

L'extrusion réactive

Une voie privilégiée pour la synthèse de nouveaux matériaux polymères et composites

Véronique Bounor-Legaré, Frédéric Becquart et Françoise Fenouillot

Résumé

Par définition, le procédé d'extrusion réactive associe le déroulement de réactions chimiques au sein d'une extrudeuse, le plus souvent à double-vis corotatives. Il offre une capacité de mélange exceptionnelle pour des fluides plus ou moins visqueux, ce qui permet de réaliser des réactions en milieu polymère fondu ou dilué tout en contrôlant des paramètres fondamentaux comme la température et le temps de réactions rapide (classiquement de l'ordre de la minute). Grâce à la grande modularité de cette technologie, il est possible de réaliser un nombre important d'actes chimiques, de la polymérisation ou copolymérisation à la compatibilisation de mélanges, mais aussi de développer de nouveaux matériaux composites ou nanocomposites. L'association des synthèses rapides et continues à l'absence de recours à des solvants fait de l'extrusion réactive un outil privilégié dans le développement de procédés verts et plus respectueux de l'environnement.

Mots-clés

Polymères, copolymères, mélanges, extrusion réactive, synthèse, modification chimique, nanocomposites.

Abstract

Reactive extrusion: an original approach for the synthesis of new polymer and composite materials

By definition, the reactive extrusion process associates the chemical reactions within an extruder, most often twin-co-rotating. It offers an exceptional mixing capacity for more or less viscous fluids, which makes it possible to carry out reactions in molten polymer media while controlling fundamental parameters such as temperature and short reaction time (conventionally of the order of a minute). Thanks to the great modularity of this technology, it is possible to carry out a large number of chemical acts from polymerization or copolymerization to blend compatibilization, but also to develop new composites or nanocomposites materials. The combination of fast and continuous synthesis with the absence of solvents makes reactive extrusion a privileged tool in the development of green processes and more respectful of the environment.

Keywords

Polymers, copolymers, blends, reactive extrusion, synthesis, chemical modification, nanocomposites.

Le procédé d'extrusion réactive assimile l'extrudeuse à un réacteur chimique de type continu et permet de combiner en une seule opération des procédés traditionnellement effectués en « batch » (système réacteur fermé discontinu) (figure 1). Il offre une capacité de mélange exceptionnelle pour des fluides visqueux, ce qui permet de réaliser des réactions en milieu polymère fondu. Ce procédé requiert généralement de hautes températures pour assurer un écoulement de la matière polymère, mais aussi des systèmes réactifs judicieusement choisis pour assurer une réaction chimique optimale avec comme contrainte, mais aussi avantage, un temps de réaction court.

Le plus souvent, on utilise un type d'extrudeuse particulier : l'extrudeuse à double-vis corotatives (ou extrudeuse bivia corotative), interpénétrées. Les vis sont modulaires, composées d'éléments de vis de différentes géométries (figure 2 haut), assemblables à façon selon les spécificités du système réactif à traiter (figure 2 bas). Ces éléments sont en général de trois types :

- à pas direct pour convoyer la matière ; différents pas de vis permettent de moduler les débits et l'efficacité de mélange (figure 2a) ;
- à pas inverse, créant un flux retour (figure 2b) ;
- malaxeurs, permettant de créer un fort cisaillement pour, par exemple, casser des agglomérats et disperser des charges ;

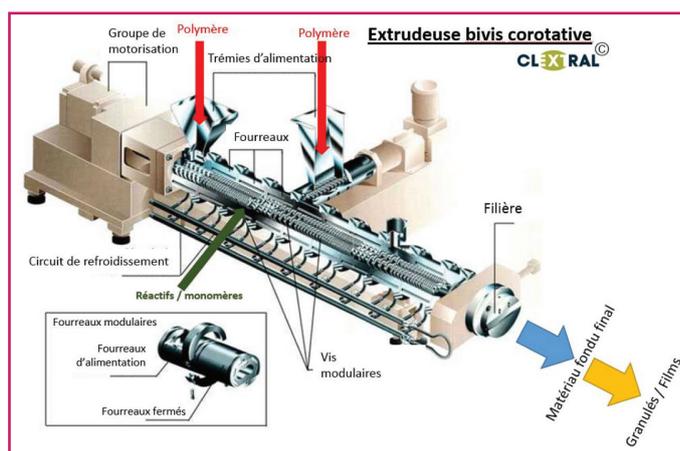


Figure 1 - Schéma type d'une extrudeuse bivia corotative pour créer ou modifier chimiquement un polymère (poudre ou granulés).

ces éléments sont associés en nombre avec un décalage d'angle, lequel va influencer l'efficacité de mélange dans ces éléments assemblés (figure 2c).

Les éléments de vis sont en général partiellement remplis, à l'exception de la zone amont à la sortie et des zones en amont des éléments de malaxage et des éléments à pas

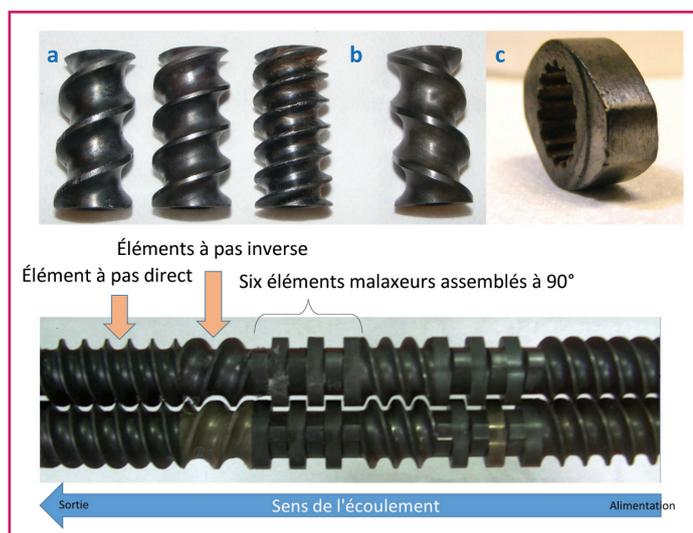


Figure 2 - En haut : éléments (a) à pas direct avec différents pas de vis ; (b) à pas inverse ; (c) malaxeur. En bas : exemple de conception d'une section de vis ; on alterne des éléments de transport avec des éléments de malaxage et éventuellement des éléments à pas inverse.

inverse. De ce fait, les pressions ne sont pas élevées, contrairement à l'extrusion monovis pour laquelle l'extrudeuse est complètement remplie par la matière.

L'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur chimique a de nombreux avantages :

- une excellente capacité à mélanger des systèmes réactifs homogènes et hétérogènes pouvant être fortement visqueux ;
- les polymérisations et/ou modifications chimiques peuvent être effectuées en masse en absence de solvants si le système extrudé reste en situation d'écoulement à tout instant ;
- un dégazage efficace grâce au mélange permanent favorisant une élimination optimale des résidus monomères ou des sous-produits de réactions ;
- un processus rapide et continu : la matière reste dans l'extrudeuse en moyenne moins de deux minutes ;
- des températures ajustables tout le long du profil ;
- ce procédé permet de réaliser directement en sortie d'extrudeuse, après refroidissement de la matière, des granulés utilisables par les transformateurs des matières plastiques, lesquels mettront en forme la matière première en objet fini par des procédés complémentaires, comme par exemple l'injection. L'extrusion permet aussi de mettre la matière directement sous forme de films ou de tubes pour des applications dans l'emballage et le bâtiment.

Cependant, l'utilisation de l'extrudeuse comme réacteur chimique présente aussi des inconvénients, qui sont en fait les homologues des principaux avantages :

- temps de séjour court de l'ordre de la minute limitant l'extrusion réactive à certains types de réactions rapides : les réactions chimiques doivent être complètes à la sortie de l'extrudeuse afin d'assurer une stabilité ultérieure du système ; peu de réactions chimiques peuvent y parvenir sans catalyse ;
- viscosité élevée conduisant éventuellement à une élévation de la température par auto-échauffement et menant à des réactions secondaires (dégradation thermique par exemple) ;
- inertie thermique due à une régulation thermique par le fourreau qui enferme les deux vis ;
- difficulté pour réaliser le « scale-up » à l'échelle industrielle en passant de l'échelle laboratoire (extrudeuses produisant de 1 à 10 kg/h) à l'extrudeuse industrielle (de 100 kg à 1 t/h).

Ce procédé se présente finalement comme un outil simple et adapté aux mélanges réactifs pour la chimie des polymères, mais sa compréhension et sa modélisation nécessitent l'étude de systèmes évolutifs, souvent hétérogènes, associée à la prise en compte de phénomènes thermiques, rhéologiques et physico-chimiques. Ce procédé reste aujourd'hui très difficile à modéliser malgré l'énorme progression des moyens de calculs informatiques.

Lorsqu'on s'intéresse à la littérature dédiée à l'extrusion réactive, on constate qu'un spectre très large de réactions chimiques et de systèmes polymères ont été étudiés [1-7]. Ils sont repris ici de manière très générale :

- polymérisation radicalaire, anionique, cationique, par polycondensation et par coordination de monomères ou oligomères pour l'obtention de polymères de hautes masses molaires ;
- dégradation contrôlée et réticulation de polymères au moyen d'amorceurs radicalaires pour la préparation de polymères avec une distribution de masse molaire contrôlée ;
- fonctionnalisation de polymères de commodités pour produire des matériaux pouvant être greffés ;
- modification de polymères par greffage ou polymérisation de monomères sur la chaîne principale d'un polymère existant pour améliorer ses propriétés par l'utilisation d'amorceurs radicalaires, organiques ou inorganiques, mais également des rayonnements ionisants ;
- formation de copolymères greffés par des réactions d'échanges entre fonctions réactives portées par plusieurs polymères ;
- réaction de couplage impliquant un homopolymère avec un agent de couplage polyfonctionnel/charge pour la préparation de matériaux à haute performance ;
- réactions de réticulation dans une phase ciblée ou par interactions ioniques entre phases ;
- création d'une phase inorganique ou dispersion de charge dans une phase polymère ;
- élaboration de thermoplastique élastomère réticulé.

