

Habilitation à diriger des recherches

Présentée et soutenue publiquement par

Grégory STOCLET

Maître de conférences
Unité Matériaux Et Transformations
UMR CNRS 8207

Apports de la diffraction-diffusion des rayons X à l'étude de l'évolution structurale induite par déformation des polymères.

Soutenue le 23 Septembre 2022
Devant le jury composé de :

Chenal Jean-Marc	Professeur, INSA de Lyon	Rapporteur
Fulchiron René	Professeur, Université de Lyon 1	Rapporteur
Genix Anne-Caroline	Maitre de conférences, Université de Montpellier	Rapporteuse
Fayolle Bruno	Professeur, Arts et Métiers Paris	Examinateur
Laiarinandrasana Lucien	Directeur de recherche, Mines Paris	Examinateur
Gaucher Valérie	Professeur, Université de Lille	Garante

*Qui veut gravir une montagne commence par le bas...
& Seul on va plus vite, ensemble on va plus loin...*

Table des matières

INTRODUCTION	3
I) CHAPITRE 1 : CURRICULUM VITAE ET ACTIVITES	7
I.1) CURRICULUM VITAE	7
I.2) SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS D'ENSEIGNEMENT	10
I.2.i) <i>Présentation synthétique de l'activité d'enseignement</i>	10
I.2.ii) <i>Activités administratives et collectives relatives à l'enseignement</i>	13
I.3) SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE	16
I.3.i) <i>Présentation synthétique des thématiques de recherche</i>	16
I.3.ii) <i>Encadrement doctoral et scientifique</i>	21
I.3.iii) <i>Implication dans des projets internationaux, nationaux et contrats industriels</i>	25
I.3.iv) <i>Collaborations scientifiques</i>	29
I.3.v) <i>Activités administratives et collectives relatives à la recherche</i>	31
I.3.vi) <i>Distinctions et bourses</i>	32
I.3.vii) <i>Production scientifique</i>	32
II) CHAPITRE 2 : MEMOIRE DE RECHERCHE	49
II.1) PREAMBULE :	49
II.2) ÉVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION.....	50
II.2.i) <i>Etude et compréhension de la déformation des polymères amorphes à l'état solide</i>	51
II.2.ii) <i>Déformation des polymères initialement amorphes à l'état caoutchoutique et structuration induite sous étirage</i>	69
II.2.iii) <i>Évolution structurale induite par déformation uniaxiale dans les polymères semi-cristallins</i>	82
II.3) APPORT DE LA DIFFRACTION ET DE LA DIFFUSION X A L'ÉTUDE DES MICROSTRUCTURES ET DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES ASSOCIÉS.	87
II.3.i) <i>Étude de systèmes polymères nanocomposites</i>	87
II.3.ii) <i>Influence de la charge sur la structuration induite par étirage</i>	94
II.3.iii) <i>Influence du biétirage sur les propriétés d'usage</i>	97
II.3.iv) <i>Phénomène de pics de fusion multiple</i>	100
II.4) L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE COMME SONDE MICROSTRUCTURALE.	105
II.4.i) <i>Phénomène de séparation de phase induite par la cristallisation</i>	105
II.4.ii) <i>Influence de la topologie macromoléculaire sur le comportement mécanique du Polylactide</i>	110
III) CHAPITRE 3 : PROJETS DE RECHERCHE	117
III.1) AXE1 : ÉTUDE DES RELATIONS ENTRE ÉVOLUTION STRUCTURALE INDUITE PAR DEFORMATION ET DYNAMIQUE MACROMOLÉCULAIRE.	117
III.1.i) <i>Positionnement du projet</i>	117
III.1.ii) <i>Projet de recherche</i>	118
III.2) AXE 2 : SYNTHÈSE ET DÉVELOPPEMENTS D'ELASTOMÈRE THERMOPLASTIQUES SYNTHÉTISÉS PAR CHAIN-SHUTTLEING. .	124
III.2.i) <i>Positionnement du projet</i>	124
III.2.ii) <i>Projet de recherche</i>	126
III.3) AXE 3 : SYNTHÈSE ET DÉVELOPPEMENTS DE TPE RECYCLABLES ET AUX PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES AJUSTABLES.	127
III.3.i) <i>Positionnement du projet</i>	127
III.3.ii) <i>Projet de recherche à court terme</i>	131
III.3.iii) <i>Projet de recherche à moyen terme</i>	133
CONCLUSION	137
REFERENCES	140

Introduction

La rédaction du manuscrit conduisant à l'obtention de l'habilitation à diriger des recherches est un moment particulier, un peu comme une seconde thèse conduite avec plus de maturité, qui m'a permis de faire un point sur mes travaux, sur ce que mon activité a pu apporter au niveau scientifique mais également sur le « que reste-t-il à faire ? ». Aimant travailler sur des sujets différents, l'exercice se révèle complexe au premier abord mais également très enrichissant. En effet, cette diversité au niveau des sujets abordés complique la rédaction du manuscrit car il faut trouver une ligne directrice alors que les sujets semblent disparates. Dans mon cas cette ligne directrice s'est assez naturellement révélée. Il s'agit de déterminer quels sont les liens entre la (micro)structure des matériaux et les propriétés qui en résulte. Vaste champ !!! De fait j'ai pris le parti de me faire plaisir en écrivant ce manuscrit et je l'ai centré sur l'apport de l'utilisation des techniques de diffraction diffusion X sur l'étude de l'évolution structurale induite par déformation des polymères. Ce choix est justifié de manière raisonnée par le fait que cette thématique constitue une part majeure de mes activités de recherche et, de manière plus personnelle, par le fait que ces techniques, en particulier lorsque je peux les pratiquer sur synchrotron, me passionnent.

Dans un premier temps, en guise d'introduction, je vais résumer mon « parcours scientifique » et les activités de recherche que j'ai pu mener jusqu'à maintenant. Mes activités de recherche, dont la thématique phare est l'étude des relations entre (micro)structure et comportement mécanique des polymères, tant amorphes que semi-cristallins, ont débuté au Laboratoire Structure et Propriétés de l'État Solide (UMR CNRS 8008) en 2006 dans le groupe Mécanique des Systèmes Macromoléculaires Complexes dans le cadre de mon doctorat. Les recherches initiées durant ma thèse, puis poursuivies après mon recrutement, ont été centrées sur la question de l'influence des paramètres de sollicitation (température, vitesse et mode d'étirage) sur, d'une part les transformations de phase ayant lieu durant la déformation à l'état caoutchoutique et, d'autre part, sur l'étude des mécanismes élémentaires de plasticité mis en jeu. Elles ont en particulier conduit à mettre en évidence la formation d'une phase mésomorphe sous étirage dans le Polylactide (PLA) dans certaines conditions de sollicitations et plus généralement, à proposer une cartographie permettant de prédire la nature de la phase formée lors de l'étirage en fonction des conditions de sollicitation. Enfin, ces travaux ont également abouti à la détermination des mécanismes de déformation plastique mis en jeu lors de la déformation uniaxiale du PLA initialement semi-cristallin.

Mes activités de recherche se sont également enrichies durant mon séjour post-doctoral à l'Institute of Condensed Matter and Nanosciences (UCL), où j'ai étudié des systèmes nanocomposites à matrice polymère. Le but des travaux réalisés était d'évaluer le rôle potentiel de l'élaboration de ces matériaux par extrusion assistée par injection d'eau sur la morphologie et les propriétés résultantes des matériaux. Ainsi nous avons pu montrer que cette méthode de mise en œuvre présente de nombreux avantages à savoir, une amélioration de la dispersion des nanoparticules dans le matériau et par voie de conséquence de ses propriétés d'usage, une diminution de la teneur en Composés Organiques Volatils émis, mais également qu'elle permet fréquemment de limiter les phénomènes de dégradation du matériau lors de l'extrusion.

J'ai ensuite été recruté en tant que maître de conférences en 2011 au sein de l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET, UMR CNRS 8207). Les résultats obtenus durant ma thèse ont fait émerger de nouvelles problématiques et, de ce point de vue, deux questions ont fait l'objet de réflexions approfondies. D'une part, quels sont les paramètres qui gouvernent la structuration sous étirage d'un polymère, et plus particulièrement quels sont ceux à l'origine de la formation d'une phase mésomorphe. D'autre part, dans le cas de matériaux initialement semi-cristallins, quelles étapes d'évolution subissent les cristaux lors de la transformation fibrillaire. En effet, les modèles actuellement proposés (Peterlin, Schultz...) ne donnent que peu de détails s'agissant des changements s'opérant durant cette transformation. En parallèle, les résultats obtenus lors de mon séjour post-doctoral ont conduit à amorcer de nouveaux travaux où le questionnement central porte sur le rôle de la charge sur la plasticité et la structuration induite lors de l'étirage du matériau. Il est surtout question à travers ce sujet de déterminer le rôle que peut avoir l'interface charge-matrice sur le comportement mécanique et l'évolution structurale associée. Depuis mon recrutement j'ai également élargi mes activités de recherche aux cas des polymères naturels (i.e. l'amidon, l'alginate, la cellulose...) qui se révèlent être des systèmes complexes encore peu étudiés au niveau de la structuration induite sous étirage. En outre les polymères naturels ont pour points communs de présenter des structures très variées, et qui plus est une dépendance de leur structure et de leurs propriétés à leur teneur en eau se traduisant par une très forte sensibilité aux conditions climatiques. Une partie des activités de recherche menées sur ce sujet s'est donc attachée à évaluer et interpréter les relations entre structure et propriétés thermomécaniques de ces matériaux. Le développement de ces thématiques de recherche s'est accompagné d'une montée en compétences techniques et scientifiques, s'agissant de la caractérisation structurale des polymères texturés ou non, par diffraction et diffusion des rayons X. En outre, mon principal apport au niveau de l'activité du groupe a été, d'une part le développement technique et méthodologique d'un banc de diffraction-diffusion X au sein du laboratoire et, d'autre part, le développement de l'utilisation du rayonnement synchrotron pour nos activités avec une forte implication dans l'expérimentation in situ. Finalement, plus récemment, le développement de mes compétences en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) m'a amené à m'intéresser à des copolymères multiblocs originaux dans la perspective de leur utilisation en tant qu'élastomères thermoplastiques à propriétés modulables. En parallèle de ces activités de recherche je m'investis également dans l'enseignement et les responsabilités collectives qui y sont attachés. En effet j'ai choisi ce métier pour ses deux aspects, recherche et enseignement, et l'une comme l'autre de ces activités me permettent de m'épanouir au quotidien.

Au travers de ce manuscrit je vais essayer de vous (dé)montrer que j'ai les aptitudes nécessaires (autonomie, capacité d'encadrement, vision scientifique et stratégique...) pour diriger des recherches. Dans une première partie, je détaillerai mon parcours, mes activités de recherches et d'enseignement ainsi que ma production scientifique. Le second chapitre sera quant à lui consacré à un résumé d'une partie de mes travaux de recherche portant sur l'utilisation de la diffraction-diffusion des rayons X pour la détermination des relations structure-propriétés des matériaux. Enfin, le dernier chapitre exposera les différents axes de recherche que j'aimerai développer lors des prochaines années, avec plus particulièrement une thématique propre qui n'est pas encore développée dans l'équipe.

Chapitre 1 :
Curriculum Vitae et activités

I) Chapitre 1 : Curriculum Vitae et activités

I.1) Curriculum Vitae

Informations personnelles

Nom : STOCLET Prénom : Grégory
Corps/grade : MCF - HC Discipline/section : Science des Matériaux/28^{ème} section

Adresse professionnelle :
Unité Matériaux Et Transformations
Bâtiment C6
Avenue Paul Langevin, Cité Scientifique,
59655 Villeneuve d'Ascq, Cedex.



Téléphone : +33 781 32 31 33
E-mail : gregory.stoclet@univ-lille.fr

Website : <http://umet.univ-lille1.fr/detailscomplets.php?id=39>

Date de naissance : 15 Juin 1983 (Cambrai, France)
Etat civil : Marié, 2 enfants
Nationalité : Française
OrciD 0000-0003-1510-0234

Contexte d'exercice

Etablissement de rattachement : Université de Lille

Composante de rattachement : Ecole Polytechnique Universitaire d'ingénieurs Polytech
Lille, spécialité Matériaux

Laboratoire de rattachement : Unité Matériaux Et Transformations (UMET, UMR-CNRS
8207)

Equipe : Ingénierie des Systèmes Polymères
Avenue Paul Langevin, Bât C6, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Formation

Décembre 2009 : Thèse de Doctorat en Sciences des Matériaux
à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Titre : Étude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide Poly(lactique).

Co-directeurs de thèse : Dr. J.M. Lefebvre (Co-directeur de thèse - DR),
Dr. R. Séguéla (Co-directeur de thèse - DR).

Juin 2006 : **Master en Recherche Sciences des Matériaux,**
à l'Université Lille1 Sciences et Technologies.

Juin 2004 : **Licence de Sciences-Physiques,** Université Lille1 Sciences et
Technologies.

Formations post doctorat :

2020 : Formation à l'encadrement du doctorant (1 semaine)
Université de Lille.

2012 : Formation à la diffusion des rayons X (1 semaine)
Small Angle Scattering Short Course « Beyond R_g », 2012
Argonne National Laboratory, APS, Chicago.

2011 : Formation à la diffusion neutronique (1 semaine)
FAN du LLB, 2011
Laboratoire Léon Brillouin, Saclay.

Expérience professionnelle

- Depuis octobre 2011 :** **Maître de conférences à l'université de Lille – section 28**
(ex Université Lille 1 Sciences et Technologies)
- Composante : École Universitaire Polytech'Lille – Département Matériau
- Laboratoire : Unité Matériaux et Transformations (UMET) UMR-CNRS 8207 – Equipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP)
(Responsable : S. Bourbigot)
- Jan 2011 – Sep 2011 :** **Chercheur invité à l'Institute of Condensed Matter and Nanosciences**
-
Équipe « Bio and Soft Matter » (Université Catholique de Louvain la Neuve – Belgique)
(Resp. Pr J. Devaux)
- Nov 2009 – Déc 2010 :** **Attaché Temporaire d'Enseignement de Recherche (ATER) à l'université Lille 1 Sciences et technologies**
dans la composante École Universitaire Polytech'Lille département Matériaux.
- Oct 2006 – Oct 2009 :** **Doctorant au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'État Solide**
(LSPES) UMR-CNRS 8008
Directeurs de thèse : Jean-Marc Lefebvre, Roland Séguéla
Sujet : Étude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide Poly(lactique).

1.2) Synthèse des activités d'enseignement

1.2.i) Présentation synthétique de l'activité d'enseignement

Depuis mon recrutement en 2011, j'interviens principalement en formation initiale dans la filière ingénieur Matériaux de l'école universitaire Polytech'Lille, composante de l'université de Lille. J'interviens également annuellement, depuis 2016, dans les filières ingénieur de l'École Nationale de Chimie de Lille et dans le cadre du Master Ingénierie des Systèmes Polymères. L'évolution de mon activité d'enseignement depuis mon recrutement est présentée sur la Figure I-1.



Figure I-1 : service d'enseignement annuel réalisé depuis 2012.

