

Des polyesters thermoplastiques industriels aux vitrimères par extrusion réactive

Thèse Adrien Demongeot

Laboratoire Matière Molle et Chimie – ESPCI Paris

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par François Tournilhac

Une nouvelle classe de matériaux polymères a été développée au laboratoire Matière Molle et Chimie de l'ESPCI Paris en 2011 : les vitrimères. Les vitrimères sont des réseaux chimiques dans lesquels des réactions d'échange thermiquement stimulées permettent de modifier la topologie du réseau tout en maintenant constant le nombre de liens et de réticulations. Par conséquent, les vitrimères sont à la fois insolubles, comme les thermodurcissables, et malléables lorsqu'ils sont chauffés, comme les thermoplastiques. Cependant, contrairement aux thermoplastiques qui présentent une forte chute de viscosité à la fusion ou à la transition vitreuse, la diminution de viscosité des vitrimères se fait en douceur avec la température suivant la loi d'Arrhenius comme dans le verre. C'est pourquoi cette classe de polymères a été nommée vitrimères, rappelant la nature polymère du matériau et la racine latine du mot verre, *vitrum*.

Dans ce nouveau travail de thèse, nous nous sommes intéressés à transformer un polyester semi-cristallin commercial en un vitrimère par un procédé efficace et industrialisable. Nos efforts se sont concentrés sur l'extrusion réactive, qui utilise un outil de mise en œuvre classique des thermoplastiques industriels, en jouant sur la réactivité des groupes terminaux du polyester employé. De plus, dans l'objectif d'industrialisation, l'ensemble des additifs que nous avons utilisés sont disponibles dans le commerce.

Le polyester thermoplastique industriel sélectionné pour cette étude est le poly(téréphtalate de butylène) (PBT). Le PBT est caractérisé par un degré élevé de cristallinité, un point de fusion élevé et une cristallisation rapide. Une de ses limitations est que, juste au-dessus du point de fusion (230°C) toute résistance mécanique disparaît et le polymère a tendance à couler sous son propre poids. Dans les applications exigeantes telles que la connectique, il est nécessaire d'utiliser le PBT réticulé mais les procédés de réticulation existants sont complexes et le polymère obtenu n'est pas recyclable. Dans le procédé que nous avons envisagé, le PBT est modifié par des résines époxy en présence d'un catalyseur de transesterification, directement en extrudeuse. Pour arriver à une formulation efficace nous avons étudié en détail les réactions d'échange et la catalyse dans des systèmes modèle et dans le polymère. Le polymère ainsi obtenu maintient les propriétés essentielles d'un polymère thermoplastique semi-cristallin en acquérant les propriétés nouvelles des vitrimères telles que la tenue thermique, la résistance mécanique et la résistance aux solvants. Ainsi, nous avons démontré que la transformation d'un PBT ordinaire en vitrimère pourrait ouvrir de nouveaux domaines applicatifs au PBT.