Dans cet article, nous avons fait le choix de focaliser sur des thématiques les plus récemment développées dans le domaine de l'extrusion réactive et sur la spécificité de certaines approches.

Matériaux biodégradables par extrusion réactive : de la polymérisation écoresponsable à la modification verte

Plusieurs catégories de ressources naturelles, alimentaires ou non alimentaires, sont disponibles pour produire des polymères :

- biosourcées, issues des plantes comme le bois, l'herbe et leurs constituants ;
- agrosourcées, provenant d'une agriculture spécifique pour obtenir ces ressources, comme par exemple l'amidon extrait de la culture de blé, maïs ou pommes de terre ;
- d'origine animale, comme la chitine et le chitosane extraits des carcasses de crevettes ou de crabes ; c'est également le cas de la caséine, protéine extraite du lait ;
- les polymères naturels issus du milieu marin, comme les alginate extraits des algues.

Globalement, l'utilisation de polymères issus de ressources naturelles vise à substituer les polymères issus des ressources fossiles pour des applications principalement

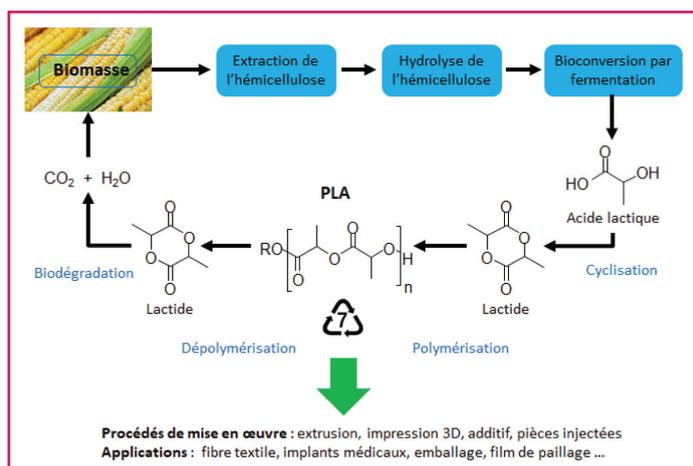


Figure 3 - Cycle de formation et de polymérisation du lactide et principales applications [11].

dans les secteurs du packaging, de l'automobile, de l'agriculture et de plus en plus dans le biomédical.

Par ailleurs, l'élaboration de matériaux biodégradables par extrusion réactive est tout à fait cohérente avec une quête de plus en plus importante de développement durable. Deux approches principales sont proposées pour atteindre cet objectif :

- la polymérisation (ou copolymérisation) par extrusion réactive de monomères, principalement lactones et lactides, qui permet d'obtenir des polymères à applications biomédicales et dans l'emballage [8-9] ;
- la modification chimique de polymères naturels type polysaccharides [10] ou extraits de produits naturels (caséine par exemple) par extrusion réactive, qui ouvre tout un nouveau champ d'investigation dans la « chimie verte ».

La polymérisation des lactones et lactides, voire leur copolymérisation, a été largement étudiée dans les dix dernières années principalement par polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion de monomères ester cyclique, et ceci *via* le recours à des amorceurs très variés [8-9]. Les principaux atouts de cette polymérisation dans le cadre de l'extrusion réactive sont les cinétiques rapides et le contrôle des réactions, compatibles avec les conditions classiques d'extrusion réactive. Un point fondamentalement positif pour le lactide est son origine : il provient de la fermentation de l'amidon de maïs, ce qui en fait un matériau biodégradable issu d'un synthon monomère issu de l'agroressource et de la bioraffinerie [11] (figure 3). Le polylactide (PLA) issu de la polymérisation du lactide est aujourd'hui commercialisé par exemple par Futerro qui le produit en réacteur, tandis que des tentatives sont faites pour le produire en extrudeuse [12]. C'est actuellement ce polymère qui est le plus cité lorsqu'il est associé à l'extrusion réactive.

D'un point de vue cinétique, la nature de l'amorceur pour la polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion a une influence capitale sur les caractéristiques et propriétés finales du polymère. Son rôle sur le développement de réactions secondaires, surtout dans les domaines de température (> 150 °C) qui nous intéressent lorsque l'on s'adresse à la mise en œuvre ou à la synthèse de polymères par extrusion réactive, est tout aussi primordial. Donc un point crucial des recherches dans ce domaine a été d'étudier des amorceurs spécifiques de la polymérisation par ouverture de cycle par coordination-insertion d'esters cycliques qui permettent de contrôler les structures envisagées. Une

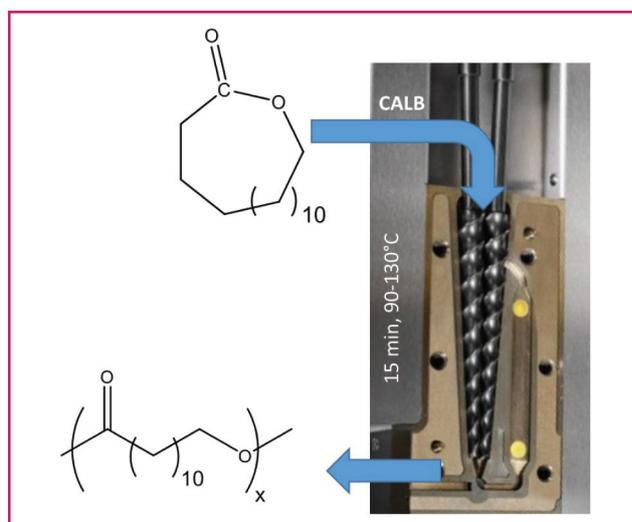


Figure 4 - Schéma de polymérisation de la ω -pentadécalactone amorcée par une enzyme par extrusion réactive [15].

illustration concerne la possibilité d'obtenir des masses molaires beaucoup plus élevées dans le cas de la polymérisation de l' ϵ -caprolactone en substituant le tétrabutanolate de titane par le tétraphénolate de titane [13-14].

Dans une optique de plus en plus prononcée du respect de l'environnement sans utilisation de réactifs toxiques, les recherches sur la polymérisation enzymatique ont un grand potentiel. D'ores et déjà, Spinella *et coll.* ont démontré l'efficacité de la *Candida antarctica lipase B* (CALB) pour la polymérisation à plus de 100 °C de la ω -pentadécalactone en micro-extrudeuse [15] (figure 4).

D'autres polyesters biodégradables ont vu le jour ces dernières années et trouvent d'importantes applications pour la réalisation d'objets d'usage courant. Il s'agit par exemple de copolyesters aromatiques ou aliphatiques comme les poly(butylène-co-téréphtalate) (PBAT), les poly(butylène-co-succinate) (PBS) ou les polyhydroxyalcanoates (PHA) qui sont élaborés à partir de monomères provenant du bioraffinage des plantes à l'image du lactide présenté précédemment. Les procédés d'extrusion et d'extrusion réactive peuvent être employés avec ces polymères. Notons par exemple la dépolymérisation enzymatique du PBS conduite en extrudeuse [16]. La réalisation de mélanges optimisés entre PLA et PBAT est également un sujet majeur étant donné l'intérêt commercial suscité par ces deux polymères biodégradables et d'origine naturelle [17]. L'extrusion réactive est aussi un procédé idéal pour introduire ces matériaux biosourcés en mélange avec des matériaux pétrosourcés dans une logique de développement durable. En effet, le simple mélange physique sera insuffisant pour obtenir des matériaux avec de « bonnes » propriétés mécaniques. Leur compatibilisation chimique sera obligatoire et ne pourra se faire idéalement qu'avec l'effet combiné d'une réaction chimique et d'une action de mélange efficace comme le propose une extrudeuse bivis [18-21].

La modification chimique de polymères naturels est une seconde approche utilisée pour produire des éco-matériaux en partant des ressources naturelles renouvelables [10]. L'amidon est le matériau naturel le plus utilisé par extrusion réactive en raison de son abondance et de son faible coût. Il est également transformé par extrusion depuis des décennies pour les applications agroalimentaires comme les snacks et les céréales alimentaires. C'est un polysaccharide composé d'unités de répétition dérivées du glucose. Sa structure

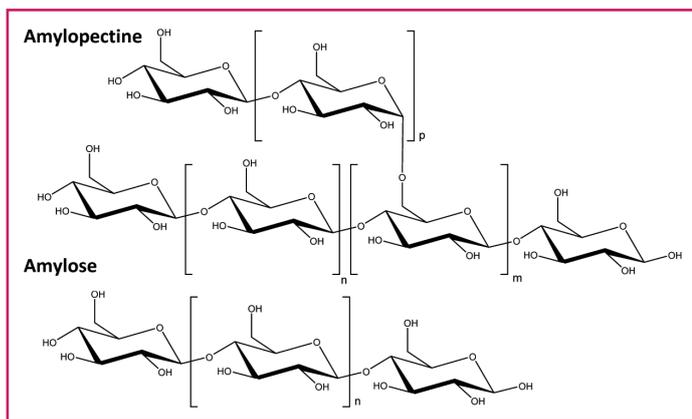


Figure 5 - Composition moléculaire de l'amidon en amylose et amylopectine.

se compose de chaînes polymères linéaires et branchées de masses molaires élevées (100 000 à 500 000 g·mol⁻¹) constituant deux phases distinctes : respectivement, l'amylose et l'amylopectine (figure 5). Organisées de manière complexe, elles compliquent sa transformation par extrusion. Sa température d'utilisation est par ailleurs limitée car il se dégrade dès 130-140 °C en développant par exemple les réactions de Maillard, générant une forte coloration brune et l'odeur de pain grillé. L'amidon ne peut donc pas être directement transformé à l'état fondu par extrusion réactive car sa température de fusion se situe au-delà de sa température de début de dégradation. La solution consiste à gélatiniser/plastifier ce matériau en présence d'eau ou d'autres petites molécules souvent hydroxylées comme le glycérol ou le sorbitol naturel.

Cette opération nécessaire est réalisée par extrusion juste avant la modification chimique.