Le volume de mon service d'enseignement reflète d'une part un manque de potentiel humain dans la composante mais aussi et surtout une passion et un investissement fort de ma part dans la pédagogie. En effet c'est un pan du métier qui me passionne et dans lequel j'aime m'investir. J'essaie, dans le cadre des enseignements qui me sont confiés, et eu égard au public visé, d'équilibrer le mieux possible aspects théoriques et pratiques et également de faire le lien entre les notions théoriques et les applications. Ainsi, dès mon recrutement, j'ai revu en profondeur le contenu des modules qui m'ont été confiés (par rapport à ce qui était précédemment proposé) en essayant d'y ajouter ces aspects pratiques et je les enrichis régulièrement au regard de l'évolution des technologies, des domaines en croissance.... A titre d'exemple j'ai introduit dans mon module de « mise en forme des polymères » une partie concernant le prototypage rapide et l'impression 3D eu égard à la croissance de cette technologie. Je m'attache également à ce que mes enseignements, quel que soit le type, soient les plus interactifs et dynamiques possible avec une participation active des étudiants. Enfin, je suis également fortement investi dans le cadre du suivi des étudiants en formation par alternance afin de les aider au mieux à tirer un maximum de bénéfice de cette expérience.

S'agissant du contenu des enseignements qui me sont confiés, comme précédemment mentionné, mes activités d'enseignement sont principalement réalisées à Polytech Lille en formation initiale dans le cursus ingénieur spécialité Matériaux. Les thématiques principales des enseignements dont j'ai la charge sont :

- **Physique des polymères :**

Public : étudiants en 1^{ère} année du cycle ingénieurs matériaux à Polytech (effectif : ≈35)

Volume : 20h CM + 2x20hTD + ~60h TP soit ~120h eq TD

Thématique : introduction à la physique des polymères.

Objectifs : donner aux étudiants les notions de bases concernant les températures caractéristiques des polymères, leurs structures macromoléculaires et leur comportement thermique (cristallisation, fusion, dégradation...).

- **Rhéologie et mise en œuvre des polymères :**

Public : étudiants en 2^{ème} année du cycle ingénieurs matériaux à Polytech (effectif : ≈35)

Volume : 14h CM + 2x2hTD + 8h projet soit 26h eq TD

Thématique : étude et compréhension du comportement rhéologique des polymères et étude des procédés de mises en œuvre des polymères (thermoplastiques et composites).

Objectifs : permettre aux étudiants de comprendre le comportement rhéologique des polymères et savoir faire le lien avec les méthodes de mises en œuvre utilisées.

- **Mise en forme des matériaux :**

Public : étudiants en 2^{ème} année du cycle ingénieurs matériaux à Polytech (effectif : ≈35)

Volume : 30h projet

Thématique : appréhender le rôle des procédés de mises en forme à l'état solide sur les propriétés d'usage des thermoplastiques.

Objectifs : Il s'agit ici de confronter les étudiants à des problématiques concrètes et de les amener à raisonner et expérimenter afin de résoudre cette problématique. A titre d'exemple, le thème cette année est « augmenter la ténacité d'un matériau polymère grâce à l'application de traitements thermomécaniques ». Cette problématique fait le lien avec les enseignements liés à la mise en forme des polymères et vise à montrer aux étudiants que les aspects de mise en forme ont un rôle crucial sur les propriétés d'usage du matériau.

- **Reverse Engineering :**

Public : étudiants en 1^{ère} année du cycle ingénieurs matériaux à Polytech (effectif : ≈35)

Volume : 30h projet

Thématique : rétro-ingénierie sur un objet de la vie courante.

Objectifs : L'objectif de ce module est double. D'une part, d'un point de vue scientifique et technique, il s'agit ici d'accompagner les élèves dans leur démarche d'analyse et de compréhension d'un objet fonctionnel, dans la réalisation de leur bibliographie ainsi que de les aider dans la réalisation des tests de caractérisation appropriés et dans leur interprétation. D'autre part l'objectif de ce module est de donner aux étudiants des premières notions de gestion de projet, de les initier à la prise d'autonomie, au travail de groupe et également à la vulgarisation de leur activité, le module étant évalué au travers d'une présentation orale donnée devant un public non-initié.

A ces différents modules s'ajoutent des activités de tutorat / d'encadrement d'étudiants dans le cadre de projets, de leurs stages ou de leur formation par alternance. La présentation détaillée de mes activités d'enseignement est reportée dans le Tableau 1.

Année	Niveau	Diplôme	Intitulé	Type de formation (1)	Nature des enseignements (2)	Effectifs	Volume horaire annuel
Depuis 2011	1 ^{ère} année cycle ingénieur (eq L3)	Ingénieur matériaux	Physique des polymères	Formation initiale	CM / TD / TP	35	20hCM 40hTD 60h TP
Depuis 2011	2 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M1)	Ingénieur matériaux	Rhéologie et mise en forme des polymères	Formation initiale	CM / TD / Projet	35	14hCM 4hTD 4h Projet
2011-2018 & depuis 2021	Master 2	Master Ingénierie des Systèmes Polymères	Rhéologie et mise en forme des polymères	Formation initiale	CM / TD	20	14hCM 4hTD
Depuis 2018	2 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M1)	Ingénieur matériaux	Projet mise en forme des matériaux	Formation initiale	Projet	40	40h Projet
Depuis 2021	2 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M1)	Ingénieur matériaux	Composites à matrice organique	Formation initiale	CM	35	10h CM
Depuis 2011	3 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M2)	Ingénieur matériaux	Projet ingénieur	Formation initiale	Encadrement de travaux de fin d'étude	1-5	10h à 50h eq TD

Depuis 2011	3 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M2)	Ingénieur matériaux	Stage ingénieur	Formation initiale	Suivi de stage ingénieur	2-5	6-15h eq TD
Depuis 2011	2 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M1)	Ingénieur matériaux	Stage assistant ingénieur	Formation initiale	Suivi de stage assistant ingénieur	2-5	4 à 10h eq TD
Depuis 2016	3 ^{ème} année cycle ingénieur (eq M2)	Ingénieur matériaux	Situation de Travail Formative	Formation par alternance	Encadrement des étudiants en contrats de professionnalisation	2-6	20 à 60h eq TD
2013-2016	1 ^{ère} à 3 ^{ème} année cycle ingénieur (eq L3-M2)	Ingénieur Production	Situation de Travail Formative	Formation par alternance	Encadrement des étudiants en alternance	2	20h eq TD

(1) formation initiale / continue, professionnelle, présentielle / à distance

(2) cours magistraux, TP, TD, encadrement de travaux de fin d'étude et de stages

Tableau 1 : Tableau détaillé des enseignements dispensés depuis mon recrutement en 2011

1.2.ii) Activités administratives et collectives relatives à l'enseignement

Ci-après sont résumées les différentes activités/responsabilités administratives que j'ai ou ai pu exercer depuis mon recrutement.

Responsable de la spécialité Matériaux de l'école Polytech Lille (2016-2022)

Je suis depuis février 2016, et ce jusqu'en juin 2022, directeur de la spécialité Matériaux (effectif ≈100 étudiants) de l'Ecole universitaire d'ingénieurs Polytech Lille. A ce titre mon rôle principal est d'assurer le fonctionnement du département mais également son évolution et son développement. Mes principales réalisations dans le cadre de cette responsabilité sont :

- L'évolution et la remise en cohérence de l'offre de formation proposée (augmentation des enseignements liés aux aspects qualités, augmentation du nombre d'intervenants extérieurs du monde industriel, développement de la pédagogie par projet...) au regard de l'évolution du tissu industriel et de l'évolution du potentiel humain de la spécialité.
- La mise en place au sein du département de l'évaluation par compétences (dans le cadre des stages et de certains projets).
- La présentation du bilan du département devant le comité CTI en 2018 (accréditation renouvelée pour 5 ans sans points de vigilance).
- La mise à jour de la fiche RNCP du département suivant un nouveau formalisme basé sur l'approche par Blocs de Compétences.

Responsable des relations internationales de la spécialité Matériaux (depuis 2019)

Je suis, depuis septembre 2019, responsable des relations internationales de la spécialité matériaux de Polytech Lille. Mon rôle ici est d'une part d'aider les étudiants à organiser leur mobilité à l'international et consolider leur projet (choix de la destination, aide dans le choix des modules d'enseignement...) et, d'autre part, d'assurer le suivi des étudiants lors de leur mobilité (suivi des résultats, aide sur les difficultés potentielles...).

Responsable des contrats de professionnalisation de la spécialité Matériaux (depuis 2018)

Je suis également, depuis septembre 2018, responsable des étudiants de 3^{ème} année du cycle ingénieur Matériaux de Polytech Lille en contrat de professionnalisation. Mes tâches à ce titre sont de prospecter les entreprises, faire l'interface entre l'entreprise et l'école (aspects administratifs, fonctionnement, explication des attendus) et organiser les retours d'alternances pour les étudiants concernés.

Responsable pédagogique de la 3^{ème} année du cycle ingénieur – spécialité Matériaux (2014-2016 et depuis 2019)

J'ai également été entre septembre 2014 et juin 2016, et de nouveau depuis septembre 2019, responsable pédagogique de la 3^{ème} année du cycle ingénieur spécialité matériaux (≈35 étudiants). A ce titre je suis en charge de l'organisation et de la gestion de l'emploi du temps des étudiants, de la mise en place de visites d'entreprises ou centres de recherche, de l'organisation de conférences donnée par des personnalités du monde industriel...

Responsable de la plateforme technologique Matériaux de l'école Universitaire Polytech Lille (2012-2019)

J'ai été entre septembre 2012 et juin 2019 : responsable de la plateforme technologique matériaux de Polytech Lille (plateforme adossée au département Matériaux). Les tâches ici consistent à assurer le fonctionnement quotidien de la plateforme tant en termes d'organisation d'occupation des locaux que de maintenance des appareils ou gestion des consommables. Un autre volet de cette responsabilité est de manager le technicien affecté à la plateforme (1/2 ETP) dans ces missions quotidiennes mais également dans son évolution de carrière (réalisation des entretiens annuels). Mes principales réalisations lors de ce mandat ont été :

- La réorganisation des équipements liés à la plateforme en un lieu unique permettant ainsi de créer une plateforme technologique.
- L'acquisition d'un microscope électronique à balayage, équipement à partir duquel de nombreuses activités pédagogiques ont été développées.

Participation au recrutement au niveau de l'école et du réseau Polytech (depuis 2011)

- Participation aux jurys d'admission d'élèves post-bac dans le cadre du recrutement d'entrée au réseau Polytech.
- Participation aux jurys de stages et de projets de fin d'études d'étudiants de la spécialité Matériaux de Polytech'Lille.
- Participation aux jurys de stages d'étudiants en master 2 Ingénierie des Systèmes Polymères de l'université Lille.
- Participation aux jurys de stages d'étudiants en 3ème année du cycle ingénieur spécialité matériaux de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

1.3) Synthèse des activités de recherche

1.3.i) Présentation synthétique des thématiques de recherche

Mes activités de recherche sont centrées sur la **détermination et l'étude des relations entre structure et propriétés des matériaux polymères**. Elles se déclinent en plusieurs axes qui seront détaillés dans la suite du document. D'un point de vue analytique et technique, les originalités de mes activités de recherche sont :

- L'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-Ray Scattering) pour la caractérisation structurale des matériaux à l'échelle nanométrique. Cette technique est encore peu répandue à l'échelle nationale dans le cadre de la caractérisation des matériaux polymères et j'ai pu acquérir, au fil des années, de solides connaissances et compétences s'agissant des aspects expérimentaux mais également des aspects analyse des résultats et méthodologie d'exploitation de ces derniers.
- La réalisation d'essais de caractérisation structurale multi-échelle par diffraction et diffusion des rayons X in-situ sous déformation uniaxiale. J'ai développé cette activité depuis mon recrutement, activité principalement réalisée sur la ligne BM02-D2AM du synchrotron ESRF. L'utilisation régulière de cet instrument m'a amené à développer des liens étroits avec le personnel de la ligne. L'intérêt de cette technique est de pouvoir analyser en temps réel l'évolution structurale du matériau de l'échelle atomique à une échelle de quelques dizaines de nanomètres lors de sa déformation tout en s'affranchissant des effets de relaxations structurales qui peuvent avoir lieu lors d'essais réalisés post mortem.
- L'étude du comportement mécanique de matériaux polymères sous déformation biaxiale. En effet, la déformation biaxiale des matériaux permet de reproduire certains procédés de mise en forme de polymères (extrusion soufflage, extrusion gonflage, production de films biétirés) et l'étude des relations entre paramètres de sollicitation, comportement et structuration du matériau sous biétirage et propriétés finales revêt donc un intérêt particulier tant du point de vue académique qu'industriel. Ainsi mes connaissances et compétences dans le domaine m'ont permis de développer de nombreuses collaborations avec des partenaires industriels, principalement en vue de développer de nouveaux matériaux aptes à être biétirés.

D'un point de vue plus scientifique mes différents axes de recherche et mes apports majeurs, qui seront détaillés dans le chapitre suivant s'agissant des axes 1-3, sont résumés ci-après :

Axe 1 : Structuration des polymères sous déformation et relation avec leur comportement mécanique.

(Publications : P.2, P.4, P.15, P.30, P.61, P.64, P.65, P.67)

Je développe cet axe de recherche depuis mon recrutement à l'UMET et m'intéresse à l'évolution structurale induite par déformation dans le cas des polymères initialement amorphes étirés à l'état caoutchoutique. L'objectif ici est de caractériser et comprendre le rôle du mode et des conditions de sollicitation sur la structuration du matériau en lien avec son comportement mécanique. Les travaux en lien avec cette problématique ont été principalement menés sur le polylactide (PLA) et le polyéthylène furanoate (PEF) et ils ont été abordés du point de vue fondamental en cherchant à comprendre les mécanismes physiques à l'origine de cette structuration sous contrainte ainsi que d'un point de vue appliquée en déterminant l'impact de cette structuration du matériau sur ses propriétés d'usage. Le premier résultat majeur obtenu sur cet axe de recherche a été de déterminer l'influence des conditions d'étirage (i.e. vitesse et température en traction uniaxiale) sur la nature de la phase induite dans le cas du polylactide (PLA) et du polyéthylène furanoate (PEF), deux polyesters biosourcés comparables au polyéthylène téréphtalate (PET). En particulier dans le cas du PLA la structure, la stabilité et le rôle de cette phase mésomorphe ont été étudiés. Le second résultat majeur a été de montrer qu'il existe une relation entre la nature de la phase induite sous étirage et la dynamique macromoléculaire du matériau. En particulier il a été mis en évidence qu'une phase cristalline n'est induite par étirage que si l'ensemble des mobilités moléculaires sont activées au sein du matériau, alors que c'est plutôt une phase mésomorphe qui est induite si toutes ces mobilités moléculaires ne sont pas activées (e.g. dans le cas où l'étirage est effectué à des températures proches de la relaxation principale du matériau). D'autres résultats originaux concernant cet axe de recherche seront détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

Axe 2 : plasticité des polymères amorphes et semi-cristallins.

