



Université Claude Bernard



## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 février 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame RAMBAUD Mélissa**

Titre de la thèse : « *Contrôle des propriétés de PMMA modifiés avec des interactions ioniques* »

### Résumé



Les ionomères sont des polymères contenant une faible teneur en ions, de 0 à quelques pourcents, qui montrent un comportement associatif des ions dans la matrice polymère à laquelle ils sont ajoutés. La création de cette phase ionique discontinue va contrôler les propriétés macroscopiques du polymère. Ces dernières années, ces matériaux sont étudiés pour leurs potentielles propriétés de mémoire de forme ou d'auto-réparation. Lorsque les ions présentent un comportement dissociatif (plutôt que associatif), les polymères sont des polyélectrolytes. La teneur en ion est généralement plus élevée. Ces matériaux ont des applications notamment pour les alternatives aux batteries électrolytes. Ces technologies peuvent permettre d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères, plus particulièrement, de contrôler le compromis entre la température de transition vitreuse, les propriétés rhéologiques et les propriétés mécaniques. De plus, les interactions ioniques peuvent potentiellement retarder l'endommagement. Le contrôle de l'évolution de l'endommagement des polymères est un point clé pour contrôler leur comportement face à la déformation.

Solvay a développé ces dernières années des synthèses de groupes supramoléculaires qui peuvent être greffés en tant que groupes pendants sur du poly (méthyle méthacrylate) (PMMA). Le PMMA est un thermoplastique amorphe de température de transition vitreuse autour de 110 °C. Il est souvent utilisé pour sa grande transparence. Sa principale limitation est sa fragilité. On propose ici de modifier le PMMA soit par voie de synthèse soit par formulation afin d'améliorer ses propriétés plastiques grâce à la présence d'interactions ioniques. Les ions ont souvent pour effet d'augmenter la viscosité de la matrice polymère, un compromis entre la processabilité et les propriétés est alors nécessaire.

Dans une première partie, des fonctions ioniques de sodium styrène sulfonates et de carboxylates de métaux alcalins (lithium, sodium et potassium) sont incorporées aux chaînes PMMA à hauteur de quelques pourcents molaires. L'influence des interactions ioniques sur le PMMA est d'abord observée sur la température de transition vitreuse. Puis la signature spécifique des greffons ioniques est étudiée en rhéologie. Un allongement important du plateau caoutchoutique est observé. Le temps de vie des interactions ioniques est plus long que les temps de relaxation de la chaîne. Une méthode de détermination de l'énergie d'activation des groupements ioniques est proposée. L'influence de la structure ionique (sulfonate ou carboxylate), de la nature du cation (lithium, sodium ou potassium), de la concentration ionique (jusqu'à 10 % mol) et de la masse moléculaire du polymère est étudiée.

Dans une seconde partie, des sels ioniques de structures similaires aux fonctions étudiées (avec des sulfonates et des carboxylates) et des sels de triflate sont mélangés au PMMA. Différents cations sont considérés : lithium, sodium et potassium. La teneur en ions varie de 0 à 10 % mol. La température de transition vitreuse des PMMA ioniques augmente. Les propriétés rhéologiques sont étudiées. Les propriétés mécaniques jusqu'à rupture de ces systèmes sont mesurées par des tests en traction à différentes températures. La transition ductile - fragile et la plasticité sont modifiées dans une certaine plage de températures et de concentration ioniques. Des interactions entre les cations et les carbonyles du PMMA sont mises en évidence par spectroscopie infrarouge. Les sels de lithium créent des interactions plus fortes avec le PMMA que les sels de sodium. Une interprétation est proposée sur les liens reliant la microstructure ionique et les propriétés macroscopiques.