L'amidon est en soi un « mauvais » matériau. Pur, il présente de très mauvaises propriétés, en particulier mécaniques. Il est très cassant et ses propriétés évoluent constamment avec l'hygrométrie ambiante car il est très hydrophile. Plastifié, c'est un matériau plus élastique et visqueux, moins cassant, mais il reste instable. De ce fait, il est utilisé en général comme additif en mélange. Pour améliorer sa compatibilité et sa bonne interaction avec d'autres polymères en mélange, il est donc modifié chimiquement et l'extrusion est un procédé adéquat pour cela. Comme tout matériau hydroxylé, de nombreuses réactions sont possibles avec les fonctions alcool présentes et suffisamment rapides pour être faites par extrusion réactive. Le problème majeur est la présence obligatoire des molécules plastifiantes utilisées, très souvent hydroxylées et qui sont de fait en compétition pour réagir avec l'amidon. Cette problématique permanente n'est pas rédhibitoire mais complexifie la maîtrise du procédé, la chimie visée et les propriétés finales directement dépendantes des réactions ayant pris place et de l'organisation physique finale du matériau.

Différents types de modifications chimiques de l'amidon, rapides, par extrusion réactive sont regroupées sur la figure 6, qui montre à travers six familles de réactions bien connues en chimie organique que la modification chimique de polymères hydroxylés existe au travers de nombreuses solutions adaptables aux temps de séjour courts du procédé d'extrusion. D'autres réactions ont également été déjà utilisées, comme les oxydations *via* des systèmes redox ou des peroxydes. Des réactions de greffage de molécules vinyliques par voie radicalaire ont aussi été opérées à de multiples

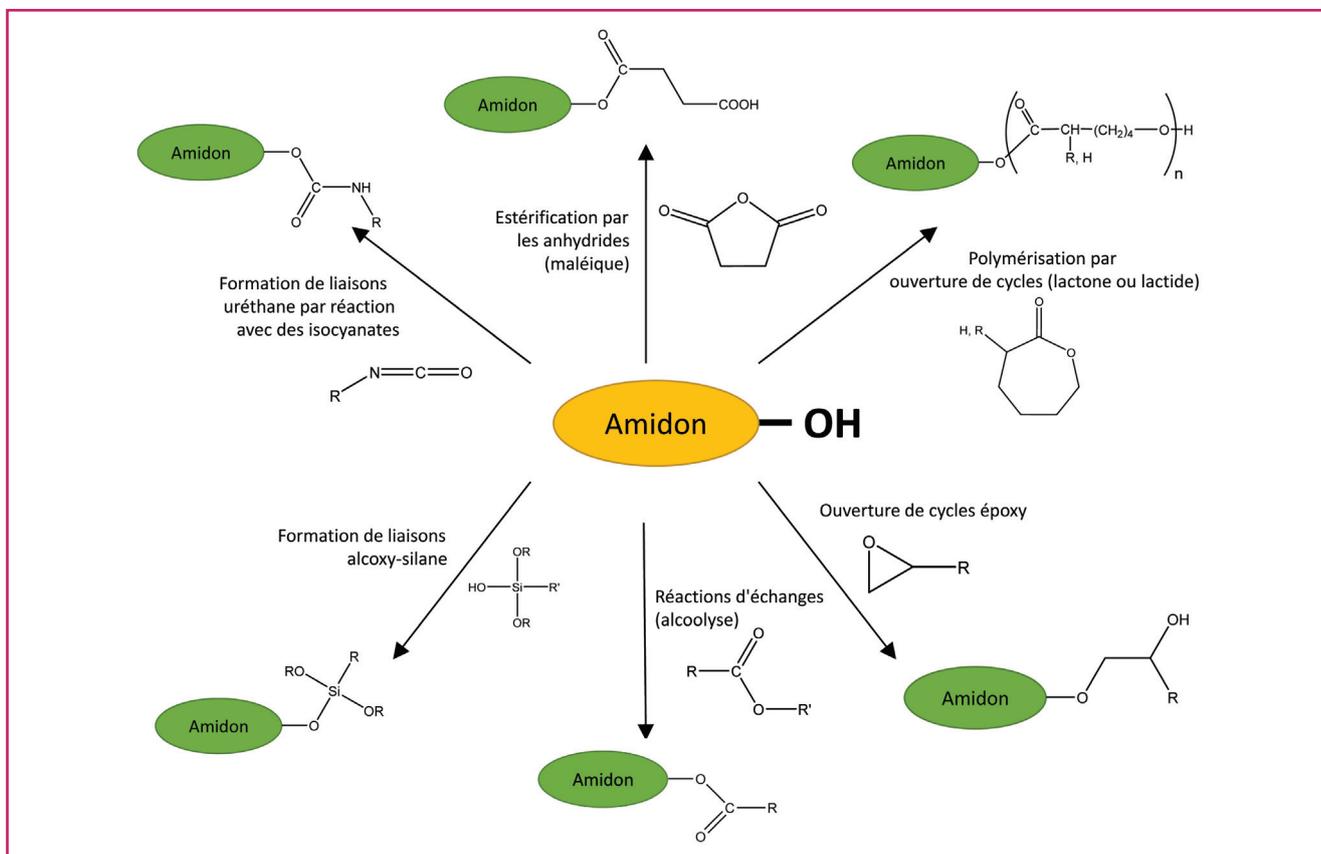


Figure 6 - Exemples de réactions de fonctionnalisation chimique de l'amidon, compatibles avec les temps de résidence courts en extrudeuse bivis.

reprises. Ce dernier type de réaction est particulièrement simple à activer par voie thermique avec un système d'amorceur adéquat, mais le contrôle de la réaction principale ciblée reste délicat. Des réactions secondaires, de terminaisons en particulier, viennent souvent perturber la réaction visée. Des revues font état de nombreux exemples de modifications chimiques de l'amidon par extrusion réactive afin principalement d'améliorer les propriétés barrières et mécaniques [22-23].

Ces illustrations sont loin d'être exhaustives et il convient de conclure cette partie en soulignant que de nombreuses autres sources renouvelables suscitent de plus en plus d'intérêt en vue de les incorporer dans l'élaboration de matériaux ou en substitution des matériaux d'origine fossile. Citons le bois qu'il est nécessaire de déstructurer en séparant *a minima* chacun de ses trois constituants (cellulose enrobée d'une gaine d'hémicellulose réticulée, elle-même drapée par des fibres de lignine).

Mélanges : propriétés originales par des associations innovantes

L'émergence des matériaux multiphasés ouvre des perspectives nombreuses et variées pour répondre à la demande croissante des applications des matériaux polymères.

Mélanges de polymères, compatibilisation *in situ*

Les mélanges de polymères se sont développés au cours des années 1980-90, essentiellement sous l'impulsion des producteurs de matières plastiques qui souhaitent compléter leurs gammes de matériaux sans toutefois engager de dépenses trop importantes. En effet, le mélange par extrusion de polymères existants est bien moins onéreux que le développement d'un nouveau polymère.

La plupart des polymères sont non miscibles et beaucoup sont incompatibles, avec pour conséquence la problématique capitale de gérer l'interface entre les deux polymères. Celle-ci sera alors trop faible et les propriétés mécaniques aux grandes déformations le seront également (résistance au choc, allongement à la rupture). La structure ou morphologie du mélange sera aussi instable lors de la mise en forme de la pièce par injection ou extrusion. L'extrusion réactive peut répondre à cette problématique. Il est possible en effet de synthétiser directement dans l'extrudeuse un copolymère, statistique, branché [20, 24-25] ou idéalement à blocs par des réactions en fin de chaînes (figure 7), compatibilisant, qui va se placer à l'interface entre les deux polymères à compatibiliser et la renforcer.

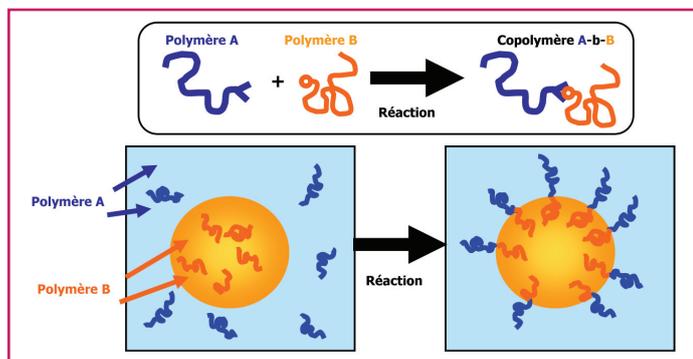


Figure 7 - Exemple de stratégie de compatibilisation *in situ* : la réaction rapide entre les deux polymères fonctionnels produit un copolymère dibloc qui, idéalement, va se positionner à l'interface.

Les réactions susceptibles de convenir pour la formation du copolymère ne sont pas si nombreuses car elles doivent répondre aux exigences suivantes : être très rapides, irréversibles, produire une fonction chimique stable en température, et ne pas induire de réactions secondaires.

Orr *et coll.* ont comparé la cinétique de différentes réactions de couplage [26]. Dans cette étude, les deux fonctions réactives sont présentes en bout de chaîne de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle et le taux de conversion de la réaction est mesuré après deux minutes de mélangeage à 180 °C. La réaction entre un anhydride et une amine aliphatique est la plus rapide, ce qui explique qu'elle soit la plus couramment utilisée en compatibilisation réactive (figure 8). Elle dégage une molécule d'eau qui peut être facilement évaporée hors de l'extrudeuse. La fonction formée est un imide, très stable.

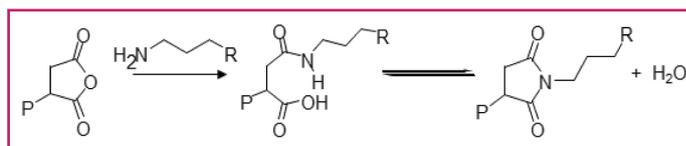


Figure 8 - Formation des imides par réaction entre une amine aliphatique et un anhydride d'acide.

Cette réaction est notamment employée industriellement avec succès pour compatibiliser les polyamides avec les polyoléfines qui sont deux familles de polymères immiscibles et très incompatibles, produisant des mélanges grossiers. Une fraction de polyoléfine greffée avec de l'anhydride maléique est ajoutée au mélange. L'anhydride peut réagir à l'interface avec les fonctions terminales amine primaire du polyamide. Un copolymère polyoléfine portant un/des greffons de polyamide est formé à l'interface et la taille des gouttelettes de phase dispersée est considérablement réduite. Cette stratégie a été développée il y a déjà de nombreuses années, en particulier pour renforcer les polyamides (PA) [27]. Des études récentes explorent plus en détail les morphologies complexes obtenues en faisant varier les composants et leurs proportions. Par exemple, dans des mélanges de polyoléfines (PP et PE) contenant 20 % de PA, on constate que la phase PA est grossière (figure 9a) et se structure indépendamment de la morphologie plutôt fine du mélange PP/PE.