(Publications : P.5, P.39, P.40, P.45, P.53, P.59)

Je développe également cet axe de recherche depuis mon intégration dans l'équipe et mon principal apport a été l'utilisation de la diffusion des rayons X pour caractériser, à l'échelle nanométrique, les mécanismes de plasticités mis en jeu i) lors de la déformation des polymères amorphes à l'état vitreux et ii) lors de la déformation des polymères semi-cristallins déformés entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion en lien avec leur comportement mécanique. Là encore, cette problématique est traitée du point de vue fondamental avec l'objectif de donner une représentation aussi précise que possible des mécanismes de plasticité mis en jeu et de leurs conséquences sur la structure du matériau que d'un point de vue. Une retombée du point de vue appliquée de ces travaux a été par exemple, dans le cas du PLA, de rendre ce matériau intrinsèquement fragile, ductile.

S'agissant de la plasticité des polymères semi-cristallin, le résultat majeur obtenu a été de montrer que dans le cas du PLA et du polyfluorure de vinylidène (PVDF) a été de montrer que lors de la fibrillation du matériau, au passage de la striction, un mécanisme de fusion

recristallisation a lieu juste après la fragmentation des lamelles cristallines initiales via des mécanismes de plasticité classiques. En d'autres mots il a été montré que la majeure partie des cristaux initialement présents au sein du matériau sont détruits au passage de la striction pour former de nouveaux cristaux avec une structure de cristaux à chaînes étendues.

S'agissant de la plasticité des polymères amorphes étirés à l'état vitreux le premier résultat majeur a été de proposer un mécanisme rendant compte de la plasticité du matériau lorsque les mécanismes élémentaires de plasticités par crazing et bandes de cisaillement sont simultanément activés. Un autre résultat d'intérêt a été de montrer que le phénomène de crazing pouvait être inhibé grâce à l'orientation macromoléculaire du matériau. Cette transition d'un comportement fragile à ductile a été expliquée en termes de changements de mécanismes de plasticité et des éléments de compréhension concernant l'origine structurale de cette transition ont été apportés. D'autres résultats originaux concernant cet axe de recherche seront détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

Axe 3 : étude de l'interface charge matrice de nanocomposites à matrice polymère.

(Publications : P.42, P.44, P.46, P.54, P.57, P.62)

J'ai développé cette problématique suite à mon passage à l'IMCN dans l'équipe du Pr. Jacques Devaux. L'idée était d'étudier le rôle que pouvait avoir la qualité de l'interface charge-matrice sur d'une part les propriétés d'usage du matériau et d'autre part sur sa structuration sous contrainte. Une partie de ces travaux de recherche concerne l'élaboration de nanocomposites argile – matrice thermoplastique en utilisant l'extrusion assistée par injection d'eau. Un résultat original obtenu a été de montrer que, alors que l'augmentation du taux de charge dans le matériau en extrusion « classique » avait pour effet d'entraîner une dégradation du PLA lors de l'extrusion, l'injection d'eau avait un effet protecteur contrairement à ce qui aurait pu être intuitivement imaginé connaissant la forte sensibilité à la dégradation hydrolytique de ce matériau. Ainsi au-delà d'améliorer le degré de dispersion des nanocharges au sein du matériau en jouant un rôle de surfactant, l'eau injectée a un effet « protecteur » au niveau de la dégradation, effet attribué à un rôle de « lubrifiant » joué par les molécules d'eau permettant de diminuer localement les contraintes de cisaillement. Un second résultat original obtenu sur cet axe de recherche concerne l'étude du rôle de l'interface charge-matrice sur l'amélioration des propriétés du matériau. En effet alors qu'il est connu que la forme et le degré de dispersion de la nanocharge au sein du matériau sont deux paramètres clés qui conditionnent l'amélioration des propriétés finales du matériau, l'effet de l'interface charge-matrice est encore sujet à question même s'il a été mis en avant dans de nombreuses études portant sur l'effet du nucléant des charges dans les nanocomposites à matrice thermoplastiques. Ainsi nous avons pu proposer, pour alimenter le débat, que la qualité de l'interface charge matrice était définie, d'une part par la nature des interactions potentielles entre les groupements latéraux des macromolécules et les groupements en surface des charges mais également par les « relations spatiales » entre ces groupements. En d'autres mots une bonne affinité charge-matrice nécessite que, au-delà de la possibilité de former des interactions spécifiques entre les groupements des charges et ceux des macromolécules, ces groupements doivent être spatialement en cohérence afin de former ces interactions (ce qui peut s'apparenter à des relations d'épitaxie). D'autres résultats originaux concernant l'étude de l'interface charge

matrice et l'influence de la présence d'une charge sur la structuration du matériau sous contrainte seront détaillés et discutés dans le chapitre suivant.

Axe 4 : élastomères thermoplastiques aux propriétés mécaniques contrôlées.

(Publications : P9, P39, P52)

Cette activité de recherche est plus récente et est née d'une collaboration avec le Pr. Philippe Zinck (UCCS – Univ Lille). L'objectif est de développer un nouveau type d'élastomères thermoplastiques (TPEs) présentant une structure multiblocs dont les propriétés thermomécaniques sont contrôlées. Un intérêt grandissant pour les TPEs est observé depuis quelques années car cette famille de matériau peut être mise en œuvre facilement par des procédés classiques de plasturgie et apparaît comme une solution au problème du recyclage des élastomères classiques réticulés. Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés aux TPEs de structure triblocs de type « dur-mou-dur » comme par exemple les Kraton® qui ont une structure Styrène-Isoprène-Styrène (SIS). L'originalité de ce travail consiste à développer une structure triblocs constituée, non pas de blocs homopolymères comme par exemple les SIS, mais plutôt une structure multiblocs constituée de blocs formés par des copolymères statistiques. Ces nouvelles structures sont synthétisées par chain-shuttling qui est une méthode de synthèse originale dont le principe est schématisé que la Figure I-2.

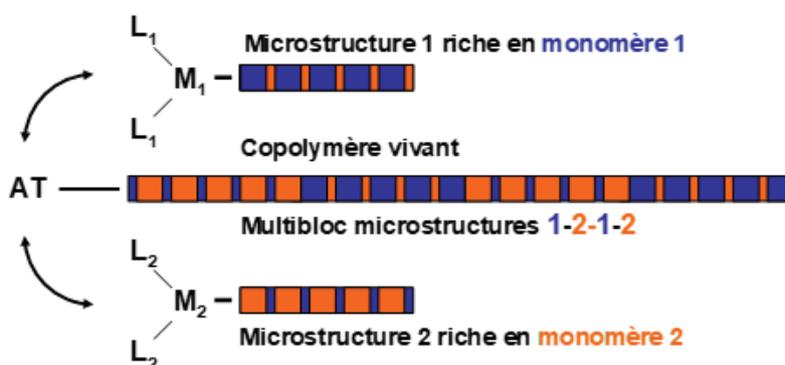


Figure I-2 : Illustration du principe de polymérisation par chain-shuttling.

Le résultat majeur obtenu dans ces travaux, au-delà de l'optimisation de la synthèse, a été de montrer que cette méthode de polymérisation permet de moduler les propriétés thermiques du matériau et qu'une structure multiblocs présentant une séparation de phase à l'échelle nanométrique est obtenue. De plus, les monomères utilisés menant à un matériau amorphe, ont permis d'obtenir un matériau totalement amorphe ce qui peut être un avantage pour certaines applications. Comme il le sera détaillé dans mon projet de recherche j'aimerais, en complément de cette collaboration, continuer à développer cet axe de recherche en utilisant une nouvelle approche qui permettrait d'obtenir des élastomères thermoplastiques aux propriétés contrôlables et modulables.

Axe 5 : caractérisation structurale de composés inorganique pour applications dans le domaine du nucléaire

(Publications : P.19, P.24,P.28, P.29, P.32, P.35, P.36, P.47, P.48)

Cette activité de recherche pourrait être qualifiée de « périphérique » au sens où elle n'est pas en lien avec les matériaux polymères. En effet cet axe de recherche fait plutôt appel à mes connaissances et compétences en caractérisation structurale des matériaux par diffusion des rayons X aux petits angles. De manière générale, l'objectif de ces travaux est de caractériser des composés inorganiques de tailles nanométriques, in situ lors de leur synthèse. S'agissant du contexte ces matériaux s'inscrivent d'une part dans le développement de nouveaux matériaux nanostructurés multifonctionnels avec des propriétés de porosité afin de proposer de nouvelles plateformes pour l'adsorption de gaz, la catalyse et la dépollution et d'autre part dans le cadre de des recherches sur le recyclage et la valorisation des produits issus de la fission nucléaire

L'intérêt de ces travaux pour moi est, au-delà d'enrichir ma culture scientifique, de développer des méthodologies d'analyses quantitative des résultats obtenus en SAXS, qui peuvent/pourront être transposés à l'étude des polymères. L'origine de ces travaux est liée au besoin des chimistes inorganicien de caractériser les composés mis en jeu lors des réactions de synthèses en solution de leurs composés. En effet jusqu'ici (au moins au niveau des équipes de recherches locales), les composés mis en jeu et la réaction de synthèse associée étaient déduits par l'analyse du solide final par diffraction des rayons X. Ainsi la mise en place d'analyses SAXS ont permis de suivre in situ durant la réaction de synthèse, l'évolution structurale à l'échelle nanométrique des composés initialement présent mais également de caractériser les cinétiques de ces réactions. Un exemple illustrant un résultat original obtenu est présenté sur la Figure I-3 où est présenté le mécanisme de synthèse d'un nouveau poly-oxo cluster d'uranium U_{38} à partir de tétrachlorure d'uranium. A partir des analyses SAXS in situ durant la synthèse de ce poly-oxo cluster il a été possible de montrer qu'un composé intermédiaire formé de 7 uranium est formé, ce dernier servant de cœur au composé de type U_{38} . L'existence de ce composé intermédiaire n'avait jamais été rapporté par le passé.

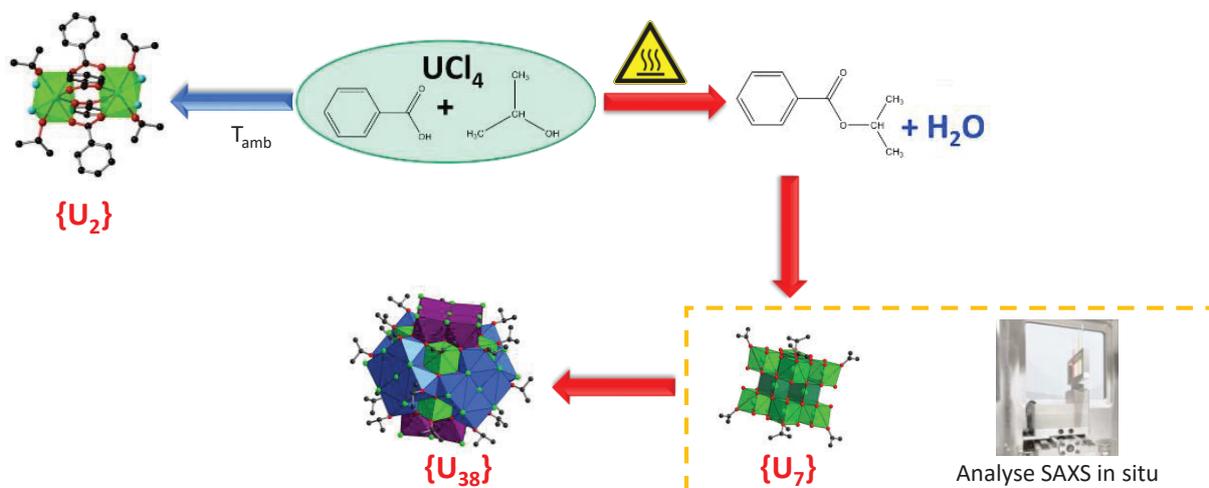


Figure I-3 : Illustration des composés mis en jeu lors de la synthèse d'un nouveau poly-oxo cluster d'uranium U_{38} .

1.3.ii) Encadrement doctoral et scientifique

Co-encadrements de thèses

Lise LEROY

Développement et caractérisation de nouveaux films polymères agro-sourcés pour application emballage.

Thèse débutée en octobre 2011 et soutenue en décembre 2014

Financement FUI dans le cadre du projet WIBIO

Co-encadrement
(33%) avec
J.M. Lefebvre et
V. Gaucher

Saadia OUCHIAR

Conception et caractérisation de matériaux composites à base de biopolymères et minéraux : influence de la formulation et des paramètres de mise en œuvre sur les propriétés thermomécaniques et barrières.

Thèse débutée en octobre 2013 et soutenue en mars 2016

Financement CIFRE avec la société ECOMERIS

Co-encadrement
(33%) avec J.M.
Gloaguen, V.
Gloaguen et
C. Cabaret

Adéline DAVID

Etude de dérivés d'amidon : relation entre la structure et le comportement thermomécanique.

Thèse débutée en octobre 2014 et soutenue en décembre 2017

Financement dans le cadre du programme ITE-IFMAS

Co-encadrement
(33%) avec V.
Gaucher et
D. Lourdin

Audrey VANMARCKE

Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano)composites à base d'amidon.

Thèse débutée en octobre 2014 et soutenue en décembre 2017

Financement dans le cadre du programme ITE-IFMAS

Co-encadrement
(33%) avec
V. Gaucher et
S. Duquesne

Shanshan XU

Influence de l'orientation macromoléculaire sur le comportement mécanique de polymères vitreux.

Thèse débutée en octobre 2017 et soutenue en décembre 2020

Co-financement Université de Lille – Région Hauts de France

Co-encadrement
(50%) avec
V. Gaucher

Bernard MIRANDA CAMPOS

Synthèse de polylactides aux propriétés thermomécaniques renforcées.

Thèse débutée en janvier 2020 et soutenue prévue en janvier 2023

Co-financement Université de Lille – Région Hauts de France

Co-encadrement
(40%) avec
F. Bonnet et
G. Fontaine

(Co-)encadrements post-doctoraux

Franck KAYSER

Juillet 2017 – Décembre 2018

Projet Interreg ELASTOPLAST : Les élastomères thermoplastiques, depuis les conventionnels à ceux de seconde génération

*Co-encadrement
(25%) avec
P. Zinck*

Robert MUNDIL

Janvier 2019 – Juillet 2020

Projet Interreg ELASTOPLAST : Les élastomères thermoplastiques, depuis les conventionnels à ceux de seconde génération

*Co-encadrement
(25%) avec
P. Zinck*

Przemyslaw SOWINSKI

Septembre 2022 – Octobre 2023

Projet de recherche avec la société HUTCHINSON

Encadrement

(Co-)encadrements de stages de Master Recherche

Sylvia POKAM KUISSIEU

Master 2 Science des Matériaux

Janvier 2013 – Juin 2013

Encadrement

Clément DUBORPER

Master 2 Science des Matériaux

Janvier 2014 – Juin 2014

Encadrement

Hadrien BOUCKENOOGHE

Master 2 Science du médicament et des produits de santé

Janvier 2014 – Juin 2014

*Encadrement
(50%) avec
P. Behin*

Tatiana ROMAN

Master 2 Science du médicament et des produits de santé

Janvier 2019 – Juin 2019

*Encadrement
(50%) avec
P. Behin*

Monica UGOLIN

Programme Erasmus+ / Diplôme ingénieur école Polytechnique de Brescia

Janvier 2019 – Juin 2019

Encadrement

Encadrements de projets de fin d'études*

*Projets réalisés par des étudiants de 3^{ème} année du cycle ingénieur spécialité Matériaux. Ces projets ont pour moi, d'une part un objectif pédagogique car ils permettent de montrer de manière concrète l'utilité des connaissances et compétences qu'ils ont pu acquérir durant leur cursus et d'autre part un aspect scientifique car ces projets portent, la plupart du temps, sur des problématiques liées à mes thématiques de recherche.

