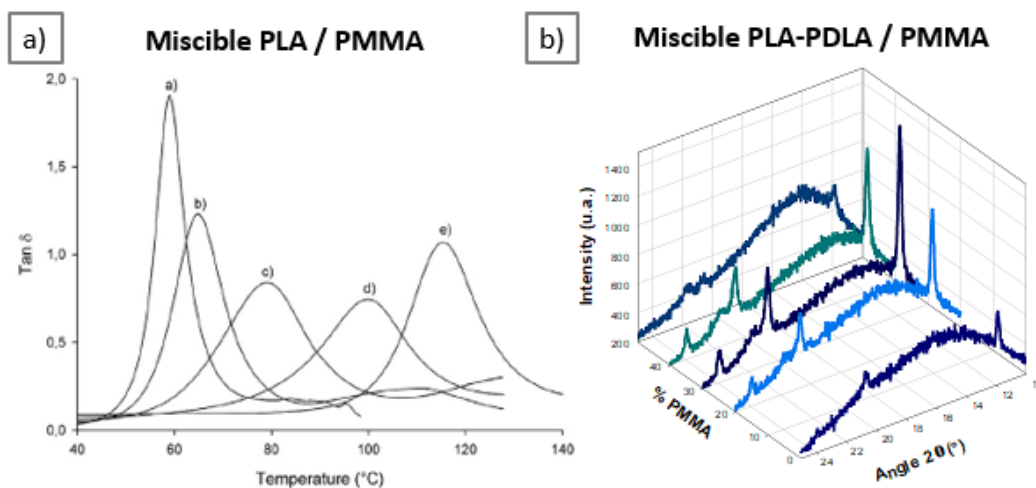


Figure 8 : Analyse des propriétés (thermo)mécaniques par DMA pour des mélanges PLA / PMMA incorporant des taux croissants de PMMA (de 0 à 100%, a). Analyse de la cristallinité par DRX pour des mélanges PLA – PDLA / PMMA incorporant des taux croissants de PMMA (de 0 à 50%, b).

Plusieurs travaux complémentaires ont été engagés pour exploiter divers aspects en lien avec ce phénomène de miscibilité totale. Une extension aux mélanges PLA – PDLA / PMMA a été considérée pour identifier l’impact du PMMA sur la stéréocristallisation du PLA à partir de l’état fondu^{24,25}. Les mélanges PLA – PDLA / PMMA obtenus par extrusion bivis présentaient des phénomènes similaires en termes de températures de transition vitreuse et de relaxation α pilotables par le taux de PMMA, en accord avec une miscibilité totale. Cependant, l’incorporation de PMMA induisait des phénomènes d’intérêt sur la cristallisation du PLA – PDLA avec une inhibition de l’homocristallisation α - α' et une accélération de la stéréocristallisation du PLA. Les analyses DSC et WAXS indiquaient une vitesse maximale de stéréocristallisation pour un taux de 30 – 40 % de PMMA (**Figure 8b**), en accord avec la cristallinité et la transparence des pièces obtenues par μ -injection. L’origine de ces phénomènes a été attribuée à une modification des mécanismes de cristallisation par effet diluant du PMMA et via des interactions spécifiques à l’état fondu (passage potentiel en nucléation homogène avec des vitesses améliorées de nucléation des stéréocristallites). Des taux élevés de stéréocristallites ont été obtenus après recuit et des performances (thermo)mécaniques remarquables ont été observées avec des températures de fléchissement sous charge supérieures à 130°C.

Les mélanges miscibles PLA / PMMA contenant 40 – 80% de PMMA ont montré des relaxations mécaniques α larges allant de 60°C à 100°C (**Figure 8a**). Ce phénomène a été exploité pour développer des matériaux amorphes à multiples mémoires de forme basés sur cette transition mécanique²⁶. Ces matériaux présentaient (i) une excellente fixation de la forme intermédiaire obtenue par déformation à l’état caoutchoutique – retour à l’état vitreux et (ii) un taux de recouvrance proche de 90% de la forme initiale obtenue par retour à l’état caoutchoutique. Cependant, le phénomène majeur fut le pilotage de la température de recouvrance par la température de déformation utilisée lors de la programmation. De plus, la

combinaison de deux températures différentes de programmation (*i.e.* 90 et 65°C) a permis de développer des matériaux à triple mémoire de forme possédant deux formes recouvrables à des températures contrôlées (*i.e.* 65 et 90°C) (**Figure 9**). Ces matériaux possèdent des applications d'intérêt mais posent une question majeure relative à la structure des mélanges miscibles PLA / PMMA. Un certain degré d'hétérogénéité lié à la présence de domaines spatiaux possédant des températures différentes de relaxation mécanique α est indispensable pour obtenir ces effets. Cette hypothèse est en accord avec les modèles de transition vitreuse des mélanges miscibles indiquant des fluctuations de concentration en PLA et PMMA aux échelles subnanométriques²⁷ et ces travaux ont montré par FTIR polarisé qu'une activation mécanique sélective et indépendante des domaines riches en PLA / riches en PMMA est possible par étirage uniaxial.

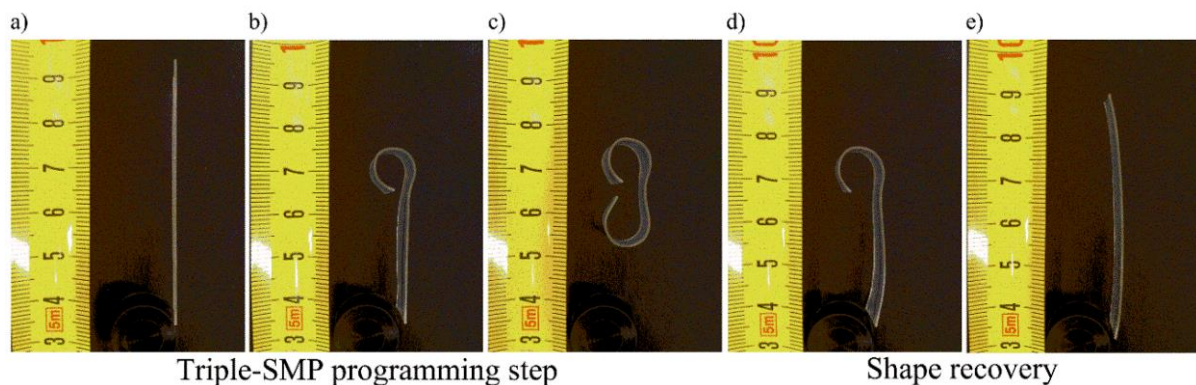


Figure 9 : Démonstration pratique des propriétés triple mémoire de forme pour un mélange miscible PLA / PMMA incorporant 50% de PMMA. Forme initiale n°1 (a), forme n°2 programmée par déformation à 90°C (b) suivie de la forme finale n°3 programmée par déformation à 65°C et retour à 25°C (c). Forme n°2 recouvrée à 65°C (d) et forme initial n°1 recouvrée à 90°C (e).

En conclusion, la miscibilité totale entre le PLA et le PMMA induite par extrusion biphase, un phénomène rare caractérisé par des morphologies monophasiques sans interfaces, a été mise en évidence. Cette stratégie basée sur des mélanges miscibles est particulièrement efficace pour modifier de nombreuses propriétés finales. L'augmentation de la température de relaxation mécanique α du PLA par ajout de PMMA permet d'envisager des applications hautes-

performances pour ces matériaux thermoplastiques biosourcés. Ces mélanges miscibles semblent donner également naissance à quelques phénomènes spécifiques, notamment en termes de cristallisation des matériaux thermoplastiques semi-cristallins et de structuration sous étirage – orientation à l'état caoutchoutique qu'il conviendrait d'explorer plus précisément (voire de transposer à de nouveaux mélanges miscibles). L'origine de la miscibilité et la présence d'hétérogénéité aux échelles subnanométriques restent des questions largement en suspens, questions qui pourraient être traitées de manière couplée avec le cas des mélanges fortement compatibles.