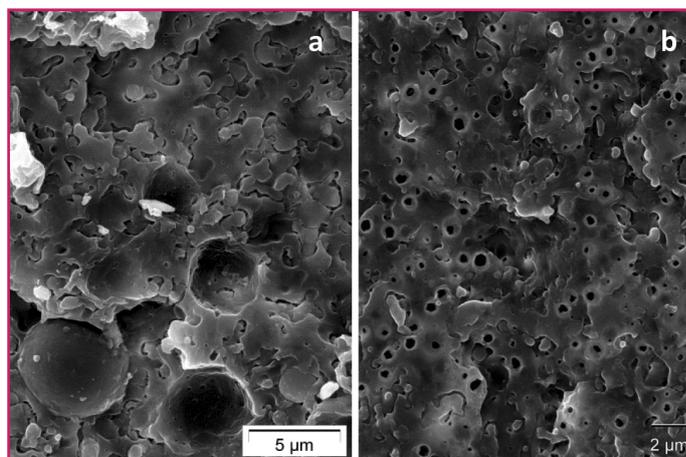


Figure 9 - Morphologies de mélanges ternaires PP/PE/PA avec 20 wt% de PA6, préparés par extrusion réactive : (a) pas de compatibilisant ; le PA est dispersé sous forme de gouttes sphériques de 2 à 5 microns de diamètre ; (b) avec 3 % de PPgAM compatibilisant ; la taille des gouttelettes de PA est fortement réduite et bien inférieure au micron. Surface traitée à l'HFIP pour extraire le PA [28].

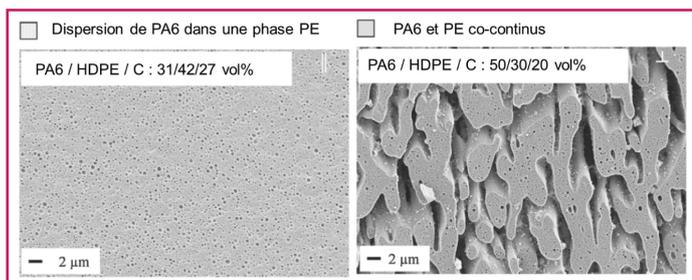


Figure 10 - Exemples de morphologies de mélanges PA6/PE compatibles avec du polyéthylène greffé par 1 % d'anhydride maléique (noté C). Mélange réalisé en extrudeuse double-vis [29].

Par ailleurs, l'ajout de 3 % de PP greffé avec l'anhydride maléique est très efficace pour réduire considérablement la taille de la phase PA (figure 9b) et améliorer l'interface [28].

De leur côté, Argoud *et coll.* ont exploré une large gamme de proportions PA6/PE/compatibilisant montrant ainsi la variété des morphologies que l'on obtient, notamment quand le copolymère compatibilisant est présent en forte proportion [29] (figure 10).

Pernot *et coll.* ont travaillé avec cette même réaction anhydride/amine pour produire des mélanges avec une morphologie à l'échelle nanométrique [30]. En optimisant la composition et le type de polymères, on peut obtenir des phases co-continues nanométriques bien que le polyéthylène soit le composant majoritaire. Cela nécessite de choisir un système polymère bien spécifique : un copolymère de polyéthylène relativement court ($M_n = 9\ 300\text{ g/mol}$) contenant 1 % d'anhydride et 17 % d'acrylate d'éthyle comme comonomère (PE1). Le polyamide 6 (PA6) est aussi de faible masse molaire ($M_n = 2\ 500\text{ g/mol}$) et possède une fonction amine en bout de chaîne, l'autre extrémité étant non réactive. Avec 20 % de PA6, on se trouve en stœchiométrie 1/1 amine/anhydride. Dans ces mélanges, après réaction amine/anhydride, on forme une quantité importante de copolymère PE1 greffé avec du PA6 qui stabilise deux phases continues ; on ne distingue plus de phase dispersée (figure 11).

Ce concept peut être étendu à d'autres systèmes comme un mélange PMMA/PA par exemple [31].

Élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV) : optimiser la déformation rémanente à la compression

Au-delà des aspects de mélanges de polymères évoqués précédemment, on peut envisager de réaliser une modification chimique de l'une des phases pour modifier considérablement ses caractéristiques physico-chimiques. Dans ce cadre, l'extrusion réactive est un procédé adapté pour l'élaboration d'élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV). Ils présentent en effet d'une part un caractère thermoplastique à l'état fondu pour leur mise en forme ultérieure par des procédés conventionnels tels que l'extrusion et l'injection, et possèdent d'autre part des propriétés semblables à celles des élastomères réticulés, en particulier souplesse et élasticité, pour leurs applications. Le caractère unique et propre aux TPV est dû au fait qu'ils subissent une étape de réticulation sous cisaillement au cours du procédé d'élaboration. Celle-ci conduit à des modifications morphologiques importantes, en particulier une inversion de phase due à l'augmentation rapide et importante de la viscosité de l'élastomère. La formation d'un réseau chimique tridimensionnel au sein de cette phase élastomère dispersée dans une matrice

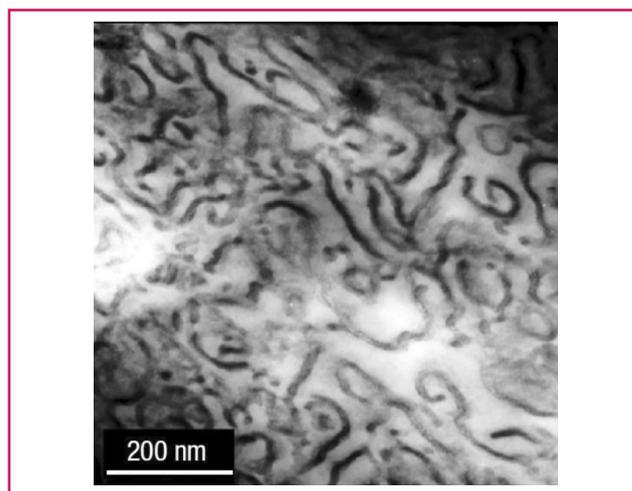


Figure 11 - Mélange PE1/PA6 80/20 m% après une minute d'extrusion réactive à 220 °C ; la phase sombre est le PA6.

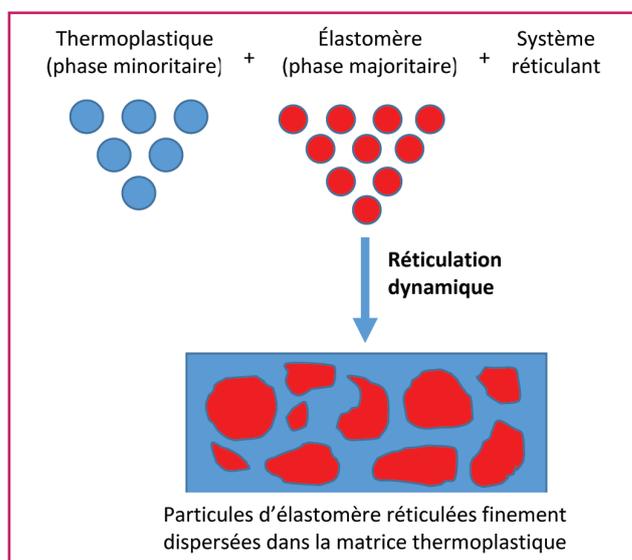


Figure 12 - Principe d'élaboration d'un TPV (élastomère thermoplastique vulcanisé).

thermoplastique permet au matériau de présenter des propriétés originales (figure 12).

Étant donné la corrélation procédé (mélange-chimie)-morphologie-propriétés mécaniques, il est nécessaire de contrôler parfaitement la morphologie. Celle-ci dépend entre autres de la cinétique de réticulation. Cette réticulation peut s'effectuer à l'aide de divers composés chimiques ; or le choix de l'agent réticulant induit des différences radicales de propriétés. Industriellement, étant donné les spécificités qu'ils induisent, les peroxydes, le soufre et les résines phénoliques sont les plus communément utilisés. Une vulcanisation forme des ponts soufrés entre les chaînes, mais l'action de peroxydes ou de résines phénoliques, que l'on assimile par abus de langage à une vulcanisation, permet aussi de réticuler les chaînes élastomères. Ces différents agents réticulants conduisent à des réseaux, donc des propriétés foncièrement différentes.

Tout d'abord, le soufre est un agent de réticulation largement utilisé qui conduit à la formation de ponts sulfures plus ou moins longs de structure S_x , avec $x = 1$ à 8. La réticulation des élastomères par le soufre s'effectue généralement en présence d'activateurs du type ZnO , acide stéarique, disulfure

de dibenzothiazole ou de tétraméthyle thiurame. Cet agent de réticulation est principalement utilisé dans l'optique d'un renforcement des élastomères et des TPV. Cependant, bien que très bon marché, ce n'est pas forcément le meilleur agent de réticulation, car il induit une faible facilité de mise en œuvre du TPV due à l'augmentation de la taille des particules d'élastomère dispersées dans la phase thermoplastique. De plus, dans certains cas, une coalescence significative des particules d'élastomère peut être observée.

Les peroxydes sont eux aussi largement utilisés pour la réticulation des TPV, les principaux étant les peroxydes de dibenzoyl, de dialkyle, d'alkyle-aralkyle, de diaralkyle, les peroxy-kétales et les peroxy-esters. Ce type de réticulation permet de créer des liaisons covalentes C-C intermoléculaires par un processus radicalaire au niveau des liaisons C=C des chaînes élastomères. Malgré leur avantage de conduire à la formation de nœuds de réticulation particulièrement stables, les peroxydes présentent l'inconvénient majeur de dégrader les chaînes polymères thermoplastiques (scissions, branchements) et de réduire de ce fait les propriétés et la cohésion globales de l'ensemble. D'une façon générale, un élastomère réticulé par un peroxyde aura une meilleure tenue au vieillissement qu'un élastomère vulcanisé par du soufre, mais de moins bonnes propriétés dynamiques.