	Nom de(s) l'étudiant(e)(s)	Année universitaire	Sujet
1	S. Tranchant	2006-2007	Caractérisation des propriétés thermomécaniques d'un composé Polylactide - lactide
2	E. Aoudjit / S. Gueye	2006-2007	Caractérisation des propriétés mécaniques de l'acide polylactique en étirage uniaxial par extensométrie optique
3	K. Bouchafa	2006-2007	Étude de la plasticité de films soufflés d'acide polylactique
4	F. Tabary / A. Pluvinage	2007-2008	Influence des conditions d'élaboration sur les propriétés thermomécaniques de mélanges à base d'acide polylactique et de polyamide 11
5	L. Leroy	2008-2009	Élaboration et caractérisation de la structure et des propriétés thermomécaniques de mélanges à base de Poly(acide lactique) et d'amidon
6	S. Ouchiar	2010-2011	Élaboration et caractérisation des propriétés thermomécaniques de films d'amidon amorphes
7	J. Defebvin	2011-2012	Influence du vieillissement physique sur la structure et les propriétés thermomécaniques du Poly(acide lactique)
8	E. Debaets – F. Delrieu	2012-2013	Élaboration et caractérisation des propriétés thermomécaniques de nanocomposites à base de chitosan
9	M. Bayart / P. Ovlaque	2013-2014	Élaboration et caractérisation de films à matrice Alginate
10	J. Seixas	2014-2015	Élaboration de composites à base de biopolymères
11	A. Belhachemi / A. Deval	2014-2015	Élaboration et caractérisation des propriétés thermomécaniques de nanocomposites à matrice biopolymère
12	J. Caulier / L. Boiron	2015-2016	Caractérisation de l'énergie de rupture des résines dentaires en conditions buccales
13	M. Gallais	2016-2017	Caractérisation des propriétés thermomécaniques et de la structure d'un nouveau polyester biosourcé.
14	N. Logerais / R. Perret	2016-2017	Vieillessement matériaux granulaires polymères/élastomères : développement méthode d'essai, essais, documentation.
15	S. Lecerf / M. Gautreau	2016-2017	Impact de la stérilisation sur la structure et les matériaux de dispositifs médicaux
16	N. Ong / C. Gossart	2016-2017	Étude de la structure et des propriétés thermomécaniques de films d'amidon de blé obtenus par enduction
17	M. Gallais	2017-2018	Caractérisation structurale et détermination des propriétés thermomécaniques du PEF

18	Guinard / L. Sparrow	2017-2018	Compréhension des mécanismes à l'origine d'effets de surface induit lors du biétirage de films polymères
19	Vuylsteker / N. Croquet	2017-2018	Recherche des causes de défauts sur un site d'administration d'une poche de médicament
20	L. Gaspard / T. Taverne	2017-2018	Étude des propriétés thermomécaniques et de la structure de matériaux à basse température
21	Chateau / M. Saadane	2017-2018	Les enjeux / effets de la stérilisation sur les propriétés sur les propriétés thermomécaniques et la structure de matériaux utilisés dans le domaine pharmaceutique
22	C. Rogeret / R. Nourichard	2018-2019	Etude du comportement en biétirage du PEF
23	A.E. Auque / E. Auvinet / J. Durand / M. Texier	2018-2019	Effet de la biorientation sur les propriétés de diffusion du polypropylène
24	C. Grand-Jean / A. Manssouri	2018-2019	Conception et caractérisation d'une couche délaminable au sein d'un film tri-couche biorienté sur base polyester
25	M. Gillon / M. Le Marc'Hadour / L. Armbrust	2019-2020	Comparaison structurelle et chimique de films souples en PVC destinés au stockage de produits sanguins
26	M. Krebs / G. Morgand /	2019-2020	Conception et caractérisation d'une couche délaminable au sein d'un film tri-couche biorienté sur base polyester
27	Q. Deneuille	2020-2021	Development of 2nd Generation ThermoPlastic Elastomers
28	M. Robert	2020-2021	Elaboration and characterization of structure and thermomechanical property of an emerging bio-based polymer
29	S. Evrard	2021-2022	Casques de vélo et économie circulaire

Encadrements de stages de 5^{ème} année*

* Stages de 5 mois à temps plein réalisés par des étudiants de 3^{ème} année du cycle ingénieur spécialité Matériaux.

Nom de(s) l'étudiant(s)	Période	Sujet du stage
J. Defebvin	Février-Juillet 2013	Élaboration et caractérisation des propriétés thermomécaniques de nanocomposites à base de chitosan
J. Seixas	Février-Juillet 2015	Élaboration de composites à base de biopolymères
J. Caulier	Février-Juillet 2016	Structure and thermomechanical properties of a biobased polyester

1.3.iii) Implication dans des projets internationaux, nationaux et contrats industriels

J'ai pu, depuis mon recrutement, être impliqué dans différents projets de recherche collaboratifs ou contrats de recherche industriels. Ces projets et mon implication sont présentés synthétiquement ci-après.

- **Projet PLANAVETTE :** « Copolymérisation statistique par navette d'esters cycliques, une voie d'accès à de nouveaux copolymères multiblocs à base de PLA » (ANR PRC / 2021-2024)

Ce projet vise à synthétiser et caractériser finement la structure de copolymère multiblocs statistiques poly(lactide-co-lactone). L'originalité du projet réside sur la synthèse des matériaux par copolymérisation statistique par navette (chain-shuttling). La copolymérisation statistique par navette entre deux catalyseurs est un procédé qui permet d'accéder à des structures macromoléculaires multiblocs originales, notamment des élastomères thermoplastiques. Elle a été développée principalement sur des monomères apolaires de type oléfines et diènes conjugués. L'objectif de ce projet est de réaliser la copolymérisation statistique par navette de lactides avec des lactones par ouverture de cycle afin d'accéder à de nouvelles structures multiblocs à base de polylactide, un polymère biosourcé disponible sur le marché, mais dont le spectre d'applications souffre de sa fragilité. Le projet vise à développer deux types de nouveaux matériaux par ce procédé, un polylactide renforcé par une phase élastomérique liée de manière covalente au squelette macromoléculaire, et un nouveau type d'élastomère thermoplastique multibloc à base de polylactide.

Rôle : Dans ce projet je suis responsable du Work Package dédié à la caractérisation structurale des matériaux et à la détermination de leurs propriétés thermomécaniques. L'objectif pour moi sera de déterminer les relations entre (micro)structure et propriétés de ces matériaux.

Partenaires : Laboratoires UCCS et UMET

- **Projet COPOCO** : « Covalent Organic frameworks-POLymères COLloïdaux » : du design macromoléculaire aux auto-assemblages stimuli-répondants (ANR JCJC / 2021-2024)

Ce projet a pour objectif de synthétiser des nanoparticules de type « Covalent Organic Frameworks » (COF) pour la conception de matériaux macroscopiques à porosités orientées. Les "covalent organic frameworks" (COF) constituent une classe émergente de matériaux organiques cristallins, présentant une porosité modulable, avec une structure périodique sur plusieurs dimensions. Ils sont basés sur la formation de liaisons dynamiques, formées par des réactions de condensation entre leurs précurseurs moléculaires en utilisant des concepts de chimie modulaire. Aucune autre stratégie de polymérisation multidimensionnelle ne permet aujourd'hui de prédire et d'ajuster la structure du réseau à un tel niveau. Le projet COPOCO propose une combinaison originale de polymères stimuli-sensibles et de COF. Il vise à produire des nanoparticules (NP) COF bien définies avec des polymères fixés de manière covalente à leur surface. Les chaînes de polymères auront ainsi plusieurs rôles : 1) agir comme modulateurs pour contrôler chimiquement la nucléation et la croissance des COF, 2) assurer leur stabilité colloïdale, 3) apporter des propriétés stimuli-sensibles pour provoquer l'auto-assemblage à la demande entre les COF.

Rôle : Dans ce projet je travaille sur la caractérisation structurale des matériaux, en particulier à l'échelle nanométrique par SAXS, afin de déterminer comment la formulation et les conditions de synthèse utilisées influencent la nanostructure des COFs.

Partenaires : Laboratoire UMET

- **Projet ELASTOPLAST** : « Les élastomères thermoplastiques, depuis les conventionnels à ceux de seconde génération » (Interreg / 2016-2020)

De manière globale le projet Elasto-Plast a pour but de familiariser les entreprises avec les immenses possibilités qu'offrent les élastomères thermoplastiques (TPE) pour augmenter les propriétés des produits ou pour améliorer la transformation des polymères conventionnels. S'agissant de la partie du projet sur laquelle j'ai travaillé, l'objectif était d'utiliser une méthode de synthèse innovante, à savoir le chain-shuttling, afin de développer de nouveaux TPE ayant une microstructure multiblocs contrôlable afin d'en ajuster les propriétés d'usage.

Rôle : j'ai été en charge de la caractérisation structurale des matériaux. En particulier il s'agissait d'obtenir une description multi-échelle de la structure des matériaux en combinant des techniques telles que la diffraction-diffusion des rayons X et la microscopie à Force Atomique. J'ai également travaillé sur la caractérisation des propriétés thermiques et du comportement mécanique de ces matériaux.

Partenaires : Laboratoires UCCS et UMET, Centexbel, Materia Nova, IMT Lille-Douai, université KU Leuven, Université de Reims Champagne-Ardenne

- **Projet ALPO** : « Nouveaux Matériaux Polymères issus de la Biomasse Microalgue » (Interreg / 2016-2020)

Le projet ALPO s'inscrit dans le développement économique régional par l'innovation technologique et vise à développer des bioplastiques à hautes performances et compétitifs. Le projet propose une approche complète avec le développement de nouvelles briques de construction (monomères, additifs fonctionnels...) d'une part, et les bioplastiques correspondants d'autre part.

Rôle : Dans ce projet j'ai participé à la caractérisation structurale des polyesters synthétisés et étude de leur comportement mécanique en vue de déterminer leurs propriétés d'usage.

Partenaires : Université de Lille, Université de Mons, Mines Agro-ParisTech, université KU Leuven, Université de Reims Champagne-Ardenne, Université de Gand.

- **Projet CAPSPIN** : « Implants anti-adhérents et antimicrobiens pour la chirurgie viscérale élaborés par plasma froid atmosphérique et electrospinning » (ANR JCJC / 2017-2021)

L'objectif du projet CAPSPIN est de combiner et optimiser, d'une part l'electrospinning qui est un procédé innovant pour l'élaboration de nanofibres à partir d'une large gamme de polymères et d'autre part la technologie par plasma froid atmosphérique permet l'activation suivie de la fonctionnalisation de nombreux substrats, uniquement sur l'extrême surface, en vue de l'élaboration d'implants intrapéritonéaux en polypropylène revêtus de nanofibres biodégradables à propriétés anti-adhérentes et antibactériennes.

Rôle : Dans le cadre de ce projet ma participation a été principalement sur la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux développés.

Partenaire : UMET

Par ailleurs, mes compétences en termes de caractérisation structurale et physique des polymères m'ont également permis d'initier et de développer des collaborations industrielles ayant donné lieu à des projets en collaboration directe avec ces industriels.

Projet de recherche avec la société Corbion-Purac :

J'ai, depuis 10 ans, développé une collaboration étroite avec l'entreprise PURAC – Corbion (≈50k€, Gorinchem- Pays-Bas) spécialisée dans la production de bioplastiques. Cette collaboration se traduit par un contrat de recherche annuellement renouvelé depuis 10 ans dont je suis le responsable. Les travaux dans le cadre de cette collaboration portent sur la caractérisation de la structure et des propriétés thermomécaniques de nouveaux polyesters

biosourcés (polylactide et polyéthylène furanoate) et ont donné lieu à plusieurs publications [P15, P25, P31, P51].

Projet de recherche avec la société Hutchinson :

J'ai établi et suis responsable d'un contrat de recherche avec la société HUTCHINSON (≈120 k€, durée 13 mois, période : 2022-2023). Ce contrat porte sur la détermination et la compréhension des relations entre structure et propriétés des matériaux industriels développés par la société et fait appel à mon expertise de pointe concernant la caractérisation structurale par SAXS et WAXS.

Contrats industriels :

Depuis mon recrutement j'ai également mis en place et fût responsable de contrat gré à gré avec des entreprises. J'ai ainsi été sollicité et obtenu des contrats de recherche avec les sociétés :

- ✓ **Polyone**, pour mon expertise sur le biétirage des polymères et la physique des polymères. Les principales études avec cette entreprise ont visées à :
 - développer de nouveaux systèmes multicouches recyclables pour des applications comme films d'opercule.
 - comprendre l'origine et l'effet du biétirage sur l'aspect esthétique d'un film biétiré (effet nacré, effet perlé...).
 - comprendre l'influence du biétirage sur la migration de molécules fonctionnelles dans des films multicouches.

- ✓ **TDK Electronics Components**, pour mon expertise en biétirage. Le but de cette étude a été d'optimiser les conditions de biétirage de films polymères pour des applications dans le domaine de l'électronique.

- ✓ **Eranova** pour mon expertise en biétirage. Le but de cette étude est de développer des polymères biosourcés issus d'algues et de déterminer leur aptitude au biétirage.

- ✓ **l'IFREMER** pour mon expertise en caractérisation structurale des polymères. Le but de l'étude est de caractériser l'influence du vieillissement hydrothermique d'un polymère sur sa structure en vue de modéliser la dégradation de ce matériau en milieu marin.

- ✓ **TORAY** pour mon expertise en biétirage. Le but de cette étude est d'étudier la biétirabilité de nouveaux grades de polymères biosourcés développés par cette société.

- ✓ **Plastipak** pour mon expertise en biétirage et en caractérisation structurale des polymères. Le but de cette étude a été d'optimiser les conditions de biétirage de films polymères pour des applications dans le domaine de l'emballage.

1.3.iv) Collaborations scientifiques

Mes travaux et compétences m'ont permis d'initier et de développer des collaborations académiques brièvement résumées ci-après :

Au niveau local :

- Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - Equipe : CASECO - Université de Lille
Collaborateur principal : Pr. P. Zinck
⇒ Caractérisation structurale d'élastomères thermoplastiques élaborés par polymérisation par navette.
- Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - Equipe : MATCAT - Université de Lille
Collaborateur principal : Dr. J.P. Dacquin
⇒ Caractérisation structurale par SAXS de matériaux nano/méso poreux.
- Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - Equipe : MATHYB - Université de Lille
Collaborateurs principaux : Dr. S. Duval / Pr. C. Volkringer / Pr. T. Loiseau
⇒ Caractérisation structurale par SAXS de matériaux hybrides pour la dépollution.
- Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) - Equipe : CIMEND - Université de Lille
Collaboratrice principale : Dr M. Rivenet
⇒ Caractérisation structurale par SAXS lors de la synthèse de matériaux pour le recyclage de combustible nucléaire.
- Faculté d'Odontologie - Université de Lille
Collaborateur principal : Pr. P. Behin
⇒ Caractérisation structurale et des propriétés thermomécanique de résines dentaires élaborées sous pression.
⇒ Développement d'un protocole expérimental pour tester la fissuration de résines dentaires en milieu buccal.