2.5. Conclusions sur les stratégies de structuration des mélanges de polymères

Cette première partie du document de synthèse rassemble diverses études portant sur la structuration des mélanges de polymères par des procédés de la plasturgie, une thématique majeure de la science des matériaux polymères. Les travaux se sont focalisés en grande partie sur des mélanges de polymères biosourcés (notamment à base de PLA) afin d'identifier leur potentiel pour améliorer diverses propriétés finales. Quatre stratégies de structuration ont donc été étudiées, à savoir (i) les mélanges compatibilisés par extrusion réactive, (ii) les mélanges à morphologies (nano)fibrillaires, (iii) les mélanges compatibles détectés par des mesures de tension interfaciale et (iv) les mélanges miscibles.

La compatibilisation par extrusion réactive via des catalyseurs spécifiques s'est révélée comme une stratégie efficace et aisée à mettre en place pour des mélanges immiscibles à base de polyesters biosourcés. Cette approche permet de réduire drastiquement la taille caractéristique de la phase minoritaire, d'augmenter la qualité des interfaces et d'améliorer significativement les performances mécaniques. La compatibilisation par extrusion réactive représente donc une stratégie de premier choix mais elle est limitée à un certain type de mélanges. Lorsque cette stratégie ne peut pas être utilisée, diverses stratégies sans

compatibilisants peuvent être exploitées en jouant sur les propriétés rhéologiques des constituants et les propriétés interfaciales intrinsèques.

La génération de morphologies (nano)fibrillaires a été démontrée pour divers mélanges à base de polyesters biosourcés incorporant une phase dispersée PA. Une amélioration très significative des performances mécaniques peut être observée lorsqu'une structuration morphologique optimale des (nano)fibrilles est obtenue (forme, taille et homogénéité). Cette stratégie est potentiellement applicable à de nombreux mélanges mais une attention particulière doit être portée sur les propriétés rhéologiques des constituants et les conditions d'écoulement. Cependant, elle nécessite l'accès à des grades variés, voire des constituants dont les propriétés rhéologiques peuvent être modifiées. De plus, cette stratégie reste quasi-restreinte aux procédés de transformation à haut gradient de vitesse de cisaillement ou taux d'étirage longitudinal.

Les mesures de tension interfaciale à l'état fondu constituent une approche intéressante pour détecter des matrices / phases dispersées d'origine biosourcée donnant naissance à mélanges fortement compatibles. Les mélanges à faible tension interfaciale sont propices à des structurations morphologiques et interfaciales de haute qualité avec des effets puissants sur les performances (thermo)mécaniques. L'inconvénient majeur est l'accès à des matériaux de structures chimiques variées. Cette approche est également fastidieuse à mettre en place avec des mesures délicates à réaliser. Le cas des mélanges miscibles est également attractif avec des propriétés (thermo)mécaniques finement ajustables par le taux des constituants indépendamment du procédé de transformation. Cette approche offre également des effets spécifiques en termes de cristallisation des matrices semi-cristallines. Cependant, la miscibilité entre polymères biosourcés est peu courante et cette approche sera uniquement applicable à quelques mélanges de polymères.

Chaque stratégie permet donc d'obtenir des mélanges biosourcés possédant une structuration spécifique et contrôlable par divers paramètres matériaux / procédés. Des

corrélations sont systématiquement mises en évidence entre les structures obtenues et les performances finales. Les quatre stratégies semblent donc efficaces pour développer de nouveaux matériaux biosourcés possédant des performances améliorées et ajustables à une application donnée. Cependant, chaque stratégie possède des inconvénients / limitations spécifique à prendre en considération. Diverses questions d'ordre scientifique ou technique sont restées en suspens pour chaque stratégie et certains aspects seront donc repris dans la partie finale de ce document relative aux perspectives de recherche.

Le caractère générique et transposable des stratégies proposées est un aspect majeur pour proposer rapidement des solutions efficaces à des problématiques précises. Dans ce cadre, des transpositions aux matériaux thermoplastiques électroactifs ont donc été tentées pour lever certains verrous scientifiques et / ou technologiques liés à ces matériaux thermoplastiques émergents. La partie suivante expose donc divers travaux sur les mélanges de polymères à base de matériaux thermoplastiques électroactifs et le contrôle de leur structuration par des procédés de la plasturgie.

3. STRUCTURATION DE MELANGES DE POLYMERES

ELECTROACTIFS

3.1. Mélanges miscibles PVDF / PMMA et propriétés piézoélectriques

Une stratégie basée sur des mélanges miscibles de polymères a été proposée pour répondre à diverses problématiques liées à la structuration cristalline du PVDF, un matériau thermoplastique semi-cristallin possédant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables mais conditionnées à la présence de cristallites polaires β (**Figure 2a-b**). Or, le PVDF cristallise en phase non polaire α depuis l'état fondu et un post-traitement par étirage des films extrudés est nécessaire pour provoquer la transition cristalline $\alpha - \beta$. Dans ce cadre, des travaux ont été menés à l'IMT NE en 2015 – 2019 (thèse de doctorat A. De Neef, collaboration IMT NE – UMons – ICM Madrid) sur les mélanges miscibles PVDF / PMMA permettant de favoriser la cristallisation de la phase β directement depuis l'état fondu²⁸⁻³⁰. L'objectif des travaux était d'identifier (i) le rôle du PMMA (et des copolymères à base de PMMA) combiné à des vitesses de refroidissement intenses sur la structuration cristalline du PVDF et (ii) les relations avec les propriétés électroactives des films obtenus par extrusion-calendrage de ces mélanges sans post-traitement par étirage. La cristallisation du PVDF a été étudiée par Flash DSC (permettant des refroidissements intenses et représentatifs de certains procédés de la plasturgie) et un diagramme de phase cristalline a été établi en fonction de la vitesse de refroidissement appliquée et du taux de PMMA incorporé (**Figure 10a**). Le PVDF présente une transition cristalline $\alpha - \beta$ pour des vitesses de refroidissement supérieures à 400°C/s et l'ajout de PMMA provoque un décalage de cette transition vers des vitesses de refroidissement plus faibles compatibles avec un procédé d'extrusion-calendrage. Des copolymères à base de PMMA possédant divers degrés de miscibilité avec le PVDF ont également été testés et la miscibilité PVDF / PMMA semble être indispensable pour modifier

la transition cristalline $\alpha - \beta$. L'origine de ces phénomènes est probablement liée à une modification des mécanismes de cristallisation du PVDF par effet diluant du PMMA et via des interactions spécifiques à l'état fondu (passage potentiel en nucléation homogène avec des vitesses améliorées de nucléation des cristaux β), une hypothèse rejoignant les observations réalisées sur les mélanges miscibles PLA / PMMA. D'un point de vue technologique, les résultats ont été finalement transposés avec succès au procédé d'extrusion – calandrage et des films minces présentant une quantité élevée de cristallites β peuvent être aisément obtenus avec seulement 5 % en masse de PMMA.