Une dernière illustration concerne la réticulation par des résines phénoliques qui, en présence d'un activateur acide de Lewis comme le dichlorure d'étain SnCl_2 , réagissent avec les insaturations de l'EPDM (copolymère éthylène-propylène-diène monomère) portées par les motifs diéniques du terpolymère. Les étapes de réticulation des chaînes élastomères d'EPDM sont résumées dans la figure 13. Cela conduit à une réticulation très efficace via la formation de types de ponts méthylène-méthylène et méthylène-chromane.

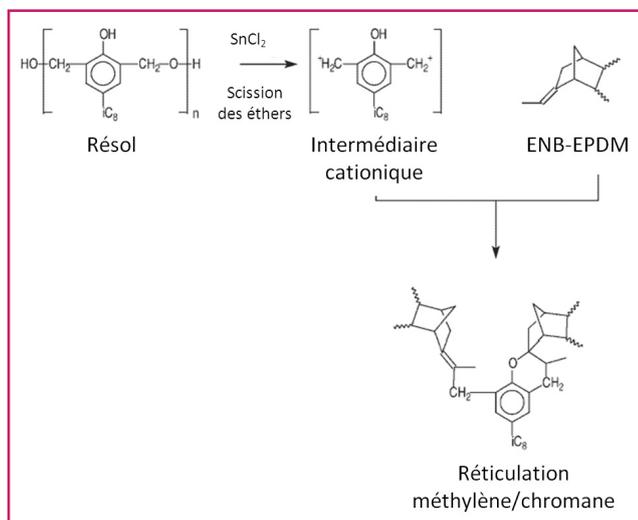


Figure 13 - Mécanisme de réticulation d'un élastomère type EPDM par des résines phénoliques [32-33]. ENB = éthylène norbornène.

Au-delà des aspects de chimie de réticulation, les propriétés de TPV sont affectées par de nombreux autres facteurs tels que les caractéristiques physiques et chimiques des composants polymères et leur compatibilité, le rapport de viscosité et la morphologie de la phase dispersée, entre autres. En outre, la forte contrainte de cisaillement en extrudeuse bivio peut avoir un effet évident et positif sur la microstructure finale du TPV. En particulier, de nombreux auteurs se sont consacrés à suivre concomitamment chimie et morphologie, comme par exemple van Diun *et coll.* sur les systèmes

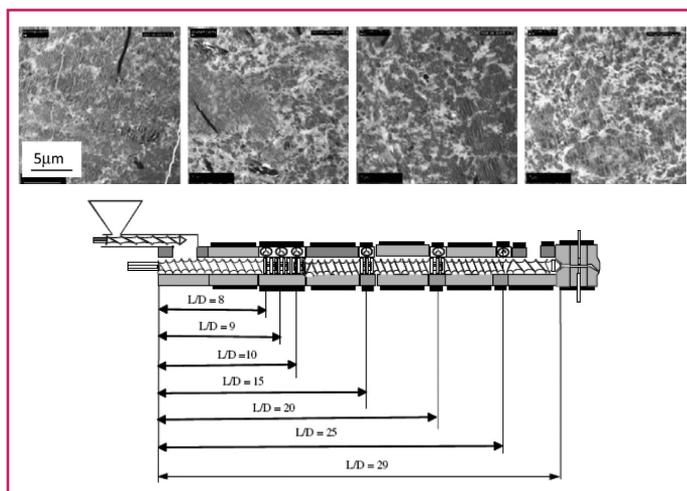


Figure 14 - Schéma de l'extrudeuse montrant la position des prélèvements d'échantillons pour le suivi de la vulcanisation dynamique de mélanges TPV de type PE/EPDM 50/50 % en masse. Les photographies prises en microscopie électronique en transmission correspondent respectivement aux morphologies des matériaux prélevés aux positions L/D = 8, 9, 10, 15 [34]. PE en clair, EPDM en noir.

PP/EPDM [34] (figure 14). L'avantage dans cette étude est de pouvoir tirer bénéfice d'un équipement en extrusion spécifique permettant de réaliser des prélèvements le long du fourreau afin de réaliser des analyses spécifiques.

D'un point de vue industriel, c'est cette spécificité qui a permis la première commercialisation du Santoprene™, sur la base d'un TPV à base de copolymère éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) et de polypropylène (PP), produit par Monsanto en 1981. Le succès de ce produit est essentiellement basé sur les propriétés de déformation rémanente à la compression, qui est un bon indicateur pour caractériser le côté « ressort » du matériau, et son spectre d'applications dans le domaine de l'automobile en particulier (figure 15).

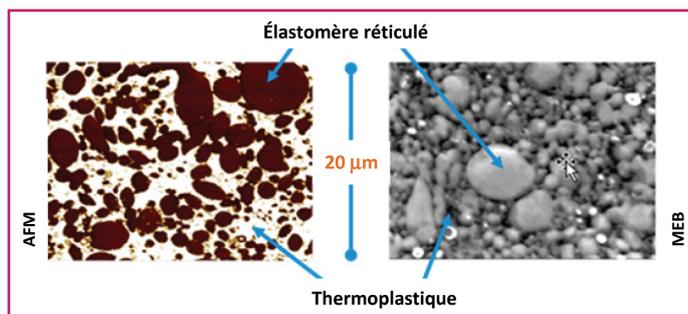


Figure 15 - Exemple de morphologie du Santoprene™.

Depuis, de nombreux composés commerciaux ont été développés pour élargir le spectre d'applications de ces TPV, comme par exemple le Végaprene® par Hutchinson. Cette famille de matériaux est une illustration tout à fait spécifique de l'extrusion réactive où la réaction menant à l'inversion de phase doit être obtenue sous fort cisaillement.

Réticulation d'une phase dispersée thermodurcissable : exemple de l'amélioration de la tenue au feu

Il est tentant de modifier les propriétés d'un polymère thermoplastique en lui adjoignant une phase réticulée. Dans le cas des élastomères thermoplastiques vulcanisés ou TPV

évoqués précédemment, la phase élastomère présente une densité de réticulation faible et donc la proportion d'élastomère peut être élevée. En revanche, un réseau de forte densité de réticulation, thermodurcissable (TD), ne pourra être polymérisé en extrudeuse que s'il est en phase minoritaire au sein du thermoplastique (TP).

Le mélange initial est constitué du thermoplastique et des monomères précurseurs du thermodurcissable. Deux cas se présentent :

- les monomères sont initialement solubles dans le thermoplastique à la température du procédé : la polymérisation commence en phase homogène, puis une séparation de phase a lieu à partir d'un taux de conversion critique ;
- les monomères sont insolubles : la réticulation se déroule en phase dispersée dès le début.

Certaines réactions de réticulation se prêtent bien à une réalisation en extrudeuse, d'autres moins.

La réticulation radicalaire est particulièrement bien adaptée à l'extrusion réactive car elle est très rapide, la gélification intervient pour une conversion très faible (quelques pourcents), et on observe la formation de microgels. Par exemple, la formation d'un réseau *via* la polymérisation radicalaire du triméthylol propane triacrylate au sein du polystyrène (PS) a été étudiée par Vivier [35]. La morphologie du mélange obtenu est extrêmement fine avec des particules de thermodurcissable de taille nettement inférieure au micron (*figure 16*). La finesse de la morphologie obtenue par Vivier s'explique en partie par le fait que la séparation de phase a lieu très tôt, générant de très petites gouttelettes qui gélifient aussitôt et ne sont donc plus susceptibles de coalescer. Par ailleurs, des réactions de greffage peuvent avoir lieu entre la matrice et le réseau, créant à l'interface un copolymère compatibilisant. Le concept a été étendu à des polymères présentant plus d'intérêt applicatif tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) [36]. Une meilleure tenue au choc ou une meilleure tenue thermique (point Vicat) est rapportée pour certains des exemples.

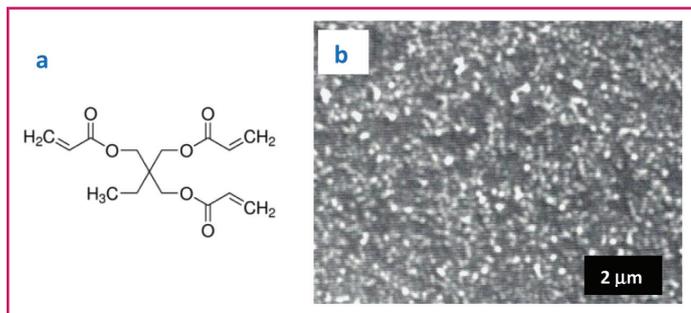


Figure 16 - Triméthylol propane triacrylate (TMPTA) (a) et morphologie d'un mélange PS/TMPTA réticulé (b). La phase dispersée très fine est constituée du réseau acrylate [35].

Les réseaux réticulés par polyaddition en extrudeuse posent plus de problème, même quand les monomères précurseurs sont miscibles avec la phase majoritaire. La réaction est souvent moins rapide que dans le cas d'une polymérisation radicalaire, et surtout la gélification de la phase dispersée a lieu pour une conversion plus élevée. De ce fait, les phénomènes de coalescence deviennent dominants, la rupture de gouttes est défavorisée, conduisant à une morphologie grossière lorsque la réticulation se produit sous cisaillement dans l'extrudeuse. À l'aide d'un mélange modèle constitué de 60 % de polystyrène (PS), de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) et d'une diamine, l'aminoéthyle pypérazine (AEP)

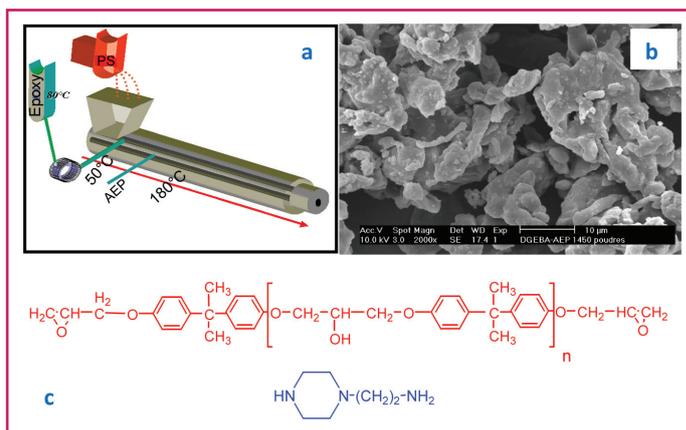


Figure 17 - (a) Conditions d'extrusion du mélange PS/DGEBA-AEP 60/40. (b) Particules de DGEBA/AEP après réticulation en extrudeuse (après dissolution de la matrice polystyrène). (c) DGEBA et AEP [37].