Au niveau national :

- Groupe de Physique des matériaux - Université de Rouen
Collaborateur principal : Dr. N. Delpouve
⇒ Etude des relations entre structure, texture, phase amorphe et propriétés barrières à l'eau du Polylactide.
- Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux - HESAM université
Collaborateurs principaux : Pr. C. Sollogoub / Dr. A. Guinault
⇒ Caractérisation structurale et de la texture de matériaux multi-nanocouches en vue de l'amélioration des propriétés barrières.

Au niveau international :

- Institut Bio and Soft Matter - Université Catholique de Louvain (Belgique)

Collaborateurs principaux : Pr. J. Devaux / Dr. M. Slavons

⇒ Etude de nanocomposites à matrice polymères élaborés par extrusion avec injection d'eau.

- Materials Science and Technology Laboratory - Université de Brescia (Italie)

Collaborateur principal : Dr. F. Baldi

⇒ Caractérisation structurale de matériaux polymères élaborés par micro-injection.

- Laboratoire des Matériaux Organiques et Macromoléculaires - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse)

Collaborateur principal : Pr. H. Frauenrath

⇒ Etude de matériaux élastomères supramoléculaires nanostructurés.

- Centre Catalan des plastiques - Université Polytechnique de Catalogne (Espagne)

Collaborateur principal : Dr. N. Candau

⇒ Etude de matériaux élastomères recyclés.

- Adolph Merkle Institute – Université de Fribourg (Suisse)

Collaborateur principal : Dr. S. Schrettl

⇒ Caractérisation structurale de polymères élaborés par chimie métallosupramoléculaire.

1.3.v) Activités administratives et collectives relatives à la recherche

Activités de rapporteur :

Je suis régulièrement, depuis 2011, rapporteur (3 à 6 publications par an) pour les revues *Macromolecules*, *Polymers*, *Polymer*, *Soft Matter*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, *Polymer Engineering and Science*, *Journal of Polymer Science*, *The Journal of Physical Chemistry*.

Activités d'expertise :

J'ai été en 2018 et 2020 mandaté par l'association nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) pour expertiser deux demandes de financements de thèses CIFRE. Depuis 2018, je suis membre du vivier local de la section 28 de l'Université de Lille. A ce titre je participe depuis 2019 à l'évaluation des dossiers d'avancement de grade pour des promotions au niveau local et ai participé à différents comités de sélection pour des recrutements (COS-MCF28-Polytech en 2022, COS-MCF33-Polytech en 2021 et COS-MCF28-UMET en 2018).

Participations à des instances scientifiques ou des sociétés savantes

- Membre, depuis 2019, du bureau du Groupement Français d'étude et d'applications des Polymères (GFP) – section Nord.
- Membre du comité scientifique du prochain congrès international « Matériaux », Octobre 2022, Lille.
- Membre du comité scientifique du plateau technique Diffraction et Diffusion des Rayons X (D2RX - Institut Chevreul – Université de Lille).

Participation à des jurys de thèse

J'ai participé à trois jurys de thèses hors établissement en tant qu'examineur :

- Geoffrey Ginoux (*Université de Reims*)
Thèse soutenue le 22/10/2018 et intitulée :
« Impression 3D et nanocomposites : Étude du comportement de mélanges PLA/argile appliquée à la fabrication additive par extrusion de matériaux. »
- Berit Brüster (*Université de Lorraine*)
Thèse soutenue le 02/10/2017 et intitulée :
« Structure of Polylactide-Based Materials Obtained by Reactive Extrusion : Formation and Thermomechanical Transformations. »
- Sarah Hettal (*HESAM Université*)
Thèse soutenue le 24/06/2022 et intitulée :
« Modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du polyéthylène réticulé silane chargé d'ATH destiné à l'isolation de câbles électriques dans les centrales nucléaires. »

Participations à des comités de suivi de thèse :

- Ismaël Arroyo (2021-2024),
Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement, Université de Lille.
- Abdelkader Mebarki (2015-2018),
Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille.
- Samira Nassar Fernandes (2014-2017),
Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, HESAM Université.

Organisation de colloques nationaux ou internationaux :

Je suis ou ai été membre du comité d'organisation du :

- 21ème congrès national « DEPOS » (DEformation des POLymères Solides) en Octobre 2007 à Lille.
- 1er congrès international « International Conférence on Mechanics of Complex Solids and Fluids » en Mai 2015 à Lille.
- 12ème colloque national « Rayons X et Matière » en Octobre 2017 à Lille.
- Prochain congrès international « Matériaux » en Octobre 2022 à Lille.

1.3.vi) Distinctions et bourses

- Titulaire de la PEDR sur les périodes 2017-2020 et 2021-2024.
- Lauréat de la bourse « internationalisation » de l'INC (en 2019) visant à développer les collaborations l'international.
- Lauréat de l'appel à soutien « internationalisation » de l'Université de Lille (en 2022) visant à développer les collaborations à l'international.
- Promotion au grade de Maître de Conférences – Hors Classe au CNU en 2022.

1.3.vii) Production scientifique

Mes travaux de recherche ont donné lieu à :

- 67 publications dans des journaux internationaux avec comité de lecture.
- H-index = 22, travaux cités 1750 fois.
- 79 communications dans des conférences nationales et internationales (dont 3 communications invitées dans des conférences et 8 séminaires invités).

Ma production scientifique est détaillée ci-après.

Liste des publications dans des revues internationales à comité de lecture

- P.1.** Nasr K., Favrelle-Huret F., Mincheva R., **Stoclet G.**, Bria M., Raquez J.M., Zinck P.
« The Impact of Diethyl Furan-2,5-dicarboxylate as an Aromatic Biobased Monomer toward Lipase-Catalyzed Synthesis of Semiaromatic Copolyesters ».
ACS Appl. Polym. Mater. 2022, 4, 2, 1387–1400 (2022).
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01777>
- P.2.** Candau, N, O Oguz, CE Federico, **G Stoclet**, JF Tahon, et ML Maspoch.
« Strain induced crystallization in vulcanized natural rubber containing ground tire rubber particles with reinforcement and nucleation abilities ».
POLYMER TESTING 101 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107313>.
- P.3.** Candau, N, **G Stoclet**, JF Tahon, A Demongeot, P Schouwink, E Yilgor, I Yilgor, YZ Menciloglu, et O Oguz.
« Stiff, Strong, Tough, and Highly Stretchable Hydrogels Based on Dual Stimuli-Responsive Semicrystalline Poly(urethane-urea) Copolymers ».
ACS APPLIED POLYMER MATERIALS 3, n° 11: 5683-95. (2021).
<https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00969>.
- P.4.** Candau, N, **G Stoclet**, JF Tahon, A Demongeot, E Yilgor, I Yilgor, YZ Menciloglu, et O Oguz.
« Mechanical reinforcement and memory effect of strain-induced soft segment crystals in thermoplastic polyurethane-urea elastomers ».
POLYMER 223 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123708>.
- P.5.** Deshoulles, Q, M Le Gall, C Dreanno, M Arhant, **G Stoclet**, D Priour, et PY Le Gac.
« Origin of embrittlement in Polyamide 6 induced by chemical degradations: mechanisms and governing factors ».
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY 191 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109657>.
- P.6.** Dufay, M, M Jimenez, M Casetta, F Chai, N Blanchemain, **G Stoclet**, F Cazaux, S Bellayer, et S Degoutin.
« PCL covered PP meshes plasma-grafted by sulfonated monomer for the prevention of postoperative abdominal adhesions ».
MATERIALS TODAY COMMUNICATIONS 26 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101968>.
- P.7.** Louati, M, JF Tahon, D Fournier, **G Stoclet**, S Aloise, M Takao, M Takeshita, JM Lefebvre, et S Barrau.
« In-situ SAXS/WAXS investigations of ureidopyrimidinone functionalized semi-crystalline poly(ethylene-co-butylene) supramolecular polymers ».
POLYMER 228 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123875>.
- P.8.** Louisy, E, G Fontaine, V Gaucher, F Bonnet, et **G Stoclet**.
« Comparative studies of thermal and mechanical properties of macrocyclic versus linear polylactide ».
POLYMER BULLETIN 78, n° 7: 3763-83. (2021).
<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03290-5>.
- P.9.** Meimoun, J, C Sutapin, **G Stoclet**, A Favrelle, P Roussel, M Bria, S Chirachanchai, F Bonnet, et P Zinck.
« Lactide Lactone Chain Shuttling Copolymerization Mediated by an Aminobisphenolate Supported Aluminum Complex and Al(OiPr)(3): Access to New Polylactide Based Block Copolymers ».
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 143 (50), 21206-21210 (2021).
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c09744>.

- P.10.** J. Meimoun, V. Wiatz, R. Saint-Loup, J. Parcq, a. David, **G. Stoclet**, V. Gaucher, A. Huret, F. Bonnet, P. Zinck,
« A one pot one step combined radical and ring-opening route for the dual functionalization of starch in aqueous medium ».
Carbohydrate Polymers 254, 117399 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117399>
- P.11.** Oguz, O, N Candau, A Demongeot, MK Citak, FN Cetin, **G Stoclet**, V Michaud, et YZ Menciloglu.
« Poly(lactide)/cellulose nanocrystal nanocomposites by high-shear mixing ».
POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE 61, n° 4: 1028-40. (2021).
<https://doi.org/10.1002/pen.25621>.
- P.12.** Oguz, O, N Candau, **G Stoclet**, E Simsek, CK Soz, E Yilgor, I Yilgor, et YZ Menciloglu.
« Geometric Confinement Controls Stiffness, Strength, Extensibility, and Toughness in Poly(urethane-urea) Copolymers ».
MACROMOLECULES 54, n° 10: 4704-25. (2021).
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00596>.
- P.13.** Ozen, B, N Candau, C Temiz, FC Grozema, **G Stoclet**, CJG Plummer, et H Frauenrath.
« Semiaromatic polyamides with enhanced charge carrier mobility ».
POLYMER CHEMISTRY 12, n° 47: 6914-26. (2021).
<https://doi.org/10.1039/d1py01203g>.
- P.14.** Pomes, B, P Behin, L Jordan, S Legoff, **G Stoclet**, E Richaud, et JF Nguyen.
« Influence of polymerization pressure and post-cure treatment on conversion degree and viscoelastic properties of polymer infiltrated ceramic network ».
JOURNAL OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF BIOMEDICAL MATERIALS 115 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104286>.
- P.15.** **Stoclet, G**, S Xu, V Gaucher, JF Tahon, S van Berkel, A Arias, C Rogeret, R Nourichard, et S de Vos.
« Influence of the molecular weight on mechanical behavior and associated strain-induced structural evolution of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxy- late) upon biaxial stretching ».
POLYMER 217 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123441>.
- P.16.** Surace, R, C Pagano, V Bellantone, S Gatti, L Castellani, M Vighi, **G Stoclet**, S Sechi, I Fassi, et F Baldi.
« Injection vs micro-injection molding of nano-particle filled polyamide 6: Moldability and structuring ».
POLYMER 230 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124035>.
- P.17.** Meimoun, J, A Favrelle-Huret, M Bria, N Merle, **G Stoclet**, J De Winter, R Mincheva, JM Raquez, et P Zinck. « Epimerization and chain scission of polylactides in the presence of an organic base, TBD ».
POLYMER DEGRADATION AND STABILITY 181 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109188>.
- P.18.** Nassar, SF, N Delpouve, C Sollogoub, A Guinault, **G Stoclet**, G Regnier, et S Domemek.
« Impact of Nanoconfinement on Polylactide Crystallization and Gas Barrier Properties ».
ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES 12, n° 8: 9953-65. (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b21391>.
- P.19.** Dufaye, M, S Duval, **G Stoclet**, et T Loiseau.
« Influence of pH on Ce-IV-[(AsW₉O₃₃)-W-III](9-) association for the formation of hexanuclear cerium(iv) oxo-hydroxo-clusters stabilized by trivacant polyanions ».
CRYSTENGCOMM 22, n° 2, 371-80. (2020).
<https://doi.org/10.1039/c9ce01663e>.
- P.20.** Meimoun, J, V Wiatz, R Saint-Loup, J Parcq, A David, **G Stoclet**, V Gaucher, A Favrelle-Huret, F Bonnet, et P Zinck.
« Organocatalytic sequential ring-opening polymerization of a cyclic ester and anionic polymerization of a vinyl monomer ».
CHEMICAL COMMUNICATIONS 56, n° 58: 8067-70. (2020).
<https://doi.org/10.1039/d0cc02906h>.

- P.21.** De Neef, A, C Samuel, H Amarin, **G Stoclet**, R Jimenez, P Dubois, J Soulestin, et JM Raquez.
« Beta Phase Crystallization and Ferro- and Piezoelectric Performances of Melt-Processed Poly(vinylidene difluoride) Blends with Poly(methyl methacrylate) Copolymers Containing Ionizable Moieties ».
ACS APPLIED POLYMER MATERIALS 2, n° 9: 3766-80. (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00351>.
- P.22.** Duc, C, **G Stoclet**, J Soulestin, et C Samuel.
« Poly(ethylene oxide)/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) Blends: An Efficient Route to Highly Conductive Thermoplastic Materials for Melt-State Extrusion Processing ? »
ACS APPLIED POLYMER MATERIALS 2, n° 6: 2366-79. (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00303>.
- P.23.** Xu, S, JF Tahon, I De-Waele, **G Stoclet**, et V Gaucher.
« Brittle-to-ductile transition of PLA induced by macromolecular orientation ».
EXPRESS POLYMER LETTERS 14, n° 11: 1034-47. (2020).
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.84>.
- P.24.** Dufaye, M, S Duval, **G Stoclet**, D Mara, R Van Deun, et T Loiseau.
« Synthesis and Structural Characterization of Lanthanide-Containing Polytungsto-antimonate $[(\text{Sb}(\mu_3\text{-O})(2)\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})(2))_2(\text{SbW}_{10}\text{O}_{37})(2)(\text{SbW}_8\text{O}_{31})(2))_{(22)}(-)]$ Molecules Deriving from the Decomposition of the $[\text{Sb}_8\text{W}_{36}\text{O}_{132}](24)(-)$ Macroanion ».
EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, n° 40: 3837-45. (2020).
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000613>.
- P.25.** **Stoclet, G**, A Arias, B Yeniad, et S De Vos.
« Relationships between crystalline structure and the thermal behavior of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate): An in situ simultaneous SAXS-WAXS study ».
POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE 59, n° 8: 1667-77. (2019).
<https://doi.org/10.1002/pen.25165>.
- P.26.** David, A, J Meimoun, T Delaunay, V Wiatz, R Saint-Loup, J Parcq, N Descamps, A. Favrelle, F. Bonnet, **G. Stoclet**, D. Lourdin, P. Zinck, V. Gaucher
« Structural characterization and mechanical properties of dextrin-graft-poly(butyl acrylate-co-styrene) copolymers ».
EXPRESS POLYMER LETTERS 13, n° 3: 235-47. (2019).
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.20>.
- P.27.** Sango, T, **G Stoclet**, N Joly, A Marin, AMC Yona, L Duchatel, MK Ndikontar, et JM Lefebvre.
« Water-soluble extracts from banana pseudo-stem as functional additives for polylactic acid: Thermal and mechanical investigations ».
EUROPEAN POLYMER JOURNAL 112: 466-76. (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.009>.
- P.28.** Dufaye, M, S Duval, **G Stoclet**, et T Loiseau.
« Crystal Chemistry and SAXS Studies of an Octahedral Polyoxoarsenotungstate Nanocluster Encapsulating Four Unprecedented Thorium Arsenate Fragments $(\{\text{Th}_3\text{As}_2\text{O}_n\} - n=25 \text{ or } 26)$ ».
EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, n° 42: 4500-4505. (2019).
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900732>.
- P.29.** Dufaye, M, S Duval, **G Stoclet**, X Trivelli, M Huve, A Moissette, et T Loiseau.
« Uranyl Cation Incorporation in the $[\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}](40-)$ Macrocyclic Phosphopolytungstate ».
INORGANIC CHEMISTRY 58, n° 2: 1091-99. (2019).
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02210>.
- P.30.** **Stoclet, G**, JM Lefebvre, B Yeniad, GG du Sart, et S de Vos.
« On the strain-induced structural evolution of Poly(ethylene-2,5-furanoate) upon uniaxial stretching: An in-situ SAXS-WAXS study ».
POLYMER 134: 227-41. (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.11.071>.
- P.31.** De Neef, A, C Samuel, **G Stoclet**, M Rguiti, C Courtois, P Dubois, J Soulestin, et JM Raquez.
« Processing of PVDF-based electroactive/ferroelectric films: importance of PMMA and cooling rate from the melt state on the crystallization of PVDF beta-crystals ».
SOFT MATTER 14, n° 22: 4591-4602. (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8sm00268a>.