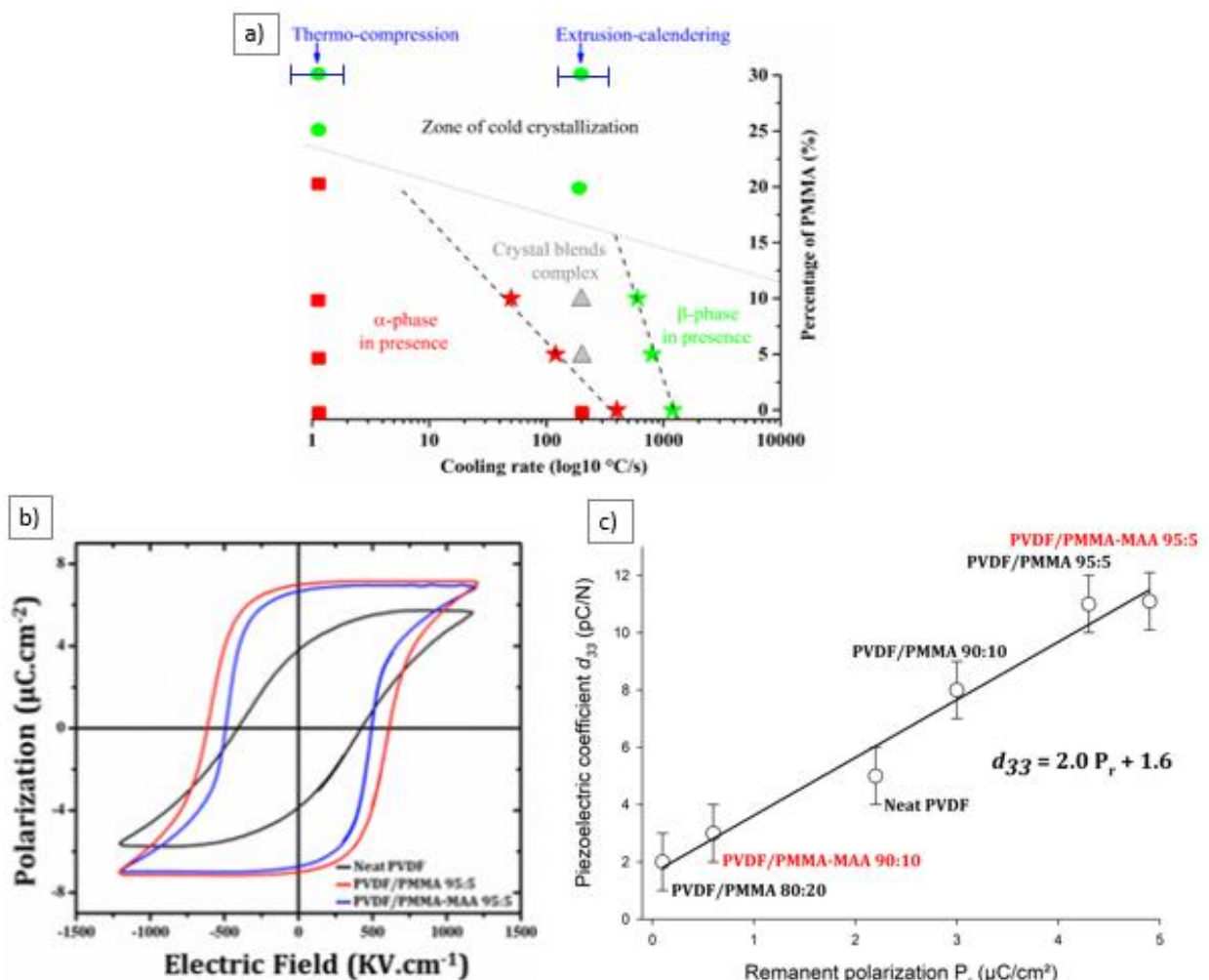


Figure 10 : Diagramme de phase cristalline du PVDF en fonction de la vitesse de refroidissement et du taux de PMMA (réalisé par FDSC, a). Cycles d'hystérèses ferroélectriques P-E pour des films minces PVDF / PMMA obtenus par extrusion – calandrage (b). Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la polarisation rémanente (c).

Les corrélations entre la structuration cristalline des films extrudés et les propriétés ferroélectriques / piézoélectriques ont donc été explorées, nécessitant l'utilisation de champ électrique intense (de l'ordre de 1 – 1,5 MV/cm ou 100 – 150 V/ μ m). Les travaux ont montré que les mélanges PVDF / PMMA extrudés possèdent des propriétés ferroélectriques / piézoélectriques significatives ($P_{r-max} \approx 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $-d_{33-max} \approx 12 - 16 \text{ pC}/\text{N}$) et compétitives avec des films piézoélectriques à base de PVDF mono-orienté ou PVDF-TrFE ($P_r \approx 8 - 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $-d_{33} \approx 20 - 35 \text{ pC}/\text{N}$) (**Figure 10b**). Les propriétés piézoélectriques des mélanges PVDF / PMMA sont pilotées par leurs propriétés ferroélectriques en accord avec les modèles électrostrictifs (**Figure 10c**)³¹ et l'ajout de PMMA (ou de copolymères de PMMA) est essentielle pour l'obtention de ces propriétés remarquables. Cependant, bien que l'ajout de PMMA couplé au refroidissement intense par extrusion-calendrage favorise l'apparition de cristallites β , les propriétés ferroélectriques ne sont pas directement contrôlées par le taux de PMMA. Un taux optimal de PMMA proche de 5% en masse est nécessaire pour obtenir des performances ferroélectriques maximales. Des analyses FTIR ont montrées que la quantité de cristallites β et α_p (phase cristalline α polaire obtenue durant la polarisation) doit être prise en considération, l'ajout de PMMA défavorisant l'apparition de cette phase polaire α_p . En conclusion, les stratégies basées sur des mélanges miscibles PVDF / PMMA sont d'intérêt pour contrôler la structuration cristalline du PVDF depuis l'état fondu sans post-traitement par étirage uniaxial. Cette stratégie est applicable au procédé d'extrusion – calendrage et des films minces présentant des propriétés électroactives intéressantes sont donc aisément obtenus. La miscibilité PVDF / PMMA est un aspect essentiel pour la transition cristalline $\alpha - \beta$ du PVDF bien que l'origine de ce phénomène fasse partie des questions fondamentales restant en suspens. Des perspectives existent autour de l'utilisation de copolymères de PMMA permettant de réduire drastiquement la vitesse critique de transition cristalline $\alpha - \beta$ du PVDF. La transposition des phénomènes à d'autres procédés de transformation et la réalisation diverses

preuves de concepts seraient également d'intérêt. Cependant, le challenge majeur réside dans la polarisation de ces matériaux thermoplastiques sous champ électrique intense et son couplage avec des procédés de la plasturgie. L'utilisation de traitements Corona semble prometteur à cet effet, sous réserve d'identifier les phénomènes structuraux induits sous champ électrique.

3.2. Films orientés à base de PLA et propriétés piézoélectriques

L'utilisation d'un champ électrique intense pour l'obtention de propriétés piézoélectriques représente une contrainte majeure car ce post-traitement réalisé proche de la limite de rigidité diélectrique reste complexe à coupler avec un procédé de la plasturgie. Bien que des solutions techniques soient possibles, des matériaux alternatifs existent pour s'affranchir de cette étape. Une attention a donc été portée sur les polymères optiquement actifs car une activité piézoélectrique spontanée en cisaillement (sans post-traitement sous champ électrique, **Figure 2c**) peut être obtenue par orientation macromoléculaire monoaxiale⁶. Le PLA est particulièrement attractif car il possède des propriétés théoriquement compétitives avec le PVDF ($d_{14\text{-max}} \approx 10 - 20 \text{ pC/N}$)^{6,8} et, dans ce cadre, des travaux ont entrepris à l'IMT NE depuis 2016 sur la réalisation de films piézoélectriques mono-orientés de PLA via un procédé d'extrusion couplé MDO (thèse de doctorat M. Ben Achour, projet BIOHARV, collaboration IMT NE – UPHF)³². Les objectifs étaient de mettre au point une méthode de caractérisation des propriétés piézoélectriques en cisaillement et d'identifier les relations structures – propriétés piézoélectriques ainsi que l'impact de diverses variables matériaux / procédés. La **Figure 11-a** présente l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{14} en fonction de la déformation vraie appliquée par MDO à 60°C pour divers types de PLA. Le coefficient piézoélectrique d_{14} est nul en absence d'étirage et augmente avec la déformation vraie, un coefficient maximal de l'ordre de 6 – 7 pC/N étant actuellement obtenu. Des films piézoélectriques à base de PLA sont donc aisément fabriqués sans polarisation via un procédé de la plasturgie et diverses preuves de

concept couplées des modèles électromécaniques prédictifs ont été démontrées (capteurs mécaniques, actuateurs – transducteurs et récupérateurs d'énergie).