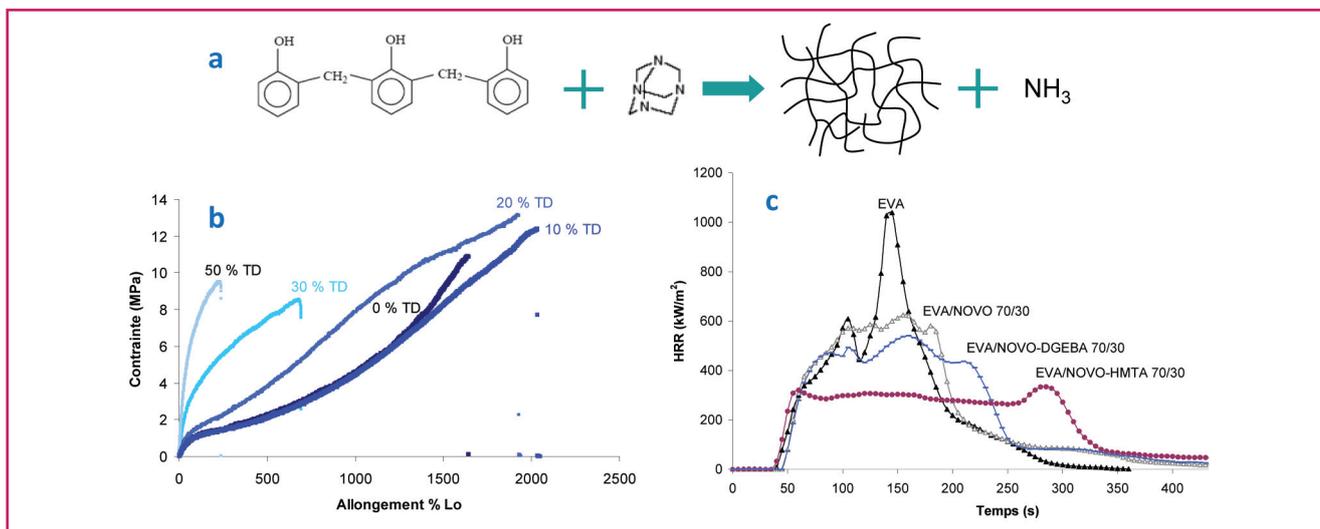
en rapport stœchiométrique, Meynié a montré que le réseau obtenu après extrusion était dispersé sous forme de particules grossières et de formes irrégulières (*figure 17*) [37]. Notons que pour son système époxy-amine, la séparation de phase se produit à 20 % molaire de conversion de l'époxy et que la gélification se produit à environ 70 % molaire de conversion. Ainsi, les gouttelettes d'époxy-amine ont la possibilité de coalescer de façon irrégulière au fur et à mesure que les fonctions époxy sont consommées, ce qui est très défavorable pour obtenir de fines particules [38]. Il est heureusement possible de limiter grandement les processus de coalescence et d'obtenir une morphologie fine en utilisant une stratégie de compatibilisation réactive [39].

La compréhension du comportement des mélanges modèles PS/époxy-amine a été utile dans le cadre d'une étude plus applicative destinée à améliorer la résistance au feu de polyoléfines [40-41]. L'idée était de réticuler une résine novolaque, connue pour sa bonne résistance au feu, au sein du poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA). Le procédé devait être simple en une seule étape d'extrusion réactive et suivi par la mise en forme par extrusion de câbles.

Un des monomères durcisseurs intéressants est l'hexaméthylène tétramine (HMTA). La réaction avec le précurseur novolaque (NOVO) est très rapide : on atteint presque 100 % de conversion en seulement quelques minutes, ce qui est bien adapté aux temps de séjour courts de l'extrudeuse. Cependant, la réaction s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac qu'il faut évaporer pendant l'extrusion (*figure 18*). Les propriétés mécaniques se détériorent lorsqu'on dépasse 20 % en masse de thermodurcissable dans l'EVA. L'allongement à la rupture reste cependant supérieur à 500 % pour 30 % de résine phénolique, ce qui est bon pour l'application visée. Les résultats de tenue au feu par la méthode du cône-calorimètre montrent quant à eux que le mélange EVA/NOVO-HMTA 70/30 donne de très bons résultats avec un charbonnement important de la surface (*figure 18*).

Nanocomposites : création de l'inorganique pour matériaux multifonctionnels

Les composites sont constitués d'une matrice polymère dans laquelle est principalement dispersée une phase inorganique dont les dimensions vont de l'échelle du micromètre au nanomètre. À l'échelle nanométrique, la matière acquiert



des propriétés inattendues et souvent très différentes des mêmes matériaux dont la dispersion est à l'échelle micro- ou macroscopique.

À l'heure actuelle, la synthèse de nanocomposites est essentiellement réalisée par la dispersion de charges préformées. Ainsi, la majorité des études sont consacrées à l'amélioration de l'état de dispersion, comme par exemple par greffage d'un agent de couplage entre la matrice et la charge. De plus, la manipulation de nanoparticules est de plus en plus remise en cause pour des aspects de protection du manipulateur et de l'environnement. Une approche plus récente et originale consiste à former des nanocomposites par génération *in situ* en matrice polymère fondu d'une charge à partir des réactions d'hydrolyse-condensation d'un précurseur inorganique (figure 19).

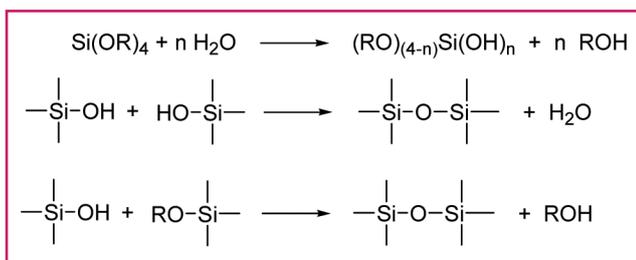


Figure 19 - Procédé sol-gel mettant en œuvre des réactions d'hydrolyse et de condensation d'un tétraalcoxyasilane (R : groupe alkyle).

Cette technologie est une solution alternative à la dispersion de charges préformées qui offre des possibilités d'interactions privilégiées entre la matrice et la charge. De plus, cette voie permet d'envisager de nouvelles propriétés en synthétisant une charge fonctionnalisée à partir d'un précurseur inorganique de départ adéquat. Enfin, les spécificités de l'extrusion réactive en termes de mélange, dispersion et gamme de température en font un outil de prédilection pour réaliser de tels matériaux (figure 20) [42].

Une de nos contributions dans ce domaine a par exemple permis de mettre en évidence l'influence de certaines spécificités du polyamide sur la synthèse *in situ* de silice phosphorée ou non. Outre le rôle catalytique des espèces bouts de

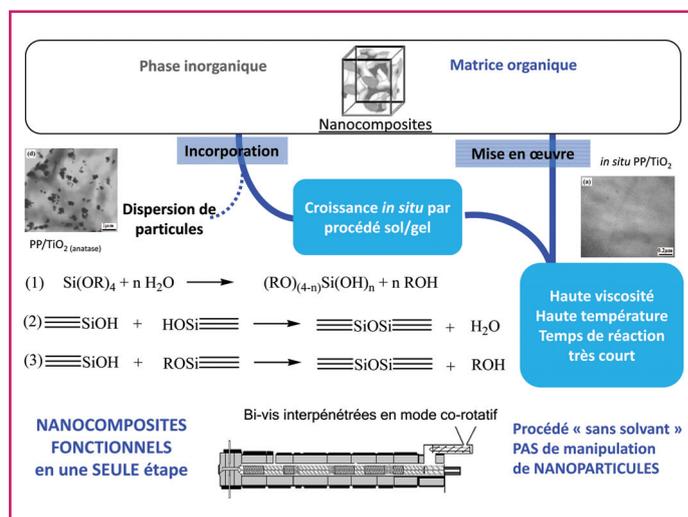


Figure 20 - Chimie sol-gel en milieux non conventionnels : schéma de synthèse de nanocomposites fonctionnels par création *in situ* de phase inorganique par association de la chimie sol-gel à l'extrusion réactive.

chaîne amine et acide ainsi que les groupements phosphonate sur les réactions d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) ou du diéthylphosphoéthyltriéthoxysilane (SiP) [43], la présence d'eau résiduelle dans les polyamides (0,08 % massique) et des températures d'extrusion élevées (> 220 °C) permettent d'obtenir en quelques minutes en extrudeuse des silices fonctionnelles ou non de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, présentant des degrés de condensation importants sans dégradation de la matrice polymère. L'évaluation de la résistance au feu met en évidence le passage d'un comportement « non-charring » du PA6 (pas de formation de couche carbonnée) à un comportement « charring » (formation de couche carbonnée) lorsqu'il contient du SiP hydrolysé et condensé (figure 21) [44], et ceci pour seulement 2 % massique de phosphore et de silicium dans la matrice PA6. Cette modification est conséquente par rapport aux taux de composés phosphorés plus traditionnellement utilisés (minimum de 20 % massique).