- P.32.** Dufaye, M, S Duval, K Nursiah, **G Stoclet**, X Trivelli, et T Loiseau.
« Bottom- up synthesis of functionalized {Ce₄.SiW₉O₃₄} 2.L) 2} polyoxometalates ». *CRYSTENGCOMM* 20, n° 44: 7144-55. (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8ce01447g>.
- P.33.** Nassar, SF, S Domenek, A Guinault, **G Stoclet**, N Delpouve, et C Sollogoub.
« Structural and Dynamic Heterogeneity in the Amorphous Phase of Poly(L,L-lactide) Confined at the Nanoscale by the Coextrusion Process ». *MACROMOLECULES* 51, n° 1: 128-36. (2018).
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02188>.
- P.34.** Pilate, F, **G Stoclet**, R Mincheva, P Dubois, et JM Raquez.
« Poly(epsilon-caprolactone) and Poly(omega-pentadecalactone)-Based Networks with Two-Way Shape-Memory Effect through [2+2] Cycloaddition Reactions ». *MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS* 219, n° 4 (2018).
<https://doi.org/10.1002/macp.201700345>.
- P.35.** Dufaye, M, S Duval, B Hirsou, **G Stoclet**, et T Loiseau.
« Complexation of tetravalent uranium cations by the As₄W₄O₁₄ cryptand ». *CRYSTENGCOMM* 20, n° 37: 5500-5509. (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8ce00873f>.
- P.36.** Martin, NP, C Volkringer, N Henry, X Trivelli, **G Stoclet**, A Ikeda-Ohno, et T Loiseau. « Formation of a new type of uranium(iv) poly-oxo cluster {U-38} based on a controlled release of water via esterification reaction ». *CHEMICAL SCIENCE* 9, n° 22: 5021-32. (2018).
<https://doi.org/10.1039/c8sc00752g>.
- P.37.** Vanmarcke, A, L Leroy, **G Stoclet**, L Duchatel-Crepy, JM Lefebvre, N Joly, et V Gaucher.
« Influence of fatty chain length and starch composition on structure and properties of fully substituted fatty acid starch esters ». *CARBOHYDRATE POLYMERS* 164: 249-57. (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.013>.
- P.38.** Phuphuak, Y, F Bonnet, **G Stoclet**, M Bria, et P Zinck.
« Isoprene chain shuttling polymerisation between cis and trans regulating catalysts: straightforward access to a new material ». *CHEMICAL COMMUNICATIONS* 53, n° 38: 5330-33. (2017).
<https://doi.org/10.1039/c7cc01016h>.
- P.39.** Laquievre, A, S Barrau, D Fournier, **G Stoclet**, P Woisel, et JM Lefebvre.
« Thermally reversible crosslinked copolymers: Solution and bulk behavior ». *POLYMER* 117: 342-53. (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.042>.
- P.40. Stoclet, G.**
« Strain-induced structural evolution of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) blends ». *POLYMER* 99: 231-39. (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.019>
- P.41.** Frihi, D, A Layachi, S Gherib, **G Stoclet**, K Masenelli-Varlot, H Satha, et R Seguela.
« Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate ». *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY* 130: 70-77. (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.05.007>.
- P.42.** Ouchiar, S, **G Stoclet**, C Cabaret, et V Gloaguen.
« Influence of the Filler Nature on the Crystalline Structure of Polylactide-Based Nanocomposites: New Insights into the Nucleating Effect ». *MACROMOLECULES* 49, n° 7: 2782-90. (2016).
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02746>.
- P.43.** Puglia, D, E Fortunati, DA D'Amico, V Miri, **G Stoclet**, LB Manfredi, VP Cyras, et JM Kenny.
« Influence of Processing Conditions on Morphological, Thermal and Degradative Behavior of Nanocomposites Based on Plasticized Poly(3-hydroxybutyrate) and Organo-Modified Clay ». *JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT* 24, n° 1 (2016).
<https://doi.org/10.1007/s10924-015-0744-5>.

- P.44.** Ouchiar, S, **G Stoclet**, C Cabaret, A Addad, et V Gloaguen.
« Effect of biaxial stretching on thermomechanical properties of polylactide based nanocomposites ». *POLYMER* 99: 358-67. (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.020>.
- P.45.** Defebvin, J, S Barrau, **G Stoclet**, C Rochas, et JM Lefebvre.
« In situ SAXS/WAXS investigation of the structural evolution of poly(vinylidene fluoride) upon uniaxial stretching ». *POLYMER* 84: 148-57. (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.041>.
- P.46.** Ouchiar, S, **G Stoclet**, C Cabaret, E Georges, A Smith, C Martias, A Addad, et V Gloaguen.
« Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites ». *APPLIED CLAY SCIENCE* 116: 231-40. (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.020>.
- P.47.** Pirez, C, **G Stoclet**, T Lebarbe, S Desset, F Dumeignil, et B Katryniok.
« Synthesis and application of fatty acid derived templates for the preparation of mesostructured silica material ». *RSC ADVANCES* 5, n° 100: 82488-91. (2015).
<https://doi.org/10.1039/c5ra19495d>.
- P.48.** Zaki, A, J Xu, **G Stoclet**, S Casale, JP Dacquin, et P Granger.
« Tunable hierarchical porous silica materials using hydrothermal sedimentation-aggregation technique ». *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS* 208: 140-51. (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.041>.
- P.49.** Phan, AC, P Behin, **G Stoclet**, ND Ruse, JF Nguyen, et M Sadoun.
« Optimum pressure for the high-pressure polymerization of urethane dimethacrylate ». *DENTAL MATERIALS* 31, n° 4: 406-12. (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.010>.
- P.50.** **Stoclet, G**, GG du Sart, B Yeniad, S de Vos, et JM Lefebvre.
« Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2,5-furanoate) ». *POLYMER* 72: 165-76. (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.014>.
- P.51.** Valente, A, **G Stoclet**, F Bonnet, A Mortreux, M Visseaux, et P Zinck.
« Isoprene- Styrene Chain Shuttling Copolymerization Mediated by a Lanthanide Half- Sandwich Complex and a Lanthanidocene: Straightforward Access to a New Type of Thermoplastic Elastomers ». *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* 53, n° 18: 4638-41. (2014).
<https://doi.org/10.1002/anie.201311057>.
- P.52.** Delpouve, N, L Delbreilh, **G Stoclet**, A Saiter, et E Dargent.
« Structural Dependence of the Molecular Mobility in the Amorphous Fractions of Polylactide ». *MACROMOLECULES* 47, n° 15: 5186-97. (2014).
<https://doi.org/10.1021/ma500839p>.
- P.53.** **Stoclet, G**, JM Lefebvre, R Seguela, et C Vanmansart.
« In-situ SAXS study of the plastic deformation behavior of polylactide upon cold-drawing ». *POLYMER* 55, n° 7: 1817-28. (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.010>.
- P.54.** **Stoclet, G**, M Sclavons, B Lecouvet, J Devaux, P Van Velthem, A Boborodea, S Bourbigot, et N Sallem-Idrissi.
« Elaboration of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites by means of water assisted extrusion: structure, mechanical properties and fire performance ». *RSC ADVANCES* 4, n° 101: 57553-63. (2014).
<https://doi.org/10.1039/c4ra06845a>.
- P.55.** Bouaksa, F, CO Rodas, F Zairi, **G Stoclet**, M Nait-Abdelaziz, JM Gloaguen, T Tamine, et JM Lefebvre.
« Molecular chain orientation in polycarbonate during equal channel angular extrusion: Experiments and simulations ». *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE* 85: 244-52. (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.12.028>.

- P.56.** Behin, P, **G Stoclet**, ND Ruse, et M Sadoun.
« Dynamic mechanical analysis of high pressure polymerized urethane dimethacrylate ». *DENTAL MATERIALS* 30, n° 7: 728-34. (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.04.002>.
- P.57.** **Stoclet, G**, M Sclavons, et J Devaux.
« Relations between structure and property of polyamide 11 nanocomposites based on raw clays elaborated by water-assisted extrusion ». *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE* 127, n° 6: 4809-24. (2013).
<https://doi.org/10.1002/app.38053>
- P.58.** Thouzeau, C, C Henneuse, M Sclavons, J Devaux, J Soulestin, et **G Stoclet**.
« Emission of volatile organic compounds during processing and use of organoclay-based nanocomposites ». *POLYMER DEGRADATION AND STABILITY* 98, n° 2: 557-65. (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.019>.
- P.59.** **Stoclet, G**, R Seguela, C Vanmansart, C Rochas, et JM Lefebvre.
« WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing ». *POLYMER* 53, n° 2: 519-28. (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.063>.
- P.60.** Delpouve, N, **G Stoclet**, A Saiter, E Dargent, et S Marais.
« Water Barrier Properties in Biaxially Drawn Poly(lactic acid) Films ». *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* 116, n° 15: 4615-25. (2012).
<https://doi.org/10.1021/jp211670g>.
- P.61.** **Stoclet, G**, R Seguela, JM Lefebvre, S Li, et M Vert.
« Thermal and Strain-Induced Chain Ordering in Lactic Acid Stereocopolymers: Influence of the Composition in Stereomers ». *MACROMOLECULES* 44, n° 12: 4961-69. (2011).
<https://doi.org/10.1021/ma200469t>
- P.62.** Barrau, S, C Vanmansart, M Moreau, A Addad, **G Stoclet**, JM Lefebvre, et R Seguela.
« Crystallization Behavior of Carbon Nanotube-Polylactide Nanocomposites ». *MACROMOLECULES* 44, n° 16: 6496-6502. (2011).
<https://doi.org/10.1021/ma200842n>.
- P.63.** **Stoclet, G**, R Seguela, et JM Lefebvre.
« Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11 ». *POLYMER* 52, n° 6: 1417-25. (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.002>.
- P.64.** **Stoclet, G**, R Seguela, JM Lefebvre, et C Rochas.
« New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(D,L-lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability ». *MACROMOLECULES* 43, n° 17: 7228-37. (2010).
<https://doi.org/10.1021/ma101430c>.
- P.65.** **Stoclet, G**, R Seguela, JM Lefebvre, S Elkoun, et C Vanmansart.
« Strain-Induced Molecular Ordering in Polylactide upon Uniaxial Stretching ». *MACROMOLECULES* 43, n° 3: 1488-98. (2010).
<https://doi.org/10.1021/ma9024366>.
- P.66.** Frederix, C, JM Lefebvre, C Rochas, R Seguela, et **G Stoclet**.
« Binary blends of linear ethylene copolymers over a wide crystallinity range: Rheology, crystallization, melting and structure properties ». *POLYMER* 51, n° 13: 2903-17. (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.045>.
- P.67.** **Stoclet, G**, S Elkoun, V Miri, R Seguela, et JM Lefebvre.
« Crystallization and mechanical properties of poly(D, L)lactide-based blown films ». *INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING* 22, n° 5: 385-88. (2007).
<https://doi.org/10.3139/217.2066>.

Liste des conférences invitées

- I.1. G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, C. Rochas (Conférence Plénière)
"In situ WAXS and ex situ DSC characterization of the strain-induced structural evolution of poly(D,L-lactide) under tensile drawing".
4th Conference on Polymer Behavior - IUPAC; 20-23 Septembre 2010, Lodz (Poland).
- I.2. G. Fontaine, E. Louisy, C. Hu, F. Stoffelbach, S. Bourbigot, V. Gaucher, G. Stoclet, F. Bonnet,
"Synthesis of cyclic or linear polymer using the same catalyst: a case study of the polylactide"
Conférence, Milan, Polymer Days 2018, Milan, Italie, Fév 2018.
- I.3. A. Arias, B. Yeniad, S. de Vos, S. Roest, G. Stoclet
"Performance of Oriented Polyethylene Furanoate (O-PEF)"
15th International Symposium on Bioplastics, Biocomposites and Biorefining, Guelph, Canada, Juillet 2018.

Liste des séminaires invités

- S.1. Dutch Polymer Institute, Netherlands, 3 juillet 2009
"Structure-property relationships of a polymer from renewable resources: the Poly(lactic-acid)".
- S.2. Université Catholique de Louvain, Belgium, 16 septembre 2010
"Relations structure-propriétés thermomécaniques d'un polymère issu de ressources renouvelables : Le Poly(acide lactique)".
- S.3. Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, 1 Avril 2010
"Étude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables: Le Poly(acide lactique)".
- S.4. Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles, Limoges, 17 Octobre 2012
"Relations élaboration-structure-propriétés thermomécaniques de polymères bio-sourcés".
- S.5. Purac Biochem, Gorinchem, Netherlands, 1th July 2013
"Structure & thermomechanical properties of PLA".
- S.6. Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), Limoges, 6 décembre 2016
"Diffraction et diffusion des rayons X appliquées aux polymères : potentialités et limites".
- S.7. The Materials Science and Technology Laboratory (MaSTLab), Brescia, Italie, 5 novembre 2019
"On the structure-property relationships of polymers".
- S.8. Institute of Polymers, Composites and Biomaterials (IPCB), Naples, Italie, 3 décembre 2019.
"On the structure-property relationships of polymers".