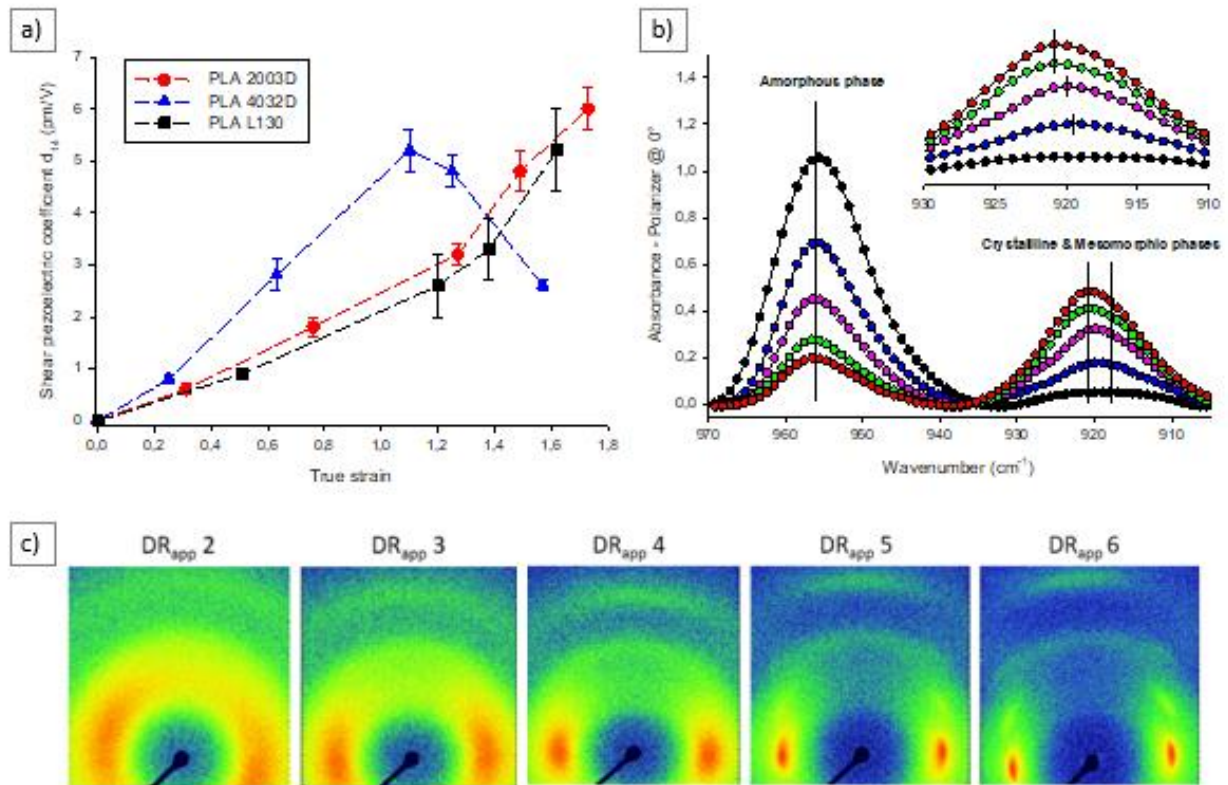


Figure 11 : Coefficient piézoélectrique d_{14} en fonction de la déformation vraie appliquée par MDO à 60°C pour divers types de PLA (a). Analyses des films mono-orientés de PLA par FTIR en mode polarisé (b) et DRX (c).

Cependant, les coefficients piézoélectriques actuels restent largement inférieurs à ceux relevés dans la littérature. Les liens entre les conditions d'élaboration, la structuration induite et les performances piézoélectriques de ces films mono-orientés ont donc été questionnés (**Figure 11b-c**). Les propriétés piézoélectriques semblent être pilotées par (i) le taux d'orientation de la phase amorphe (effet observable à faible déformation) et (ii) par l'apparition de cristaux totalement orientés dans le sens d'orientation à partir d'un taux critique de déformation. La structuration cristalline de ces films mono-orientés de PLA semble être un facteur particulièrement crucial. Les conditions d'élaboration sont en cours d'optimisation via des procédures de recuit sous tension permettant d'augmenter le taux de cristallinité orientée et

les propriétés piézoélectriques résultantes (**Table 2**). Cependant, une stratégie basée sur des mélanges miscibles de polymères de type PLA / PEO semble prometteuse pour modifier la structuration cristalline du PLA, notamment le type et la taille des cristaux, et augmenter les performances piézoélectriques. En conclusion, les polymères biosourcés de type PLA possèdent un fort potentiel applicatif et représentent une alternative crédible au PVDF, notamment pour une transformation par des procédés de la plasturgie. Des études approfondies sur la structuration cristalline de ces matériaux (taux, taille et type de cristaux orientés) et les liens avec les performances piézoélectriques sont préconisées, notamment pour des films de PLA hautement cristallins soumis à des niveaux d'orientation extrêmes. De plus, des expérimentations dans des conditions contrôlées d'orientation (taux, vitesse, température d'étirage, recuit sous tension à diverses températures) couplées à des analyses structurales avancées semblent fondamentales afin de développer des procédés efficaces d'élaboration de ces matériaux. Enfin, il semble également pertinent d'identifier des additifs spécifiques, notamment via des approches basées sur des mélanges miscibles de polymères présentant des effets originaux sur la structuration cristalline. Il convient également de mentionner qu'une pléthore d'applications originales pourraient être investiguées et que les questions de fiabilité / durée de vie des films piézoélectriques biosourcés seraient à traiter urgemment.

Table 2 : Synthèse des diverses approches en cours d'investigation pour l'optimisation des propriétés piézoélectriques en cisaillement des films mono-orientés de PLA (taux d'étirage apparent quasi-constant ≈ 4).

Stratégie / Approche	d_{14} (pC/N)
Procédé non optimisé (étirage 60°C, taux d'étirage 4)	5.2
Procédé optimisé (étirage 60°C, recuit sous tension 85°C, taux d'étirage 4)	7.5
Mélanges miscibles de polymère de type PLA / PEO (taux d'étirage 4)	6.5

3.3. Composites thermoplastiques électroconducteurs à base de PEDOT

Les dispositifs électroniques (incluant ou non des matériaux thermoplastiques électroactifs) nécessitent l'utilisation d'électrodes majoritairement réalisées à base de matériaux métalliques et déposés par diverses techniques (électrochimique, physique / chimique en phase vapeur, en voie solvant, etc...). L'utilisation de matériaux thermoplastiques électroconducteurs permet d'envisager une mise en forme d'électrodes par des procédés de la plasturgie sans solvants (notamment par des procédés multi-matières et / ou additifs) ainsi que de réduire l'usage de métaux. Ces matériaux thermoplastiques électroconducteurs sont notamment liés au développement de la plastronique et des composites à base de (nano)charges carbonées (noir de carbone, graphite, nanotubes de carbone, etc...) sont disponibles commercialement. Cependant, des conductivités électriques maximales de l'ordre de 0,1 – 1 S/cm sont relevées et des alternatives à base de polymères intrinsèquement électroconducteurs de type PEDOT:PSS émergent avec des conductivités électriques supérieures à 1000 S/cm, compétitives avec les métaux^{33,34}. Dans ce cadre, des travaux ont été menés à l'IMT NE en 2018 – 2020 sur la formulation et la transformation à l'état fondu de matériaux thermoplastiques contenant du PEDOT:PSS (post-doctorat C. Duc)³⁵. Le PEDOT:PSS étant un matériau infusible, une stratégie basée sur des composites thermoplastiques contenant du PEDOT:PSS dans des matrices PEO a été investiguée permettant une transformation à basse température (100 – 120°C). Pour des films minces réalisés en voie aqueuse, des conductivités élevées supérieures à 100 S/cm sont maintenues jusqu'à 80 % en masse de PEO (**Figure 12a**) et des seuils de percolation relativement faibles du PEDOT:PSS sont observés (proches de 5 % en volume). Ces observations associées à diverses analyses structurales mettent en évidence une excellente dispersion en voie aqueuse du PEDOT:PSS dans des matrices PEO (**Figure 12b**) ainsi qu'un certain degré de miscibilité dans ces mélanges (probablement entre le PEO et le PSS). Cependant, lorsqu'un traitement thermomécanique est appliqué par extrusion à 100 – 120°C,

une chute drastique des propriétés est observée ainsi qu'une ségrégation notable du PEDOT:PSS (**Figure 12b**). La conductivité électrique des composites extrudés PEO / PEDOT:PSS peut être partiellement restaurée par un post-traitement à l'acide sulfurique et une conductivité électrique proche de 5 S/cm a été obtenue. Bien que diverses questions restent en suspens (origine de la ségrégation de phase et stabilité du dopage sous traitement thermomécanique), les composites à base de PEDOT:PSS semblent compétitifs avec les composites à base (nano)charges carbonées en termes de conductivité électrique et d'aptitude à la transformation par des procédés de la plasturgie.