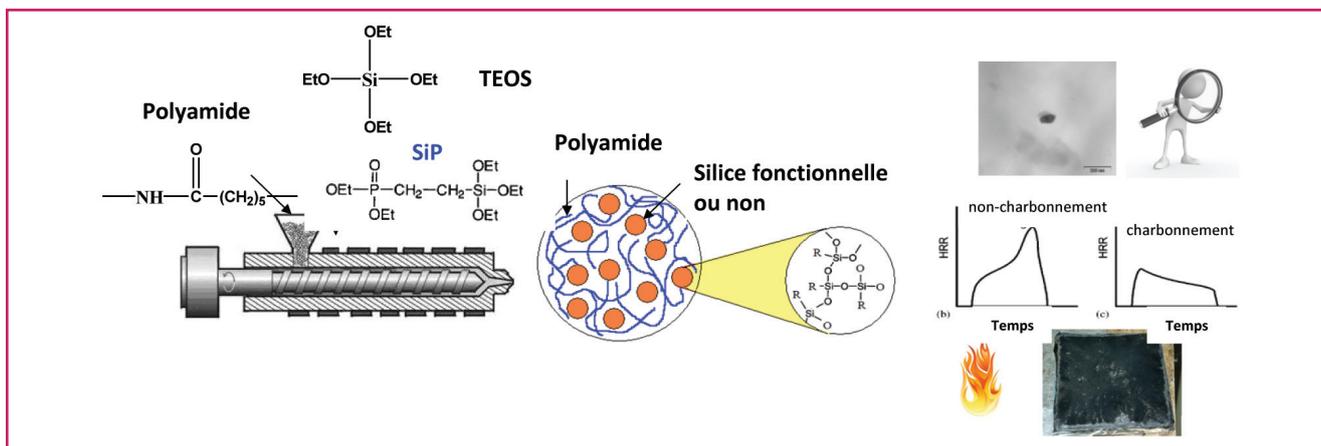


Figure 21 - Schéma de synthèse de silice phosphorée au sein du PA6, morphologie et comportement au feu du composite correspondant (220 °C, 2,5 % massique de Si) [44].

Cette approche s’est aussi récemment illustrée dans le domaine de l’antibactérien et des propriétés de conductivité protonique.

En effet, un fait marquant observé dans le cadre de l’étude sur le système PP/TiO₂ est le rôle majeur de la charge créée *in situ* sur les propriétés antibactériennes de ces composites, comparativement à une dispersion de dioxyde de titane sous forme anatase dans la même matrice polymère. Nous avons pu établir une forte activité antibactérienne avec deux types de bactéries : *Staphylococcus aureus* CIP 4.83 et *Escherichia coli* CIP 54 127 (voir tableau) [45].

Résultats des tests antibactériens réalisés avec *Escherichia coli* CIP 54 127 et *Staphylococcus aureus* CIP 4.83 (incubation 24 h à 37 °C).

Échantillon	Type de bactérie	Activité	Incertitude
Référence verre	<i>E. coli</i>	--	0,05
	<i>S. aureus</i>	--	0,02
PP	<i>E. coli</i>	< 1	0,15
	<i>S. aureus</i>	< 1	0,08
PP/TiO ₂ (anatase)	<i>E. coli</i>	< 1	0,09
	<i>S. aureus</i>	< 1	0,41
<i>In situ</i> PP/TiO ₂ post-traité méthode 3	<i>E. coli</i>	6,04	0,05
	<i>S. aureus</i>	2,3	1,85

Nous pouvons observer que l’effet antibactérien après 24 heures d’incubation pour PP et PP/TiO₂ (anatase) est relativement faible tandis qu’il augmente considérablement pour l’échantillon PP/TiO₂ *in situ*. Par exemple, dans le cas de la bactérie *E. coli*, une activité supérieure à 6 est obtenue pour le système *in situ*. L’origine d’un tel comportement réside principalement dans la structure et la surface spécifique de la phase inorganique créée *in situ*. En effet par comparaison, pour TiO₂ (anatase), la surface spécifique est 2 m²·g⁻¹ contre environ 100 m²·g⁻¹ pour TiO₂ *in situ*. Ceci est à la base d’interactions plus importantes entre bactéries et charges *in situ*. De plus, les structures identifiées par rayons X (XPS) dans le cadre du *in situ* révèlent un faible degré de condensation de l’ordre de 18 %, avec une concentration de groupements hydroxyle (structure de Ti_xO_y(OH)_z) qui pourraient participer à des interactions spécifiques avec les cellules des bactéries

sans photocatalyse. Un tel phénomène a déjà été souligné par Fenoglio *et coll.* qui ont identifié des espèces radicalaires telles que HO·, ⁻O₂· et HO₂· [46]. Ces espèces proviennent de réactions entre le TiO₂ et l’oxygène, l’eau ou H₂O₂ sans présence de lumière et qui induisent des réactions d’oxydation.

Pour l’application dédiée aux membranes pour piles à combustible, il s’agissait d’élaborer des composés à forts taux de silice fonctionnelle (> 20 % massique) dans une matrice fluorée (poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoropropylène), PVDF-HFP) pour répondre aux contraintes de conductivité protonique tout en gardant la processabilité par extrusion (figure 22). Les précurseurs fonctionnels et structurants (servant à enrichir en silice) ont été le mercaptopropyltriéthoxysilane [HS-(CH₂)₃-Si(OEt)₃] et un polydiméthoxysilane (PDMOS) [47].

La conductivité protonique, obtenue dans notre cas par une réaction d’oxydation des fonctions thiol (SH) en fonctions sulfonate (SO₃H) postérieurement à la synthèse, est caractérisée par la capacité d’échange ionique (CEI) qui doit être supérieure à 0,8 meq/g afin de garantir son rôle dans la pile (valeur référence par rapport au matériau classique perfluoré sulfonique type Nafion®). L’optimisation de la conductivité protonique étant fortement liée à la morphologie des matériaux obtenus; il a été indispensable de synthétiser et d’incorporer des copolymères compatibilisants entre phases organique et inorganique. L’ensemble de ces travaux a montré des effets concluants sur l’extrudabilité et l’analyse morphologique, en termes de compatibilisation avec des copolymères poly(fluorure de vinylidène (VDF)-co-vinyltriéthoxysilane), des copolymères poly(VDF-co-acide α-trifluorométhacrylique) et des PVDF-HFP modifiés anhydride maléique.

On montre en particulier que :

- au-delà de 15 % en masse de silice théorique attendue, la phase d’extrusion est très difficile ;
- un effet concluant en termes de compatibilisation avec 5 % massique de copolymères poly(VDF-co-MAF (acide α-trifluorométhacrylique)) de masse molaire 12 000 g/mol contenant une valeur de 6 % molaire de MAF ;
- un effet concluant en termes de compatibilisation avec les poly(VDF-co-HFP) greffés anhydride maléique ; la taille des domaines inorganiques diminuant avec l’augmentation du taux d’anhydride maléique.

Des capacités d’échange ionique expérimentales de 1 à 1,3 meq/g avec des conductivités protoniques de l’ordre de 30 à 80 mS/cm sont observables. Enfin, un rapide calcul basé sur le coût matière à partir du prix des composés à l’échelle

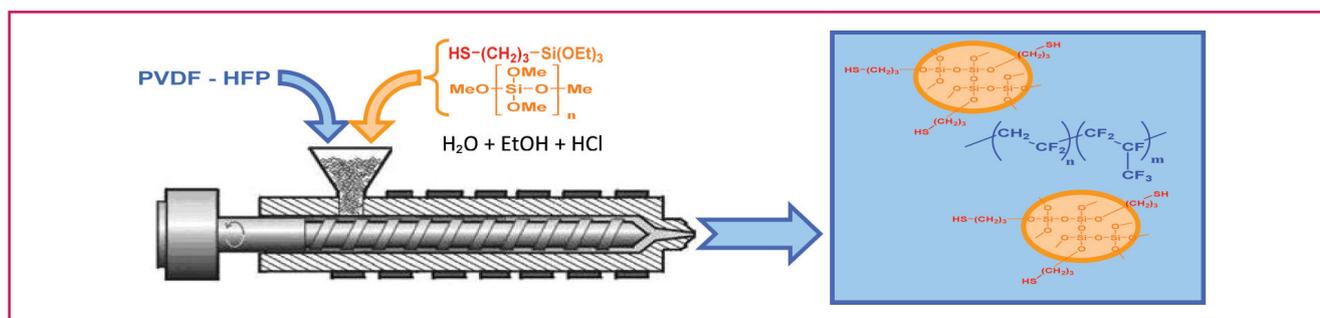


Figure 22 - Méthode de synthèse par extrusion réactive des composites PVDF-HFP/SiO₂-SH.

du laboratoire permet d'estimer le m² de membrane hybride synthétisée par extrusion réactive à environ 8 euros, ce qui est fort prometteur économiquement (le coût du Nafion® est d'environ 300 € le m²).

Conclusion

Les perspectives de recherches sur l'extrusion réactive sont vastes, avec une volonté permanente de concilier contrôle et diversification des systèmes chimiques (organiques ou sol-gel), procédé de mise en œuvre, propriétés nouvelles et applications potentielles. On remarque que les recherches de ces trois dernières années dans le domaine sont très orientées matériau/procédé/propriétés. Même si des réactions chimiques originales sont parfois proposées, elles sont présentes dans une minorité de travaux. La nécessité de cinétiques extrêmement rapides est sans doute limitante et freine l'innovation. Actuellement, les recherches sur les matériaux d'origine fossile s'orientent plutôt sur le développement de matériaux à applications spécifiques plutôt que sur des matériaux d'usage courant, alors qu'à l'inverse, les recherches sur des matériaux d'origines naturelles, biosourcés ou agrosourcés, seront plutôt des matériaux d'usage courant pour substituer les matériaux actuels pétrosourcés. On constate alors que la grande majorité des articles consacrés à l'extrusion réactive sont en lien avec le développement durable. Ainsi, les auteurs s'intéressent aux biopolymères, en particulier au PLA, et à l'emploi de procédés propres (CO₂ supercritique, nouvelles catalyses...). Les nanocomposites constituent par ailleurs un domaine encore actif. Un nombre plus limité d'articles traite de problématiques plus traditionnelles telles que la compatibilisation des mélanges de polymères ou la copolymérisation.

Les auteurs remercient Philippe Cassagnau, professeur à l'Université de Lyon 1 et directeur de l'IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères), pour sa volonté de faire vivre et fructifier les recherches sur l'extrusion réactive. Son expertise en rhéologie fortement appliquée aux procédés apporte une contribution indispensable à la compréhension complexe des milieux visqueux réactifs sous écoulement présentés dans cet article sous l'angle de la chimie.

