

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Monsieur Grégoire LAHITTETE**

Candidat au Doctorat de Chimie polymères,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

*Etude de l'auto-assemblage de copolymères à blocs induit par photopolymérisation pour l'impression 3D*

Dirigée par Monsieur LAURENT RUBATAT et Monsieur CHRISTOPHE DERAÏL

le 6 décembre 2023 à 14h00

Lieu : IPREM - UMR5254 Technopôle Helioparc 2 Avenue du Président P.Angot 64053 PAU - FRANCE

Salle : Amphithéâtre

### Composition du jury :

M. Laurent RUBATAT, Maître de conférences HDR	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M. Christophe DERAÏL, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directeur de thèse
Mme Maud SAVE, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-encadrante de thèse
M. Didier GIGMES, Directeur de recherche CNRS	Aix-Marseille Université	Rapporteur
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER, Maître de conférences HDR	Conservatoire National des Arts et Métiers	Rapporteur
M. Ilias ILIOPOULOS, Directeur de recherche	Conservatoire National des Arts et Métiers	Examineur
M. Jacques LALEVEE, Professeur des universités	Université de Haute-Alsace	Examineur
Mme Anne-Laure BROCCAS, Docteur	ARKEMA France	Examinatrice

## Résumé :

Dans une période où les exigences environnementales sont au centre des préoccupations, l'amélioration des procédés de mise en œuvre et l'intégration du recyclage des matériaux polymères sont nécessaires. En parallèle, le contrôle de la structuration de la matière de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des matériaux innovants aux propriétés macroscopiques contrôlées. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à l'amélioration des propriétés mécaniques d'un polymère rigide à température ambiante, le poly(isobornyl acrylate) (PIBOA), en introduisant des domaines de polymère souple (poly(n-butyl acrylate) (PnBA)), dans le but d'accroître la résistance mécanique du matériau tout en maîtrisant la dimension de la séparation de phase. L'impression 3D est un procédé de mise en œuvre en plein essor qui offre la possibilité de créer des pièces complexes avec une précision de quelques micromètres. Cependant, le contrôle de la structuration à plus petite échelle par impression 3D reste un défi. Une approche prometteuse pour cela consiste à utiliser des copolymères à blocs, capables de s'auto-assembler à l'échelle nanométrique. Toutefois, leur utilisation en impression 3D demeure un challenge en raison de leurs propriétés rhéologiques. Pour surmonter ce défi, nous avons étudié la mise en œuvre de matériaux polymères photo-imprimés et auto-assemblés, grâce au procédé de Polymerization Induced Microphase Separation (PIMS) adapté à l'impression 3D DLP (digital light processing). Dans ce travail deux voies ont été abordées : 1) Dans un premier temps, nous avons synthétisé un copolymère linéaire tri-blocs de PIBOA-b-PnBA-b-PIBOA par polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP). Ce copolymère a été solubilisé dans du monomère IBOA en présence de photoamorceur. Nous avons réussi à imprimer ces résines avec différents taux de copolymères à blocs pré-synthétisés. Les études morphologiques ont montré que la dimension de la séparation de phase diminue lorsque la quantité de copolymère à blocs augmente. De plus, nous avons montré que les propriétés mécaniques des pièces imprimées étaient globalement améliorées par la présence de copolymère à blocs pré-synthétisé au sein du matériau. 2) La seconde voie utilisée consiste à solubiliser un premier bloc réactif de PnBA dans du monomère IBOA, puis d'initier la réaction de photopolymérisation permettant de former in situ un copolymère à blocs PnBA-b-PIBOA. Dans ces travaux, deux types de polymères PnBA ont été étudiés : une macroalkoxyamine (PnBA-SG1) et un agent de transfert macromoléculaire (PnBA-TTC). Nous avons montré que la présence de PnBA-SG1 au sein de la résine initiale ne permet pas l'extension du premier bloc et que les matériaux imprimés présentent une séparation de phase de l'ordre du micromètre, caractéristique du procédé Polymerization Induced Phase Separation (PIPS). En revanche, en présence de PnBA-TTC, les matériaux imprimés présentent une séparation de phase de l'ordre de quelques nanomètres, signe d'une extension de chaîne efficace et de formation in situ de copolymère à blocs caractéristique du procédé PIMS. Par ailleurs, nous avons réussi à recycler 15% d'un matériau nanostructuré à base de PnBA-TTC, en l'utilisant comme copolymère à blocs pré-formé dans la formulation d'une nouvelle résine. Cette résine recyclée a été imprimée avec succès, produisant la première pièce imprimée recyclée et nanostructurée via PIMS, tout en conservant des propriétés similaires au matériau de première génération. En résumé, ces travaux ont démontré la possibilité d'associer l'impression 3D à l'utilisation de copolymères à blocs à travers le procédé PIMS photo-activé. Ceci a permis d'introduire de la nanostructuration contrôlée dans les objets imprimés. Dans un deuxième temps il a été possible d'établir le lien entre la structuration et les propriétés des objets, démontrant un large contrôle sur les caractéristiques des matériaux imprimés.