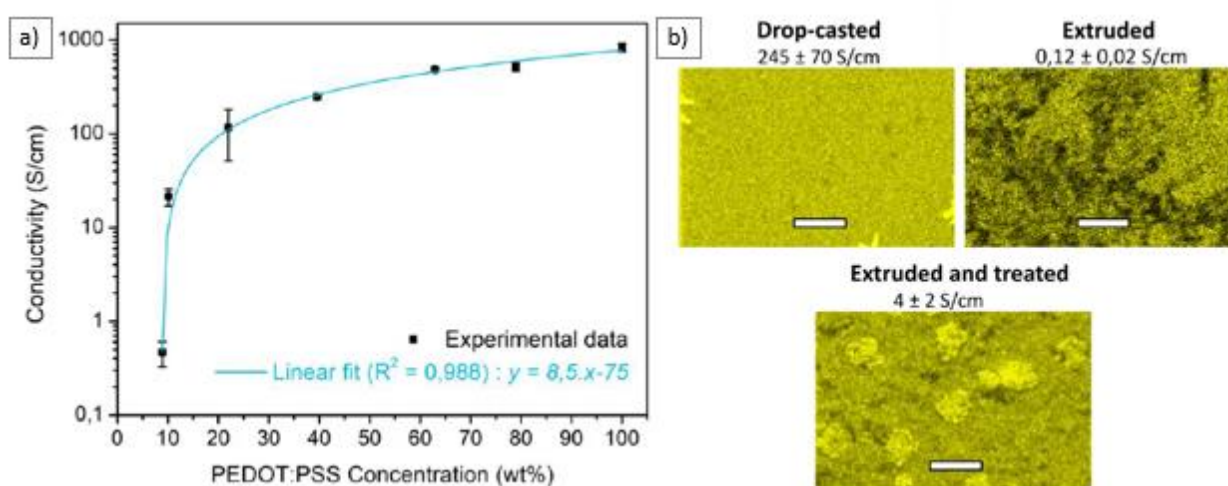


Figure 12 : Conductivité électrique en fonction du taux de PEDOT:PSS incorporé dans du PEO pour des films minces réalisés en voie aqueuse (a). Impact de la transformation à l'état fondu suivi d'un post-traitement à l'acide sulfurique sur la conductivité électrique de films minces possédant 40% en masse de PEDOT:PSS et analyse MEB-EDX mettent en évidence la distribution du soufre.

Le PEDOT:PSS étant un matériaux commercial couteux et spécifiquement développé pour la réalisation d'électrodes en voie aqueuse, des travaux alternatifs sont menés à l'IMT NE depuis 2020 sur la synthèse de particules de PEDOT pour la production de composites électroconducteurs hautement chargés et compatibles avec des procédés de la plasturgie (thèse de doctorat A. Karst, collaboration IMT NE – INSA Strasbourg / ICS). Les paramètres de synthèse par polymérisation oxydative sont en cours d'optimisation via des études structurales

et fonctionnelles. Des particules microniques et possédant des conductivités électriques de l'ordre de 50 S/cm sont actuellement obtenus. Les composites PEO / PEDOT réalisés par extrusion présentent des seuils de percolation proches de 30% en volume de PEDOT avec des conductivités électriques maximales proches de 10 S/cm. En conclusion, bien que de nombreuses questions scientifiques et technico-économiques restent en suspens, l'utilisation des polymères électroconducteurs de type PEDOT présentent un intérêt pour le développement de composites thermoplastiques hautement conducteurs de l'électricité et compatibles avec des procédés de la plasturgie. Les travaux s'orientent donc vers la synthèse de particules submicroniques de PEDOT hautement dopées en utilisant des supports de polymérisation de taille nanométrique, un challenge particulièrement complexe à relever d'un point de vue fondamental et technique. La diminution des seuils de percolation dans les composites à base de PEDOT est également à traiter et des approches basées sur des mélanges immiscibles de polymères seront utiles à exploiter. Enfin, la mise en forme de ces composites par des procédés de la plasturgie (éventuellement additifs et multi-matières) sera à considérer dans un futur proche.

3.4. Composites thermoplastiques électroactifs et poreux de type PVDF / LFP

Les matériaux thermoplastiques poreux possèdent de nombreuses applications, notamment les structures à porosité ouverte combinant propriétés mécaniques remarquables et perméabilité élevée aux fluides. L'utilisation de mélanges immiscibles à morphologies co-continues couplée à une extraction sélective d'une phase sacrificielle hydrosoluble est une stratégie particulièrement efficace pour contrôler précisément le taux de porosité et de la taille du réseau poreux³⁶⁻³⁸. Cette stratégie est évidemment compatible avec des procédés de transformation de la plasturgie. D'un point de vue applicatif, ces structures à porosité ouverte sont attractives pour le stockage électrochimique de l'énergie afin d'immobiliser des particules inorganiques

électroactives dans des matrices thermoplastiques spécifiques tout en maintenant une perméabilité élevée aux électrolytes liquides. Dans ce cadre, des travaux sont menés à l'IMT NE depuis 2021 sur le développement de composites thermoplastiques poreux pour les nouvelles batteries stationnaires (thèse de doctorat T. Lotenberg, projet ANR NASTOR, collaboration IMT NE – UPJV). Les challenges à relever sont multiples à savoir l'introduction de fortes quantités de particules dans un mélange immiscible de polymères par extrusion bivis, leur localisation préférentielle dans la phase non hydrosoluble et le contrôle géométrique du réseau poreux. Le système retenu est basé sur des mélanges immiscibles PVDF / PEO fortement chargés en particules électroactives de type LFP. Un taux de porosité de l'ordre de 30 – 60 % est visé ainsi que des taux de LFP supérieurs à 50% en volume après extraction sélective du PEO en voie aqueuse. La génération de morphologies co-continues et de structures poreuses dans ces composites extrudés est étudiée par diverses techniques. Une localisation préférentielle du LFP dans la phase PVDF semble être observée et la **Figure 13a** présente l'évolution du taux de continuité de la phase PEO en fonction du taux volumique de PEO incorporé. En absence de LFP, les mélanges PVDF / PEO présentent une plage de co-continuité comprise entre 40 et 70 % de PEO permettant de générer des structures à porosité ouverte avec des tailles de pores de l'ordre de 5 – 10 μm . Cependant, l'introduction de LFP en fortes quantités provoque une modification drastique de la plage de co-continuité observée dès 15 % de PEO. Des structures à porosité ouverte comprenant de fortes quantités de LFP sont donc obtenues avec un contrôle précis sur le taux de porosité dans la gamme 20 – 70 % et des tailles de pores comprises en 100 – 500 nm (**Figure 13b**). Il convient de mentionner que l'activité électrochimique de ces composites poreux a été démontrée avec un impact significatif de la porosité ouverte. Ces résultats surprenants posent de nombreuses questions fondamentales (rôle de la chimie de surface du LFP sur sa localisation préférentielle, mécanismes de déformation – rupture – coalescence pour des mélanges de polymères fortement chargés et contrôle du réseau poreux

par des paramètres matériaux / procédés) mais le concept de composites thermoplastiques poreux présente clairement un intérêt pour le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Des transpositions à d'autres systèmes incorporant des charges fonctionnelles spécifiques seraient particulièrement intéressantes à explorer afin d'exploiter le concept pour de multiples applications originales nécessitant des interactions significatives avec des fluides (liquides ou gaz).