Communications orales dans des conférences nationales et internationales

- O.1.** G. Stoclet, S. Elkoun, V. Miri, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Crystallization, uniaxial and biaxial stretchability of poly-DL-Lactide based on blown film".
Bioplastics 2006, Montreal 25-27 Mars 2006.
- O.2.** G. Stoclet, S. Elkoun, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Structure-mechanical properties relationships of poly(lactic acid)-based blown films".
GCI 2007, A greener Chemistry for industry, Villeneuve d'ascq 2-5 Octobre 2007.
- O.3.** G. Stoclet, S. Elkoun, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Comportement en étirage uniaxial et biaxial de films soufflés d'acide polylactique".
DEPOS 21, Déformation des Polymères Solides, Villeneuve d'ascq 10-12 Octobre 2007.
- O.4.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Structural evolution under uni-axial drawing of poly(D,L lactide) films".
APS 2009, American Physical Society March Meeting 2009, Pittsburgh, 16-20 Mars 2009.
- O.5.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Influence of the crystal content on the drawing behaviour of PLA".
Polychar 17, Polymer characterization 17th congress, Rouen, 20-24 Avril 2009.
- O.6.** Delpouve N., Stoclet G., Saiter A., Dargent E.,
"Influence of different crystallization processes on microstructure and cooperativity in polylactic acid films."
POLYCHAR17, Rouen, 20-24 Avril 2009.
- O.7.** Gloaguen J.M., J.M. Lefebvre, V. Miri, F. Peurton, R. Séguéla, G. Stoclet, J. Devaux, M. Sclavons
"Spatial organization and mechanical behavior of polymer clay nanocomposites"
POLYCHAR17, Rouen, 20-24 Avril 2009.
- O.8.** N. Delpouve, G. Stoclet, A. Saiter, S. Marais, E. Dargent,
"Influence of drawing on Poly (Lactic-acid) barrier properties"
8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal, 23-27 Aout 2009.
- O.9.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Etude des arrangements locaux dans la phase amorphe de Poly(acide lactiques) de différentes puretés optiques".
Journée Jeunes Polyméristes du Nord, Villeneuve d'Ascq, 2 Décembre 2009.
- O.10.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, C. Rochas,
"In situ WAXS and DSC characterization of the strain-induced structural evolution of polylactide"
International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Madrid, 28 – 30 April 2010.
- O.11.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, C. Rochas,
"Caractérisation par WAXS in situ et DSC de l'évolution structurale d'un poly(D,L-lactide) induite par étirage".
Colloque DEPOS23, 29Sept-01Oct 2010, Lorient
- O.12.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, C. Rochas,
"Caractérisation par WAXS in situ et DSC ex situ de l'évolution structurale d'un poly(D,L-lactide) induite par étirage".
MATERIAUX 2010, 18-22 Octobre Nantes
- O.13.** G. Stoclet, J.-M. Lefebvre, R. Seguela,
"In situ WAXS Characterization of the Strain-Induced Structural Evolution of Poly(D,L-Lactide) based nanocomposites".
Material Research Society Fall Meeting 2010, 28 Novembre – 4 December, Boston (USA)
- O.14.** G. Stoclet, R. Séguéla, J. M. Lefebvre, C. Rochas,
"In situ WAXS and DSC characterization of the strain-induced structural evolution of polylactides"
ECNP, Madrid, Espagne, Avril 2010

- O.15.** S. Domenek, V. Ducruet, C. Courgneau, N. Delpouve, A. Saiter, G. Stoclet, V. Miri, N. Tenn, N. Follain, S. Marais, A. Guinault, E. Dargent,
"Structure/function relationship between poly(lactide) microstructure and barrier properties"
BIOPOL-2011, Strasbourg, France, Août 2011
- O.16.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.M. Lefebvre, C. Rochas,
"In-situ WAXS characterization of the strain-induced structural evolution of amorphous and semi-crystalline poly(D,L lactide) in relation to mechanical behavior"
DYFP 2012 1-5 April 2012, Kerkrade (Netherlands).
- O.17.** N. Delpouve, A. Saiter, G. Stoclet, S. Marais, E. Dargent,
"Drawing Effects on Poly(lactic acid) on water barrier properties"
European Polymer Congress (EPF 2013), 16 – 21 June 2013, Pisa (Italy)
- O.18.** A. Zaki, G. Stoclet, S. Casale, J.P. Dacquain, P. Granger
"Fine tuning of hierarchically porous silicas from dual colloidal crystal/block copolymer approach: application to nitrate removal from water."
GDRI CTEP-ER, 2013, Wierzba, Poland
- O.19.** S. Ouchiar, G. Stoclet, C. Cabaret, J.M. Lefebvre, J.M. Gloaguen, V. Gloaguen
"Relations structure-propriétés de composites à base de Poly(acide lactique) et taux de charges minérales élevés"
Colloque DEPOS25, 26-28 Mars 2014, Ghiens
- O.20.** G. Stoclet, R. Séguéla, G. G. Du Sart.
"Evolution structurale induite par déformation uniaxiale de mélanges d'énantiomères de Poly(acide lactique)"
Colloque DEPOS25, 26-28 Mars 2014, Ghiens
- O.21.** J. Defebvin, S. Barrau, G. Stoclet, J.M. Lefebvre
"Étude structurale sous traction uniaxiale de composites à matrice poly(fluorure de vinylidène) en vue d'applications piézoélectriques"
Colloque DEPOS25, 26-28 Mars 2014, Ghiens
- O.22.** S. Ouchiar, G. Stoclet, C. Cabaret, V. Gloaguen, J.M. Lefebvre
"Positive effect of biaxial stretching on the mechanical behavior of PLA-Talc nanocomposites"
APS 2015, American Physical Society March Meeting 2015, San Antonio, 2-6 Mars 2015.
- O.23.** J. Defebvin, S. Barrau, G. Stoclet, J.M. Lefebvre
"On the strain-induced structural evolution upon uniaxial stretching of Poly(Vinylidene Fluoride): influence of secondary crystals and crystalline relaxation"
APS 2015, American Physical Society March Meeting 2015, San Antonio, 2-6 Mars 2015.
- O.24.** J.M. Lefebvre, V. Miri, G. Stoclet, J. Pépin, R. Séguéla
"In-situ SAXS/WAXS investigations on deformation induced structural evolutions in amorphous and semi-crystalline polymers".
POLYCHAR23, Lincoln Nebraska, 11-15 Mai 2015.
- O.25.** A. Guinault, S. Fernandes Nassar, C. Sollogoub, N. Delpouve, S. Domenek, G. Stoclet.
"Confinement of PLLA by layer Multiplying co-extrusion: Effect on microstructure and on gas barrier properties".
23rd annual meeting of the Bio-Environmental Polymer Society (BEPS), 12-15 October 2015, Karlsruhe, Germany.
- O.26.** G. Stoclet, S. Ouchiar, J. Defebvin, J.M. Lefebvre
"Étude de la plasticité des polymères par diffusion des rayons X aux petits angles".
11ème colloque Rayons X et Matière, 1-4 Décembre 2015, Grenoble, France
- O.27.** J. Meimoun, A. David, T. Delaunay, V. Wiatz, R. Saint-Loup, J. Parcq, N. Descamps, A. Favrelle, F. Bonnet, G. Stoclet, D. Lourdin, V. Gaucher, P. Zinck.
"Starch-graft-poly(butyl acrylate-co-styrene) based thermoplastic resins: synthesis and characterization"
3rd International Conference on Bio-based Polymers and Composites, August 28 – September 1, 2016 Szeged, Hungary

- O.28.** G. Stoclet, V. Gaucher,
"Relation entre Elaboration-Structure-Propriétés mécaniques de matériaux d'origine agro-sourcée"
Journée Recherche Polytech'Lille Matériaux biosourcés, biocomposites, Villeneuve d'Ascq, France, Mar 2016
- O.29.** E. Louisy, C. Hu, F. Stoffelbach, G. Fontaine, S. Bourbigot, V. Gaucher, G. Stoclet, F. Bonnet,
"Cyclic vs linear polylactide : straightforward access using a single catalyst and studies of their resulting properties"
GECOM-CONCOORD, Forges les Eaux, France, Mai 2017
- O.30.** S. Nassar, A. Guinault, C. Sollogoub, N. Delpouve, G. Stoclet, S. Domenek,
"Macromolecular mobility of confined PLA layers"
BIOPOL 2017, Mons, Belgique, Sep 2017
- O.31.** A. Vanmarcke, G. Stoclet, S. Duquesne, V. Gaucher, S. Marcille,
"Relations between structure, morphology and thermomechanical properties of starch based materials"
Eurofillers Polymer blends, Hersonnisos, Héraklion, Crète, Grèce, Avr 2017
- O.32.** P. Zinck, A. Valente, Y. Phuphuak, G. Stoclet, F. Bonnet,
"Elastomères thermoplastiques de seconde generation"
Workshop projet Interreg Elasto-Plast, Villeneuve d'Ascq, France, Jan 2017
- O.33.** A. Vanmarcke, G. Stoclet, M. Collinet, S. Marcille, S. Duquesne, V. Gaucher,
"Starch based nanocomposites: structure-mechanical property relationships"
BIOPOL 2017, Mons, Belgique, Sep 2017
- O.34.** E. Louisy, C. Hu, F. Stoffelbach, G. Fontaine, S. Bourbigot, V. Gaucher, G. Stoclet, F. Bonnet,
"Comparative study between cyclic and linear polylactide : From synthesis to properties"
45ème Journées d'Etude des Polymères (JEPO 45), Gravelines, France, Oct 2017
- O.35.** A. Vanmarcke, G. Stoclet, S. Duquesne, V. Gaucher, S. Marcille,
"Relations entre morphologie, structure et propriétés mécaniques de matériaux bio-sourcés"
DEPOS27, Dourdan, France, Mar 2017
- O.36.** Y. Phuphuak, F. Bonnet, G. Stoclet, M. Bria, P. Zinck,
"Design of multiblock polymers by chain shuttling polymerization"
APME 2017, Gent, Belgique, Mai 2017
- O.37.** S. Xu, G. Stoclet, J.F. Tahon, I. De Waele, V. Gaucher,
"Influence of macromolecular orientation on mechanical behavior of glassy polymers"
DEPOS28, La Bresse, France, Sep 2018
- O.38.** M. Dufaye, S. Duval, G. Stoclet, T. Loiseau,
"Complexation of uranium(IV, VI) cations by polyoxometalate cryptants"
XV^{èmes} Journées Nationales de Radiochimie et de Chimie du Nucléaire, Strasbourg, France, Mai 2018
- O.39.** M. Dufaye, S. Duval, G. Stoclet, T. Loiseau,
"Complexation of uranium(IV, VI) cations by polyoxometalate cryptants"
Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs (JNOEJC 2018), Villeneuve d'Ascq, France, Juin 2018
- O.40.** E. Louisy, C. Hu, F. Stoffelbach, G. Fontaine, S. Bourbigot, V. Gaucher, G. Stoclet, F. Bonnet,
"Cyclic vs linear polylactide : straightforward access using a single catalyst and studies of their resulting properties"
Bordeaux Polymer Conference, BPC 2018, Bordeaux, France, Mai 2018
- O.41.** S. Xu, G. Stoclet, J.-F. Tahon, I. De Waele, V. Gaucher,
"Biaxial stretching of PLA: brittle-to- ductile transition induced by molecular orientation"
Plasticité, Villeneuve d'Ascq, France, Avr 2018
- O.42.** J. Meimoun, Y. Bernhard, L. Pelinski, T. Bousquet, S. Pellegrini, V. Gaucher, G. Stoclet, A. Huret, P. Gerbaux, J.M. Raquez, P. Zinck
"Enzyme-catalyzed polycondensation of diol-diamide monomers from microalgae : access to new poly(ester-co-amide)s"
IUPAC 2019, Paris, France, Juil 2019

- O.43.** J. Meimoun, Y. Bernhard, L. Pelinski, T. Bousquet, S. Pellegrini, V. Gaucher, G. Stoclet, A. Huret, P. Gerbaux, J.M. Raquez, P. Zinck,
“Synthesis and enzymatic polycondensation of new diol -diamide monomers from microalgae”
International Symposium on Green Chemistry (ISGC), La Rochelle, France, Mai 2019
- O.44.** Y. Bernhard, J. Meimoun, K. Nasr, T. Bousquet, L. Pelinski, S. Pellegrini, A. Huret, G. Stoclet, F. Cazaux, V. Gaucher, T. CHENAL, P. Gerbaux, J. De Winter, J. Raquez, P. Zinck,
“New specialty polyesters from levulinic acid”
Final Workshop of the ALPO Interreg project, Online, Belgique, Mai 2021
- O.45.** R. Mundil, F. Kayser, A. Huret, G. Stoclet, P. Zinck,
“New biobased thermoplastic elastomers”
Final workshop of the Interreg ELASTOPLAST project, Online, France, Mar 2021
- O.46.** B. Campos, G. Fontaine, S. Bourbigot, G. Stoclet, F. Bonnet,
“Composites à matrices biodégradables par procédé RTM (Resin Transfer Molding) “
GFP National (50 ans, Lyon, webconference), Lyon, France, Nov 2021
- O.47.** V. Gaucher, S. Xu, G. Stoclet, J. F. Tahon
Origine de la transition fragile/ductile du Polylactide induite par l’orientation macromoléculaire,
DEPOS30, La Napoule, France septembre 2021.
- O.48.** Xu S., Stoclet G., Tahon J.F., Dewaelle I., Gaucher V.
Etude de la transition Fragile/Ductile du Polylactide induite par orientation macromoléculaire,
49ème congrès annuel du GFP, Lyon, France, Novembre 2021.

Communications par affiches dans des conférences nationales et internationales

- A.1.** G. Stoclet, S. Elkoun, V. Miri, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Cristallisation, étirage et biétirage de l'acide polylactique".
DEPOS 20, Déformation des Polymères Solides, Strasbourg 8-10 Mars 2006.
- A.2.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Comportement mécanique et évolution structural du Poly(acide lactique) en relation avec la déformation plastique".
GFP 2009, Colloque Groupe Français des Polymères, Lyon, 25-27 Novembre 2008.
- A.3.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre, C. Rochas, J.M. Chenal,
"Etude in-situ par diffraction et diffusion des rayons X de l'évolution structurale en traction uni-axiale de l'acide polylactique".
Colloque analyse des polymères par rayonnement, Nancy 5-6 Février 2009.
- A.4.** G. Stoclet, R. Séguéla, J.-M. Lefebvre,
"Comportement mécanique et évolution structural du Poly(acide lactique) en relation avec la déformation plastique".
DEPOS 22, Déformation des Polymères Solides, La Colle sur Loup 18-20 Mars 2009.
- A.5.** N. Delpouve, G. Stoclet, A. Saiter, S. Marais, E. Dargent
"Effect of different drawing processes on poly(lactic acid) water barrier properties"
8th World Congress of Chemical Engineering, Montreal, 23-27 Aout 2009.
- A.6.** J.M. Gloaguen, J.M. Lefebvre, F. Peurton, R. Séguéla, G. Stoclet, J. Devaux, M. Sclavons,
"Structural organization and Mechanical Behavior of PLA Nanocomposites with untreated Clay"
International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Madrid, 28 – 30 April 2010.
- A.7.** V. Miri , W. Trabelsi, G. Stoclet, R. Seguela, J-M Lefebvre,
" Phénomène d'oscillations de contrainte pendant la propagation de la striction dans le polyamide 6"
DEPOS 23, Déformation des Polymères Solides, Lorient, 29/09 – 01/10 2010.
- A.8.** G. Stoclet, R. Seguela, J.-M. Lefebvre, C. Rochas,
" Structure et propriétés mécaniques de polymères à base de cellulose et d'acides gras"
Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.
- A.9.** S. Domenek, V. Ducruet, C. Courgneau, N. Delpouve, A. Saiter, G. Stoclet, V. Miri, N. Tenn, N. Follain, S. Marais, A. Guinault, E. Dargent,
"Structure/function relationship between poly(lactide) microstructure and barrier properties"
3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL-2011), Strasbourg, 29-31 August 2011.
- A.10.** S. Ouchiar, G. Stoclet, C. Cabaret, J. M. Gloaguen, V. Gloaguen,
"Relations structure-propriétés de nouveaux nanocomposites à matrices polymères issus de ressources renouvelables".
GFP-BPG 2013, Roubaix, France, Novembre 2013
- A.11.** D'Amico D., Stoclet G., Miri V., Fasce L., Manfredi L., Cyras V.,
"Exploración del comportamiento mecánico de nanocompuestos de polihidroxibutirato mediante nanoindentación instrumentada"
Simposio Argentino de Polímeros, 28-30 de Agosto 2013, Buenos Aires (Argentina)
- A.12.** S. Ouchiar, G. Stoclet, V. Miri, C. Cabaret, V. Gloaguen, J. M. Lefebvre,
"Biaxial Stretching of PLA-Talc nanocomposites: A new way for improving mechanical properties"
16th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Kerkrade, Pays-Bas, Avril 2015