Références

- Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers, 1992.
- Tzoganakis C., Reactive extrusion of polymers: a review, *Adv. Polym. Tech.*, 1989, 9, p. 321.
- Lambla M., Reactive extrusion: a new tool for the diversification of polymeric materials, *Macromol. Symp.*, 1994, p. 37.
- Hu G.H., Flat J.J., Lambla M., Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications, Chap. 1, in *Reactive Modifiers for Polymers*, S. Al-Malaika (ed.), Thomson Science & Professional, 1997.
- Cassagnau P., Bounor-Legaré V., Fenouillot F., Reactive processing of thermoplastic polymers: a review of the fundamental aspects, *Int. Polym. Proc.*, 2007, 22, p. 218.
- Koning C., van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R., Strategies for compatibilization of polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, 23, p. 707.
- Raquez J.M., Narayan R., Dubois P., Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macromol. Mater. Eng.*, 2008, 293, p. 447.
- Becquart F., Chalamey Y., Chen J., Zhao Y., Taha M., Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(epsilon-caprolactone) synthesis by reactive extrusion. 1-Structural and kinetic study, *Macromol. Mater. Eng.*, 2009, 294, p. 643.
- Zhao Y., Becquart F., Chalamey Y., Chen J., Taha M., Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(epsilon-caprolactone) by reactive extrusion. 2-Parameter analysis, *Macromol. Mater. Eng.*, 2009, 294, p. 651.
- Samuel C., Chalamey 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., Polym. Chem.*, 2013, 52, p. 493.
- Platel R.H., Hodgson L.M., Williams C.K., Biocompatible initiators for lactide polymerization, *Polym. Rev.*, 2008, 48, p. 11.
- Raquez J.M., Ramy-Ratierison R., Murariu M., Dubois P., Reactive extrusion of PLA-based materials: from synthesis to reactive melt-blending, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, RSC Polymer Chemistry Series, 2014, 12, p. 101.
- Cayuela J., Bounor-Legaré V., Cassagnau P., Michel A., Ring-opening polymerization of epsilon-caprolactone initiated with titanium n-propoxide or titanium phenoxide, *Macromolecules*, 2006, 39, p. 1338.
- Machado A.V., Bounor-Legaré V., Goncalves N.D., Melis F., Cassagnau P., Continuous polymerization of epsilon-caprolactone initiated by titanium phenoxide in a twin-screw extruder, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110, p. 3480.
- Spinella S., Ganesh M., Giada L.R., Shang S., Raquez J.M., Dubois P., Gross R.A., Enzymatic reactive extrusion: moving towards continuous enzyme-catalysed polyester polymerisation and processing, *Green Chem.*, 2015, 17, p. 4146.
- Jbilou F., Dole P., Degraeve P., Ladavière C., Joly C., A green method for polybutylene succinate recycling: depolymerization catalyzed by lipase B from *Candida antarctica* during reactive extrusion, *Eur. Polym. J.*, 2015, 68, p. 207.
- Al-Itry R., Lamnawara K., Maazouz A., Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polym. Degrad. Stab.*, 2012, 97, p. 1898.
- Becquart F., Touhtouh S., Taha M., Graft copolymers of poly(methyl methacrylate) and poly(lactic acid) or poly(3-hydroxybutyrate): synthesis by reactive extrusion and characterization, *Macromol. React. Eng.*, 2014, 8, p. 149.
- Sadik T., Massardier V., Becquart F., Taha M., Synthesis and characterizations of poly(ethylene-co-vinylalcohol)-grafted-poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) copolymers, *Polymer*, 2012, 53, p. 4585.
- Sadik T., Massardier V., Becquart F., Taha M., Polyolefins/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends compatibilization: morphology, rheological, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 127, p. 1148.
- Sadik T., Becquart F., Majesté J.-C., Taha M., In-melt transesterification of poly(lactic acid) and poly(ethyleneco-vinylalcohol), *Mat. Chem. Phys.*, 2013, 140, p. 559.
- Gandini A., Lacerda T.M., Carvalho A.J.F., Trovatti E., Progress of polymers from renewable resources: furans, vegetable oils, and polysaccharides, *Chem. Rev.*, 2016, 116, p. 1637.
- Nafchi M., Moradpour M., Saeidi M., Alias A.K., Thermoplastic starches: properties, challenges, and prospects, *Starch*, 2013, 65, p. 61.
- Touhtouh S., Becquart F., Pillon C., Taha M., Effect of compatibilization on poly-epsilon-caprolactone grafting onto poly(ethylene-co-vinyl alcohol), *Polymers*, 2011, 3, p. 1734.
- Chevallier C., Becquart F., Benoit C., Taha M., Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: morphology, rheological and mechanical properties, *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 139, p. 616.
- Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P., Hirao A., Jeon H.K., Macosko C.W., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers, *Polymer*, 2001, 42, p. 8171.
- Hobbs S.Y., Bopp R.C., Watkins V.H., Toughened nylon resins, *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, p. 380.
- Abgrall F., Élaboration de mélanges ternaires à matrice polypropylène renforcés par les contributions combinées de dispersions indépendantes de polyéthylène et polyamide, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2013.

[29] Argoud A., Trouillet-Fonti L., Ceccia S., Sotta P., Morphologies in polyamide 6/high density polyethylene blends with high amounts of reactive compatibilizer, *Eur. Polym. J.*, **2014**, *50*, p. 177.

[30] Pernot H., Baumert M., Court F., Leibler L., Design and properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending, *Nature Mat.*, **2002**, *1*, p. 54.

[31] Freluche M., Iliopoulos I., Flat J.J., Ruzette A.V., Leibler L., Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending, *Polymer*, **2005**, *46*, p. 6554.

[32] van Duin M., Souphantong A., The chemistry of phenol-formaldehyde resin vulcanization of EPDM. Part I. Evidence for methylene crosslinks, *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, *68*, p. 717.

[33] van Duin M., The chemistry of phenol-formaldehyde resin crosslinking of EPDM as studied with low-molecular-weight models. Part II. Formation of inert species, crosslink precursors and crosslinks, *Rubber Chem. Technol.*, **2000**, *73*, p. 706.

[34] van Duin M., Machado A.V., EPDM-based thermoplastic vulcanisates: crosslinking chemistry and dynamic vulcanisation along the extruder axis, *Polym. Degrad. Stab.*, **2005**, *90*, p. 340.

[35] Vivier T., Formation de nodules thermodurcis au sein d'une matrice thermoplastique, Thèse de doctorat 96 STR1 3164, Université Louis Pasteur de Strasbourg, **1996**.

[36] Bertin D., Bouilloux A., Teze L., Vivier T., Thermoplastic resin compositions comprising a rigid dispersed phase, US patent 6462129 (B1), **2002**.

[37] Meynié L., Évolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement, Thèse de doctorat 03ISAL0066, INSA-Lyon, **2003**.

[38] Meynié L., Fenouillot F., Pascault J.P., Polymerization of a thermoset into a thermoplastic matrix: effect of the shear, *Polymer*, **2004**, *45*, p. 1867.

[39] Meynié L., Habrard A., Fenouillot F., Pascault J.P., Limitation of the coalescence of evolutive droplets by the use of copolymers in a thermoplastic/thermoset blend, *Macromol. Mater. Eng.*, **2005**, *290*, p. 906.

[40] Tribut L., Réticulation d'un système thermodurcissable au sein d'une matrice élastomère : application au gainage de câble, Thèse de doctorat, Université de Lyon, INSA-Lyon, **2007**.

[41] Fournier J., Piechaczyk A., Pinto O., Pascault J.-P., Fenouillot F., Tribut L., Power and/or telecommunications cable having improved fire-retardant properties, US patent 2011301274 (A1), **2011**.

[42] Bounor-Legaré V., Cassagnau P., In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers, *Progr. Polym. Sci.*, **2014**, *39*, p. 1473.

[43] van Nieuwenhuyse P., Bounor-Legaré V., Boisson F., Cassagnau P., Michel A., Hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane with tetraethoxysilane studied by ²⁹Si-NMR: solvent and phosphonate catalytic effect, *J. Non Cryst. Solids*, **2008**, *354*, p. 1654.

[44] Theil-van Nieuwenhuyse P., Bounor-Legaré V., Bardollet P., Cassagnau P., Michel A., David L., Babonneau F., Camino G., Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten conditions: impact on the fire-retardancy, *Polym. Degrad. Stab.*, **2013**, *98*, p. 2635.

[45] Balhoul W., Melis F., Bounor-Legaré V., Cassagnau P., Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *134*, p. 399.

[46] Fenoglio I., Greco G., Livraghi S., Fubini B., Non-UV-induced radical reactions at the surface of TiO₂ nanoparticles that may trigger toxic responses, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, p. 4614.

[47] Seck S., Magana S., Prébé A., Niepceron F., Bounor-Legaré V., Bigarré J., Buvat P., Gérard J.F., PVDF-HFP/silica-SH nanocomposite synthesis for PEMFC membranes through simultaneous one-step sol-gel reaction and reactive extrusion, *Mater. Chem. Phys.*, **2015**, *163*, p. 54.



V. Bounor-Legaré



F. Becquart



F. Fenouillot

Véronique Bounor-Legaré

est directrice de recherche CNRS, Laboratoire Ingénierie des matériaux polymères (IMP), Université Claude Bernard Lyon 1¹.

Frédéric Becquart

est maître de conférences, IMP, Université de Saint-Étienne².

Françoise Fenouillot

est maître de conférences, IMP, INSA de Lyon³.

¹ IMP, Bât. École polytechnique universitaire de Lyon 1-Polytech, 15 bd Latarjet, F-69622 Villeurbanne.
Courriel : bounor@univ-lyon1.fr

² IMP, Faculté des Sciences et Techniques, Campus Métare, 23 rue du Dr Paul Michelon, F-42023 Saint-Étienne.
Courriel : Frederic.Becquart@univ-st-etienne.fr

³ IMP, INSA Lyon, Bât. Jules Verne, 17 avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne.
Courriel : Francoise.Fenouillot@insa-lyon.fr

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique à mettre en toutes les mains !!



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