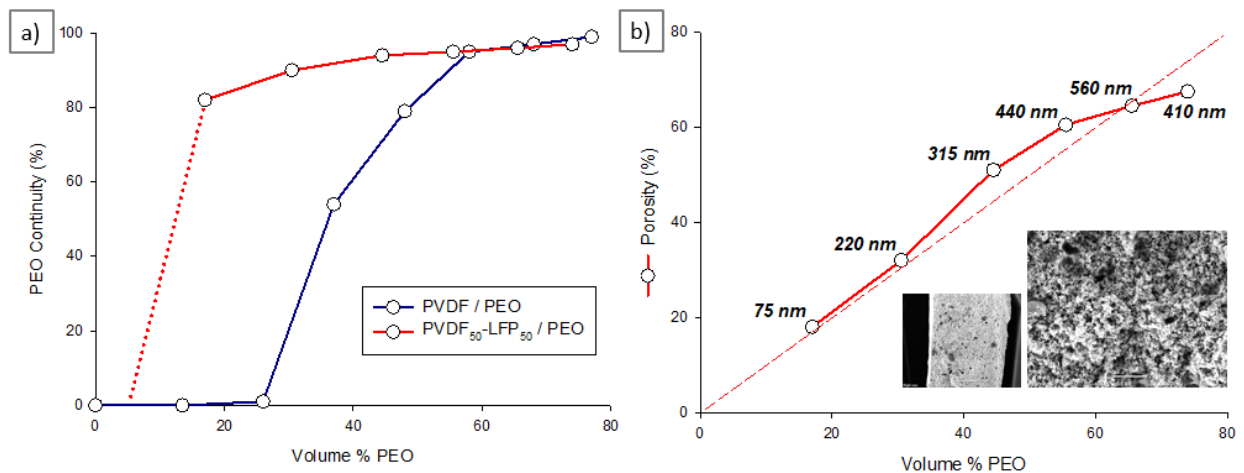


Figure 13 : Taux de continuité de la phase PEO en fonction du taux volumique de PEO pour des mélanges extrudés PVDF / PEO et pour des composites extrudés PVDF / LFP / PEO (a, rapport massique LFP / PEO = 1). Morphologies typiques de composites poreux PVDF / LFP / PEO obtenus par extrusion bivis et évolution de la porosité / taille de pores en fonction du taux volumique de PEO (b, porosité théorique en pointillé).

3.5. Conclusions sur la structuration des mélanges de polymères électroactifs

Cette deuxième partie du document de synthèse rassemble diverses études portant sur la structuration des mélanges de polymères électroactifs via des procédés de la plasturgie. L'objectif était d'explorer le potentiel de certaines stratégies basées sur des mélanges miscibles / immiscibles de polymères (précédemment décrites dans la première partie de ce document de synthèse) pour lever certains verrous scientifiques et / ou technologiques liés à ces matériaux thermoplastiques émergents.

Des travaux conséquents ont donc été entrepris sur les matériaux thermoplastiques piézoélectriques et des approches basées sur des mélanges miscibles semblent particulièrement adaptées pour modifier leur structuration cristalline par des procédés de la plasturgie. Dans le cas du PVDF, l'incorporation de PMMA permet l'apparition de cristaux polaires β en quantités significatives directement depuis l'état fondu par un procédé d'extrusion-calandrage. La miscibilité avec le PMMA est indispensable pour provoquer ce phénomène induisant des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques remarquables. Dans le cas du PLA présentant des propriétés piézoélectriques spontanées par un procédé MDO, l'utilisation d'additifs miscibles de type PEO semble également prometteuse pour modifier la structuration cristalline du PLA induite durant la phase d'étirage uniaxial. Cependant, contrairement au cas du PVDF, cette stratégie n'est actuellement pas critique car (i) les propriétés actuelles semblent compatibles avec certaines applications et (ii) les relations procédé – structures – propriétés sont encore mal connues. Il convient de noter que les stratégies basées sur des mélanges immiscibles ne semblent pas produire de résultats significatifs à l'heure actuelle dans le domaine des matériaux thermoplastiques électroactifs.

Des travaux préliminaires ont également été engagés sur le développement de composites thermoplastiques électroactifs. Bien que la fonctionnalité soit apportée par des (nano)charges (in)organiques spécifiques, certaines stratégies basées sur mélanges immiscibles ont été (ou seront prochainement) exploitées sur ce sujet. D'une part, des composites hautement chargés en PEDOT, compatibles avec des procédés de la plasturgie et possédant des conductivités électriques remarquables ont été obtenus. Une stratégie de structuration basées sur des mélanges immiscibles de polymères est en cours d'évaluation afin de diminuer les seuils de percolation dans ces composites thermoplastiques électroconducteurs hautement chargés en PEDOT. D'autre part, des composites poreux hautement chargés en LFP et compatibles avec les procédés de la plasturgie ont également été développés pour des applications originales dans le

stockage électrochimique de l'énergie. La génération de porosité ouverte est assurée par une stratégie basée sur des mélanges immiscibles PVDF / PEO permettant une localisation préférentielle du LFP dans le PVDF et une extraction sélective de la phase PEO en voie aqueuse. Les performances électrochimiques de ces composites thermoplastiques poreux hautement chargé en LFP sont en cours d'évaluation.

Les stratégies basées sur des mélanges miscibles / immiscibles de polymères semblent donc posséder un potentiel intéressant pour modifier et contrôler la structure des matériaux thermoplastiques électroactifs par des procédés de la plasturgie. Ces stratégies étant peu étudiées dans la littérature spécialisée, l'expertise développée semble originale et pertinente dans le paysage scientifique des matériaux fonctionnels. Les résultats contribuent également à la thématique des mélanges de polymères avec des perspectives d'exploitation à l'échelle industrielle dans la plasturgie. Ces travaux peuvent donc offrir des opportunités de développement à court / moyen terme au secteur de la plasturgie dans des applications à forte valeur ajoutée. Diverses questions d'ordre scientifique ou technique ont été explicitées pour les matériaux thermoplastiques piézoélectriques et les composites thermoplastiques électroactifs. Certains aspects seront donc repris dans la partie finale de ce document relative aux perspectives de recherche.

4. PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Sur la base des travaux décrits dans ce document de synthèse, les perspectives de recherche convergent naturellement vers deux thèmes principaux. Le premier thème consiste à renforcer l'expertise actuelle sur les matériaux thermoplastiques fonctionnels afin de développer des matériaux plus performants, possédant des fonctionnalités originales, répondant à des problématiques innovantes / émergentes et aptes à une transformation à l'état fondu par des procédés de la plasturgie. Le deuxième thème propose une contribution avancée à la thématique des mélanges de polymères pour traiter des questions plus fondamentales à leur sujet. Ce thème permettra de renforcer l'expertise actuelle sur les mélanges de polymères, d'alimenter les débats généraux sur les mélanges, de développer de nouvelles stratégies de structuration à l'état fondu et, évidemment, de nourrir le premier thème sur les matériaux thermoplastiques fonctionnels. Ces deux thèmes tenteront d'utiliser au maximum des matériaux biosourcés, des mélanges « modèles » et d'identifier les relations procédés – structures – propriétés.

Le contenu de chaque thème est basé sur les verrous scientifiques identifiés dans ce document via les nombreuses questions restant en suspens. Le contenu est volontairement assez exhaustif afin de définir une feuille de route pour les 10 – 20 prochaines années consignant diverses problématiques de manière structurée. La classification proposée permettra notamment de mûrir des projets de recherche cohérents sur des sujets précis et d'identifier les collaborations internes / externes nécessaires. Cependant, il n'est pas exclu que le contenu de ces deux thèmes soit fortement modifié au fil du temps au gré des nouveaux résultats et opportunités de collaboration.

4.1. Développement des matériaux thermoplastiques fonctionnels

Matériaux thermoplastiques piézoélectriques à base PLA – Cette activité sera consacrée à l'étude de la piézoélectricité de films orientés de PLA et le verrou majeur réside dans

l'identification précise des relations structures – propriétés piézoélectriques. Il est notamment fondamental de déterminer l'impact du taux, du type et de la taille des domaines cristallins orientés sur les propriétés piézoélectriques du PLA. L'impact de la phase amorphe orientée et de la mésophase doit également être identifié et des analyses structurales avancées seront nécessaires sur ces sujets. Ces relations permettront ensuite d'étudier divers procédés d'orientation du PLA (extrusion – MDO, thermoformage, injection, compression uniaxiale, etc...) et divers additifs permettant d'optimiser la structuration cristalline du PLA et *in fine* les performances finales. Ces questions importantes sont actuellement traitées en interne à l'IMT NE via le projet ANR JCJC GENEPI (2022 – 2025) avec quelques collaborations spécifiques (*par ex.* Université de Lille).

Aspects applicatifs relatifs aux films piézoélectriques de PLA – Une pléthore d'applications émergentes sont possibles pour les films piézoélectriques de PLA (capteurs, transducteurs, actionneurs, récupérateurs d'énergie, piézocatalyseurs, etc...). Cette activité sera donc consacrée à la mise au point de preuves de concepts à divers TRL (2 – 5). Une attention sera également portée sur le report d'électrodes et l'intégration dans des éléments structuraux par des procédés adaptés aux films piézoélectriques de PLA. Enfin, la fiabilité et la durée de vie de ces films piézoélectriques doit être analysées. Une partie de ces aspects pourront être traités en interne à l'IMT NE mais des collaborations seront nécessaires avec des groupes de recherche actifs en électronique flexible. A cet effet, le projet Horizon Europe SUINK (2022 – 2026) et une collaboration spécifique avec l'IMT Atlantique (en cours de définition) assureront des bases solides pour tendre vers des collaborations industrielles à moyen terme.

