

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Laura GARCIA ANDUJAR

CANDIDAT(E) au DOCTORAT PHYSIQUE,
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **16 décembre 2019 à 10h00**
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
Amphithéâtre de l'IPREM

SUR LE SUJET SUIVANT :

"Etude d'un processus innovant de mise en oeuvre de matériaux polymères auto-assemblés"

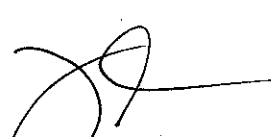
JURY :

Sylvain BOURRIGAUD, Ingénieur de Recherche - Docteur, ARKEMA, GRL-Lacq
Philippe CASSAGNAU, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON1
Christophe DERAIL, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Patrice GAILLARD, Directeur scientifique, ARKEMA, GRL-Lacq
Ilias ILIOPOULOS, Directeur de Recherche, ENSAM CER PARIS
Jacques LALEVÉE, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
Laurent RUBATAT, Maître de Conférences, HDR, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Maud SAVE, Directeur de Recherche CNRS, IPREM - UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Pau, le 26 novembre 2019

Le Président et,
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la
Recherche

 Isabelle BARAILLE


La Directrice de l'Ecole Doctorale
Sciences Exactes et leurs Applications (ED211)
M^{me} Sophie MERCIER

Laura GARCIA ANDUJAR

**Étude d'un processus innovant de mise en œuvre de matériaux polymères auto-assemblés, Micro
séparation de phase induite par polymérisation**

**Study of the out-of-equilibrium block copolymer self-assembly using an innovative process,
Polymerization-Induced Micro-phase Separation**

Directeurs de thèse : Laurent RUBATAT et Christophe DERAÏL (IPREM)

Résumé en français :

Un important challenge dans le secteur du transport est l'allègement de structures pour réduire l'impact environnemental. Pour cela, différents projets de recherche visent à substituer le verre par des matériaux polymères plus connus sous le nom de verres organiques. Dans ce contexte, les matériaux à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) sont prometteurs par leur haute transparence, leur large gamme de températures d'utilisation et leur stabilité dans le temps. Cependant, leur faible résistance aux impacts nécessite d'être améliorée pour parvenir aux applications visées. A cette fin, le procédé utilisé dans ce travail est connu sous le nom de PIMS (*Polymerization Induced Micro-phase Separation*). Il génère des nano-inclusions de phase molle de poly(acrylate de n-butyle) (PnBA) dans une matrice vitreuse de PMMA. Le principe est basé sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs qui se produit *in-situ* durant la polymérisation du monomère MMA à partir d'un macro-amorceur de PnBA. Cette technique permet une mise en œuvre plus simple que d'autres méthodes de renforcements du fait des faibles viscosités des formulations avant polymérisation. Nous avons caractérisé les macromolécules synthétisées dans le but d'établir le lien avec les morphologies et propriétés macroscopiques. Nous avons effectué des tests en introduisant des copolymères à blocs préformés dans le but de contrôler la structure finale. Pour piloter les propriétés mécaniques et la résistance au choc du produit final nous avons ajouté un agent de réticulation au mélange initial. Nous avons proposé d'élargir l'approche par voie thermique à la photopolymérisation sous rayonnement UV, en visant le développement de nouvelles formulations pour l'application en impression 3D. Nous montrons qu'il est possible de contrôler l'auto-assemblage des copolymères lors du procédé PIMS par voie thermique ou photopolymérisation et que les propriétés macroscopiques finales peuvent être maîtrisées. Les variations des propriétés peuvent être attribuées aux différences de cinétique de polymérisation, au taux de copolymère à blocs formé à partir du macro-amorceur et au niveau d'enchevêtrement. Nous montrons également qu'il est possible de réaliser des éprouvettes transparentes nano-structurées en utilisant l'approche PIMS en impression 3D.

Résumé en anglais :

In order to decrease the impact on the environment, a current challenge in the transport industry is the lightening of structures. Different projects are looking for substitution of glass by polymers commonly called organic glass. In view of this, poly(methyl methacrylate) (PMMA) based materials are promising because of their transparency, the wide range of operating temperatures and long-term stability. However, PMMA shows low impact resistance that must be improved in order to reach the targeted applications. The process used in the present work is known as PIMS, *Polymerization Induced Microphase Separation*, which generates nano-inclusions of soft material (poly(n-butyl acrylate), PnBA) in a hard PMMA matrix. The principle is based on the self-assembly of block copolymers produced *in-situ* during MMA polymerization from PnBA-based macroinitiators. This technique makes the implementation process easier than other methods due to a low initial viscosity compatible with requirements of the industrial process. We characterized the macromolecules synthesized in bulk to correlate with the structures and macroscopic properties. Nanostructured materials were also prepared in the presence of pre-synthesized block copolymers, which drove the nanostructure dimensions. In order to improve final mechanical properties and the impact resistance we added a cross-linker to the initial mixture. Once the thermo-activated PIMS process well-understood, we designed new materials by photopolymerization induced micro-phase separation under UV light. We established the relationship between the macromolecular features of the polymers synthesized by the PIMS approach, the induced morphology (out-of-thermodynamical equilibrium) and the mechanical properties. This process enabled us to develop new formulations for application in 3D printing.