Volets exploratoires relatifs aux matériaux électroactifs biosourcés – Cette activité traitera majoritairement des propriétés ferroélectriques du PLA et des relations avec sa structure cristalline du PLA. Ces relations encore inconnues à l'heure actuelle sont fondamentales pour mettre au point des procédés efficaces de polarisation et des concepts applicatifs. De

« nouveaux » matériaux thermoplastiques d'origine biosourcée pourraient également être considérés (polyuréthanes, cellulosiques et mélanges de polymères pseudo-ferroélectriques). Certains volets vont être explorés dans le projet ANR JCJC GENEPI (2022 – 2025) mais des collaborations sont à établir avec des groupes de recherche actifs en ferroélectricité des matériaux et synthèse de polymères (*par ex.* ICMM Madrid, Université d'Artois, Université de Mons).

Composites thermoplastiques électroconducteurs base PEDOT – Cette activité est issue des travaux actuels avec l'INSA Strasbourg – ICS, collaboration à pérenniser sur ce sujet. La synthèse de particules submicroniques de PEDOT hautement dopées est fondamentale et la polymérisation oxydative de l'EDOT supportée par des nanocharges semble prometteuse. Les mécanismes réactionnels et les relations structures – propriétés seraient à explorer avec des groupes de recherche actifs sur les polythiophènes. La diminution des seuils de percolation dans ces composites est également fondamentale et des pistes basées sur des mélanges de polymères sont en cours d'étude. Cette activité devra aussi s'intéresser à des procédés de mise en forme de ces composites (surtout sur des éléments électroniques / structuraux) pour tendre vers des collaborations industrielles à moyen terme.

Composites thermoplastiques fonctionnels à porosité ouverte – Cette activité est issue des travaux actuels menés dans le cadre du projet ANR NASTOR (2021 – 2024) avec l'UPJV – LRCS, collaboration à pérenniser pour établir le potentiel de cette stratégie en stockage électrochimique de l'énergie. Cependant, l'établissement de morphologies co-continues dans des mélanges de polymères hautement chargés posent des questions rhéologiques et interfaciales. Ces questions seront traitées en interne à l'IMT NE mais des collaborations complémentaires seraient d'intérêt. La mise en forme de ces composites sera également à considérer et des procédés additifs semblent prometteurs pour le design d'objets complexes à porosité hiérarchique. Enfin, une pléthore d'applications sont envisageables pour ce type de

composites poreux (superisolation thermique, dissipation thermique, thermoélectricité, photoélectricité, catalyse hétérogène, etc...) et une collaboration interne à l'IMT NE sur des capteurs chimiques est en cours. De nouvelles collaborations internes / externes seront à considérer sur ces sujets prometteurs.

4.2. Contribution avancée à l'étude des mélanges de polymères

Etude de mélanges immiscibles à morphologies originales – Cette activité sera en premier lieu consacrée à des nouvelles études sur la génération de morphologies (nano)fibrillaires avec une focalisation sur les caractéristiques géométriques des (nano)fibrilles (longueur et hétérogénéité de diamètre) produites par extrusion / injection de géométries complexes. A cet effet, des mélanges « modèles » à rhéologie modulable et possédant des différences significatives de densité seront à développer pour permettre des analyses tomographiques. Ensuite, cette activité tentera (i) de mettre en évidence des morphologies (nano)plaquettaires par divers procédés possédant des écoulements biaxiaux et (ii) d'étudier la structuration de mélanges ternaires à phases hydrosolubles pour la génération de structures poreuses hiérarchiques. Ces sujets seront majoritairement traités en interne mais de nombreuses collaborations pourraient voir le jour.

Etude des interfaces polymères / polymères – Cette activité sera en premier lieu consacrée à de nouvelles mesures de tension interfaciale pour des mélanges « modèles » et industriels. Ensuite, des études sont proposées sur les interfaces polymères / polymères en s'affranchissant de la notion de tension interfaciale. Les épaisseurs d'interface, les paramètres de solubilité et les propriétés thermodynamiques représentent des grandeurs d'intérêt à cet effet. Le challenge expérimental est important et des outils numériques prédictifs pourraient être exploités. Ces travaux seraient idéalement à mener sur des mélanges « modèles » (pour balayer un spectre large de compatibilité allant des mélanges miscibles aux mélanges fortement immiscibles). Enfin, des études seraient à entreprendre sur les phénomènes de cristallisation hétérogène /

homogène dans des mélanges immiscibles / miscibles. Ces activités nécessiteront des collaborations spécifiques avec des groupes de recherche actifs en synthèse de polymères, cristallisation des polymères et analyses structurales. Des collaborations industrielles seraient également d'intérêt pour des études sur des mélanges industriels.

Processabilité des mélanges de polymères et transposition à des cas industriels – Cette activité s'intéressera à l'évaluation de l'aptitude à la transformation des mélanges de polymères, notamment par des procédés d'extrusion. Une attention particulière sera portée sur l'évaluation et la prédiction du gonflement en sortie de filière ainsi que de l'étirabilité à l'état fondu des mélanges de polymères. Ce sujet fera appel à des techniques rhéologiques pour sonder les propriétés viscoélastiques aux grandes déformations dans le domaine non linéaire et aux grandes vitesses de sollicitation (en cisaillement et élongation). L'utilisation de mélanges « modèles » possédant des propriétés viscoélastiques bien caractérisées sont fondamentales pour mettre en évidence le lien avec la structure de ces mélanges. Ces activités nécessiteront des collaborations spécifiques avec de groupes de recherche actifs en rhéologie et applications des matériaux thermoplastiques. Cependant, l'utilisation de mélanges d'intérêt industriel pourrait être rapidement considéré, voire des mélanges complexes de polymères tels que des matériaux thermoplastiques issus des filières de recyclage, avec des collaborations industrielles intéressantes sur ce sujet.

RÉFÉRENCES

- (1) *Polymer Blends Handbook - Volume 1*; Utracki, L. A., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht ; Boston, 2002.
- (2) *Polymer Blends Handbook - Volume 2*; Utracki, L. A., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht ; Boston, 2002.
- (3) Grace†, H. P. Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems. *Chem. Eng. Commun.* **1982**, *14* (3–6), 225–277. <https://doi.org/10.1080/00986448208911047>.
- (4) Sundararaj, U.; Macosko, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules* **1995**, *28* (8), 2647–2657. <https://doi.org/10.1021/ma00112a009>.
- (5) Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A. K.; Nakayama, A.; Marechal, P.; Inoue, T. Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29* (17), 5590–5598. <https://doi.org/10.1021/ma9602482>.
- (6) *Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications*; Nalwa, H. S., Ed.; Plastics engineering; M. Dekker, Inc: New York, 1995.
- (7) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive Phases of Poly(Vinylidene Fluoride): Determination, Processing and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (4), 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- (8) Fukada, E. Piezoelectricity of Biopolymers. *Biorheology* **1995**, *32* (6), 593–609. [https://doi.org/10.1016/0006-355X\(95\)00039-C](https://doi.org/10.1016/0006-355X(95)00039-C).
- (9) Samuel, C. Apport de La Farine de Maïs Plastifiée Dans Les Mélanges à Matrice Polyester Pour Des Applications Films. These de doctorat, Saint-Etienne, 2011.
- (10) Samuel, C.; Chalamet, Y.; Boisson, F.; Majesté, J.-C.; Becquart, F.; Fleury, E. Highly Efficient Metal-Free Organic Catalysts to Design New Environmentally-Friendly Starch-Based Blends. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (4), 493–503. <https://doi.org/10.1002/pola.27022>.
- (11) Spinella, S.; Cai, J.; Samuel, C.; Zhu, J.; McCallum, S. A.; Habibi, Y.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Gross, R. A. Polylactide/Poly(ω -Hydroxytetradecanoic Acid) Reactive Blending: A Green Renewable Approach to Improving Polylactide Properties. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (6), 1818–1826. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00394>.
- (12) Dadouche, T. Intérêt Des Polyesters Biosourcés à Structure Macromoléculaire Complexe Pour Le Développement de Mélanges à Morphologie (Nano)Fibrillaire. These de doctorat, Lille 1, 2017.
- (13) Yousfi, M.; Dadouche, T.; Chomat, D.; Samuel, C.; Soulestin, J.; Lacrampe, M.-F.; Krawczak, P. Development of Nanofibrillar Morphologies in Poly(L-Lactide)/Poly(Amide) Blends: Role of the Matrix Elasticity and Identification of the Critical Shear Rate for the Nodular/Fibrillar Transition. *RSC Adv.* **2018**, *8* (39), 22023–22041. <https://doi.org/10.1039/C8RA03339K>.
- (14) Raj, A. Development of Biobased Poly(L-Lactide)/Polyamide Blends with Improved Interfaces and Thermo-Mechanical Properties for High-Performance Applications. These de doctorat, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2019.
- (15) Raj, A.; Samuel, C.; Prashantha, K. Role of Compatibilizer in Improving the Properties of PLA/PA12 Blends. *Front. Mater.* **2020**, *7*, 193. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00193>.
- (16) Raj, A.; Samuel, C.; Malladi, N.; Prashantha, K. Enhanced (Thermo)Mechanical Properties in Biobased Poly(L-lactide)/Poly(Amide-12) Blends Using High Shear Extrusion Processing without Compatibilizers. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60* (8), 1902–1916. <https://doi.org/10.1002/pen.25426>.

- (17) Dadouche, T.; Yousfi, M.; Samuel, C.; Lacrampe, M.; Soulestin, J. (Nano)Fibrillar Morphology Development in Biobased Poly(Butylene Succinate-co-adipate)/Poly(Amide-11) Blown Films. *Polym. Eng. Sci.* **2021**, *61* (5), 1324–1337. <https://doi.org/10.1002/pen.25645>.
- (18) Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*; M. Dekker: New York, 1982.
- (19) Bouzouita, A.; Samuel, C.; Parpaite, T.; Lacrampe, M. F.; Collinet, M.; Bourbigot, S.; Fontaine, G.; Marcille, S.; Amedro, H.; Soulestin, J. Role of Isosorbide Comonomer on Interfacial Tension with Subsequent Morphologies & Mechanical Properties of Biobased Poly(L-Lactide)/Poly(Ethylene-Co-Isosorbide Terephthalate) Blends. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2018**, 255.
- (20) Samuel, C.; Parpaite, T.; Lacrampe, M.-F.; Soulestin, J.; Lhost, O. Melt Compatibility between Polyolefins: Evaluation and Reliability of Interfacial/Surface Tensions Obtained by Various Techniques. *Polym. Test.* **2019**, *78*, 105995. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105995>.
- (21) Samuel, C.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. PLLA/PMMA Blends: A Shear-Induced Miscibility with Tunable Morphologies and Properties? *Polymer* **2013**, *54* (15), 3931–3939. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.021>.
- (22) Bouzouita, A.; Samuel, C.; Notta-Cuvier, D.; Odent, J.; Lauro, F.; Dubois, P.; Raquez, J.-M. Design of Highly Tough Poly(l-Lactide)-Based Ternary Blends for Automotive Applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (19), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.43402>.
- (23) Spinella, S.; Samuel, C.; Raquez, J.-M.; McCallum, S. A.; Gross, R.; Dubois, P. Green and Efficient Synthesis of Dispersible Cellulose Nanocrystals in Biobased Polyesters for Engineering Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4* (5), 2517–2527. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01611>.
- (24) Samuel, C.; Cayuela, J.; Barakat, I.; Müller, A. J.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. Stereocomplexation of Polylactide Enhanced by Poly(Methyl Methacrylate): Improved Processability and Thermomechanical Properties of Stereocomplexable Polylactide-Based Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (22), 11797–11807. <https://doi.org/10.1021/am403443m>.
- (25) Rapp, G.; Samuel, C.; Odent, J.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Bussiere, P.-O.; Gardette, J.-L.; Therias, S. Peculiar Effect of Stereocomplexes on the Photochemical Ageing of PLA/PMMA Blends. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *150*, 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.005>.
- (26) Samuel, C.; Barrau, S.; Lefebvre, J.-M.; Raquez, J.-M.; Dubois, P. Designing Multiple-Shape Memory Polymers with Miscible Polymer Blends: Evidence and Origins of a Triple-Shape Memory Effect for Miscible PLLA/PMMA Blends. *Macromolecules* **2014**, *47* (19), 6791–6803. <https://doi.org/10.1021/ma500846x>.
- (27) Lodge, T. P.; McLeish, T. C. B. Self-Concentrations and Effective Glass Transition Temperatures in Polymer Blends. *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5278–5284. <https://doi.org/10.1021/ma9921706>.
- (28) De Neef, A. Processing of PVDF/PMMA Films by Melt-State Extrusion-Casting: Impact of PMMA on Beta-Phase Crystallization and Related Piezo/Ferroelectric Properties. These de doctorat, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2019.
- (29) De Neef, A.; Samuel, C.; Stoclet, G.; Rguiti, M.; Courtois, C.; Dubois, P.; Soulestin, J.; Raquez, J.-M. Processing of PVDF-Based Electroactive/Ferroelectric Films: Importance of PMMA and Cooling Rate from the Melt State on the Crystallization of PVDF Beta-Crystals. *Soft Matter* **2018**, *14* (22), 4591–4602. <https://doi.org/10.1039/C8SM00268A>.
- (30) De Neef, A.; Samuel, C.; Amorín, H.; Stoclet, G.; Jiménez, R.; Dubois, P.; Soulestin, J.; Raquez, J.-M. Beta Phase Crystallization and Ferro- and Piezoelectric Performances of Melt-Processed Poly(Vinylidene Difluoride) Blends with Poly(Methyl Methacrylate) Copolymers Containing

- Ionizable Moieties. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (9), 3766–3780. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00351>.
- (31) Liu, Y.; Wang, Q. Ferroelectric Polymers Exhibiting Negative Longitudinal Piezoelectric Coefficient: Progress and Prospects. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (6), 1902468. <https://doi.org/10.1002/advs.201902468>.
- (32) Ben Achour, M. A. Etude Des Propriétés Électromécaniques de Polymères Biosourcés Piézoélectriques Pour Récupération d'énergie, Valenciennes, Université Polytechnique Hauts-de-France, 2021.
- (33) Gueye, M. N.; Carella, A.; Faure-Vincent, J.; Demadrille, R.; Simonato, J.-P. Progress in Understanding Structure and Transport Properties of PEDOT-Based Materials: A Critical Review. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *108*, 100616. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616>.
- (34) Gueye, M. N.; Carella, A.; Massonnet, N.; Yvenou, E.; Brenet, S.; Faure-Vincent, J.; Pouget, S.; Rieutord, F.; Okuno, H.; Benayad, A.; Demadrille, R.; Simonato, J.-P. Structure and Dopant Engineering in PEDOT Thin Films: Practical Tools for a Dramatic Conductivity Enhancement. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (10), 3462–3468. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01035>.
- (35) Duc, C.; Stoclet, G.; Soulestin, J.; Samuel, C. Poly(Ethylene Oxide)/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) (PEDOT:PSS) Blends: An Efficient Route to Highly Conductive Thermoplastic Materials for Melt-State Extrusion Processing? *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (6), 2366–2379. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00303>.
- (36) Trifkovic, M.; Hedegaard, A.; Huston, K.; Sheikhzadeh, M.; Macosko, C. W. Porous Films via PE/PEO Cocontinuous Blends. *Macromolecules* **2012**, *45* (15), 6036–6044. <https://doi.org/10.1021/ma300293v>.
- (37) Wang, J.; Lessard, B. H.; Maric, M.; Favis, B. D. Hierarchically Porous Polymeric Materials from Ternary Polymer Blends. *Polymer* **2014**, *55* (16), 3461–3467. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.042>.
- (38) Daux, V.; Prochazka, F.; Carrot, C. Cocontinuous Morphology in Vinylidene Fluoride Based Polymers/Poly(Ethylene Oxide) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128* (1), 265–274. <https://doi.org/10.1002/app.38167>.