- A.13.** H. Bouckenooghe, G. Stoclet, P. Behin,
“Application of the essential work of fracture concept for fracture toughness analysis of several luting agents under simulated oral conditions“
Congrès de la société Francophone des Biomatériaux Dentaires Paris, 9 et 10 Juillet 2015
- A.14.** A. Marin, S. Fernandes-Nassar, E. Fabre, G. Stoclet, A. Guinault, C. Sollogoub, V. Gaucher
“Comportement en bi-étirage de films multi-nanocouches à base de polyacide lactique et de polystyrène“
DEPOS 25, Déformation des Polymères Solides, Brest, 2015.
- A.15.** J. Meimoun, A. David, T. Delaunay, V. Wiatz, R. Saint-Loup, J. Parcq, N. Descamps, A. Favrelle, F. Bonnet, G. Stoclet, D. Lourdin, V. Gaucher, P. Zinck.
“Starch-graft-poly(butyl acrylate-co-styrene) based thermoplastic resins: influence of starch molecular weight on synthesis and characterization“
3rd International Conference on Bio-based Polymers and Composites, August 28 – September 1, Szeged, Hungary 2016.
- A.16.** M. Dubaa, L. Guo, G. Stoclet, V. Gaucher, D. Fournier, L. Haspeslagh, P. Woisel,
“Synthèse et étude des propriétés de polyuréthanes à base de polybutadiène hydroxytéléchélique“
GFP 2016, Marseille, France, Nov 2016
- A.17.** A. Vanmarcke, G. Stoclet, S. Duquesne, V. Gaucher, S. Marcille,
“Relations between structure, morphology and thermomechanical properties of starch based materials“
Eurofillers Polymer blends, Hersonnisos, Héraklion, Crète, Grèce, Avril 2017
- A.18.** L. Leroy, A. Vanmarcke, L. Duchatel-Crepy, G. Stoclet, J.M. Lefebvre, N. Joly, V. Gaucher,
“Structure et propriétés thermomécaniques d'amidons et de leurs dérivés“
DEPOS27, Dourdan, France, Mar 2017
- A.19.** P. Zinck, A. Valente, Y. Phuphuak, G. Stoclet, F. Bonnet,
“Elastomères thermoplastiques de seconde generation“
Workshop projet Interreg Elasto-Plast, Villeneuve d'Ascq, France, Janvier 2017
- A.20.** G. Stoclet, S. Ouchiar, V. Gloaguen,
“Etude SAXS-WAXS de l'influence du type de nanocharge sur la structure cristalline de nanocomposites à matrice PLA“
RX et Matière, Lille, France, Nov 2017
- A.21.** A. Vanmarcke, L. Leroy, G. Stoclet, L. Duchatel-Crepy, D. Depraetere, J.M. Lefebvre, N. Joly, V. Gaucher,
“Structure and properties of fully substituted fatty acid polysaccharide esters: cellulose vs starch“
BIOPOL 2017, Mons, France, Sep 2017
- A.22.** A. David, G. Stoclet, N. Descamps, T. Delaunay, A. Vanmarcke, N. Joly, D. Lourdin, V. Gaucher,
“Effect of side chain length on structure thermal and mechanical behaviors of starch triesters“
AMPE 2017, Gent, Belgique, Mai 2017
- A.23.** V. Gaucher, A. David, G. Stoclet, N. Descamps, T. Delaunay, D. Lourdin,
“Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la structure et le comportement thermo-mécanique de triesters d'amidons“
GFP 2017, Paris, France, Nov 2017
- A.24.** A. David, G. Stoclet, N. Descamps, T. Delaunay, A. Vanmarcke, N. Joly, D. Lourdin, V. Gaucher,
“Effect of side chain length on structure thermal and mechanical behaviors of starch triesters“
EPF 2017, Lyon, France, Juil 2017

- A.25.** A. De Neef, C. Samuel, G. Stoclet, C. Courtois, P. Dubois, J. Soulestin, J.-M. Raquez,
“Design of electroactive PVDF/PMMA blends by extrusion casting”
BIOPOL 2017, Mons, Belgique, Sep 2017
- A.26.** S. Barrau, J. Defebvin, G. Stoclet, J.-F. Tahon, A. Hamieh, C. Rochas, J.-M. Lefebvre,
“Etude in situ en SAXS/WAXS de l'évolution structurale du PVDF sous étirage : influence de la
relaxation cristalline”
RX et Matière, Lille, France, Nov 2017
- A.27.** A. David, J. Meimoun, V. Wiatz, R. Saint-Loup, J. Parcq, N. Descamps, A. Favrelle, F. Bonnet, T.
Delaunay, G. Stoclet, D. Lourdin, P. Zinck, V. Gaucher,
“Caractérisations structurale et thermomécanique de dérivés d'amidon”
DEPOS28, La Bresse, France, Sep 2018
- A.28.** M. Dufay, S. Willai, F. Cazaux, F. Chai, N. Blanchemain, S. Bellayer, M. Casetta, G. Stoclet, L.
Janus, M. Jimenez,
“PP meshes covered with PCL nanofibers functionalized by cold plasma for biomedical application”
ESB 2018, Maastricht, Pays-Bas, Sep 2018
- A.29.** M. Dufaye, S. Duval, N. Henry, B. Hirsou, G. Stoclet, T. Loiseau
“Complexation de l'uranium par un cryptant de type polyoxométallate”
XIIIe Colloque Rayons X et Matière, Nancy, France, Nov 2019
- A.30.** S. Xu, J.-F. Tahon, I. De Waele, G. Stoclet, V. Gaucher,
“On the Brittle to Ductile transition of PLA : influence of macromolecular orientation”
GFP 2019, Mulhouse, France, Nov 2019
- A.31.** R. Mundil, A. Huret, G. Stoclet, P. Zinck,
“Organocatalytic synthesis of novel blockcopolymers”
51th Symposium of Catalysis, Prague, République tchèque, Nov 2019

Chapitre 2 :
Mémoire de recherche

II) Chapitre 2 : Mémoire de recherche

II.1) Préambule :

La rédaction de cette partie « mémoire de recherche » a été, pour moi, une vraie opportunité de faire un point sur ma carrière, les activités de recherche menées jusqu'ici, comment ont-elles été gérées, qu'est ce qui a été mal fait, quels sont les apports majeurs... En effet, au-delà d'un bilan numérique et scientifique cet exercice est également l'opportunité de faire une introspection sur soi-même, son parcours, son évolution et réfléchir à la direction vers laquelle on souhaiterait aller et comment on souhaite y aller. C'est aussi l'occasion de se poser, regarder en arrière, et réaliser que ces toutes ces années ont été riches avec des sujets à traiter aussi divers que variés. La rédaction de ce manuscrit c'est également l'occasion de se demander et réaliser ce que l'on a pu apporter à la communauté scientifique, mais aussi de se projeter et de réfléchir à comment faire mieux aller plus loin. Ça a été aussi l'occasion pour moi de me rendre compte, au fil des années, que travailler dans le domaine de la caractérisation et de la détermination des relations structure propriétés des matériaux polymères n'est pas un domaine d'exercice aussi facile qu'il n'y paraît. D'un côté, nous sommes un maillon essentiel de la « chaîne de valeur » : en effet, sans caractériser, difficile d'appréhender le potentiel et les propriétés d'un matériau et, sans comprendre, difficile de l'améliorer. Ainsi, avoir des compétences en caractérisation structurale (entre autres) m'a amené à beaucoup (trop ?) me diversifier, mais aussi, et c'est un point positif, développer de nombreuses collaborations très enrichissantes tant du point de vue scientifique, qu'humain. Ces collaborations sont vraiment un aspect fort de ce métier et quelque chose qui me plaît beaucoup et que je souhaite continuer à développer. Je suis également intimement convaincu que la collaboration et la multidisciplinarité sont des forces et je suis toujours heureux d'apporter ma pierre à l'édifice. Comme le dit le proverbe : « seul on va plus vite, ensemble on va plus loin ». Collaborer, c'est aussi l'occasion d'acquérir de nouvelles connaissances et de nouvelles compétences mais également, de fait, d'accepter de ne pas être un expert dans tous les sujets.

Néanmoins, de manière subjective, le revers de la médaille du fait de travailler dans le domaine de la caractérisation structurale et la détermination des relations structure-propriétés est que nous sommes également souvent en aval du développement et de l'innovation. Ainsi il est parfois difficile d'être identifié sur des thématiques dites « porteuses et d'intérêt » au sens des appels à projets. En effet, difficile d'avoir la légitimité de porter un projet quand ce n'est pas vous qui vous occupez de la synthèse du matériau, de son élaboration... Et je trouve qu'il est également compliqué de montrer l'intérêt d'un projet qui traite d'aspects de « physique des polymères » et de compréhension lorsque les critères d'évaluation portent sur des TRL, des applications et le nombre d'emplois créés... Enfin, de manière plus anecdotique, diversifier ses activités c'est aussi se retrouver devant une difficulté de taille lors de la rédaction de son HDR : comment résumer ses travaux, lesquels présenter, ne rien oublier...

Au final le temps passe et les responsabilités, les activités de recherche intenses, l'encadrement, l'enseignement font qu'une bonne dizaine d'années se sont écoulées et de nombreux travaux ont été réalisés avant que ce manuscrit ne voit le jour (ou plutôt ne sorte de l'imprimante car sa rédaction a été initiée il y a quelques années déjà...). Je m'attacherai donc

dans ce chapitre à résumer du mieux possible les travaux de recherche que j'ai pu mener jusqu'ici en essayant de rester le plus synthétique possible tout en montrant quel a été l'apport de mes recherches et quelle a été la démarche scientifique adoptée. En particulier, je m'intéresserai dans ce manuscrit à montrer quel a été mon apport sur la compréhension des relations entre structure et propriétés des matériaux polymères, via le recours à la diffraction et diffusion des rayons X qui sont des techniques de caractérisation très puissantes. J'ai choisi ce thème, et plus particulièrement ces outils de caractérisation, comme « fil conducteur » de mon manuscrit car d'une part le développement de ces techniques au sein du laboratoire a été « mon originalité » et mon apport au niveau des compétences de l'équipe, et, d'autre part car ces techniques me passionnent tant d'un point de vue technique que scientifique, et c'est en partie grâce à elle qu'aujourd'hui encore je prends un plaisir quotidien dans mon métier.

Ces travaux de recherche seront présentés en deux parties. La première traitera des résultats obtenus sur la thématique « *détermination et compréhension de l'évolution structurale des polymères (amorphes et semi-cristallins) induite par déformation* ». Cette thématique est « historique » de l'équipe, j'ai travaillé sur ce sujet pendant ma thèse et est poursuivi après mon recrutement. J'essaierai de montrer dans cette partie du chapitre, ce qu'ont apporté l'utilisation du rayonnement synchrotron et la réalisation d'expériences in situ sur le suivi de l'évolution structurale à la compréhension des phénomènes mis en jeu. La seconde partie sera quant à elle plus large en termes de questions adressées, mais il y sera, là encore, question de montrer l'apport des techniques de diffraction et diffusion des rayons X au niveau de l'établissement des relations entre structure et propriétés des matériaux polymères ou à matrice polymère.

II.2) Évolution structurale induite par déformation

Même si l'évolution structurale induite lors de la déformation des polymères est un vaste sujet de recherche qui a suscité l'attention de nombreux groupes de recherche depuis ces deux dernières décennies, de nombreuses questions restent encore ouvertes et actuellement toujours sujettes à débat^{1,2,3}. Le fort intérêt manifesté par la communauté scientifique pour cette thématique, qui date peu ou prou du moment où les matériaux polymères se sont développés, vient naturellement du fait que cette structuration du matériau induite lors d'une déformation, en général lors de sa mise en forme, dictera pour partie ses propriétés finales. Ayant à cœur de mener une activité de recherche équilibrée entre les aspects fondamentaux et appliqués, c'est sous cet angle que mes travaux de recherche sur cette thématique ont été abordés, à savoir comprendre les phénomènes physiques à l'origine des observations mais également comprendre l'impact de ces modifications sur les propriétés. En effet, bien qu'ayant un goût prononcé pour la recherche fondamentale, j'ai également beaucoup d'intérêt pour la recherche appliquée et j'aime mettre en avant les implications de mes résultats plus « fondamentaux » sur les aspects applicatifs.

II.2.i) Etude et compréhension de la déformation des polymères amorphes à l'état solide.

Le comportement mécanique et la structuration sous étirage des polymères à l'état solide a fait l'objet de nombreux travaux. Bon nombre de ces travaux ont été menés ces deux dernières décennies sur des polymères semi-cristallins avec pour objectifs d'appréhender et comprendre les transformations de phase ainsi que les mécanismes de plasticité élémentaires mis en jeu. S'agissant des thermoplastiques amorphes déformés à l'état vitreux les travaux menés sur les mécanismes de plasticité ont été très étudiés dans les années 1970-1980 avec, entre autres, les travaux de E.J. Kramer^{4,5}, J.C.M. Li^{6,7}, Argon A.S.^{8,9} et Kambour R.P.¹⁰. Ces travaux originels visaient à expliquer l'origine des différences de comportements observées entre des polymères amorphes présentant un comportement fragile, tel que le Polystyrène (PS), et ceux présentant un comportement ductile tel que le Polycarbonate (PC). Ainsi deux principaux mécanismes de déformation plastique ont pu être mis en évidence : le cisaillement¹¹ qui est un mécanisme de plasticité qui confère au matériau un comportement ductile et le crazing¹² (ou craquelage) qui, au contraire, est un mécanisme endommageant conférant au matériau un comportement fragile. L'activation de l'un et/ou l'autre de ces mécanismes est gouvernée, d'une part par les paramètres de sollicitation appliqués (température, vitesse d'étirage, mode de sollicitation...) mais également par la structure macromoléculaire du matériau et plus particulièrement par sa masse entre enchevêtrements (M_e). Plus particulièrement, lors d'une sollicitation uniaxiale en traction, un polymère présentant une M_e faible, i.e. un réseau macromoléculaire dense et fortement enchevêtré, se déformera plutôt par bandes de cisaillement alors qu'un matériau présentant une M_e élevée se déformera plutôt par crazing. Comme le montre la Figure II-1, les contraintes critiques de nucléation des crazes et des bandes de cisaillement ayant une sensibilité différente aux conditions de sollicitation (température, vitesse...) on peut également assister à des transitions, voire des coexistences entre ces mécanismes de plasticité, en fonction des conditions de déformation.

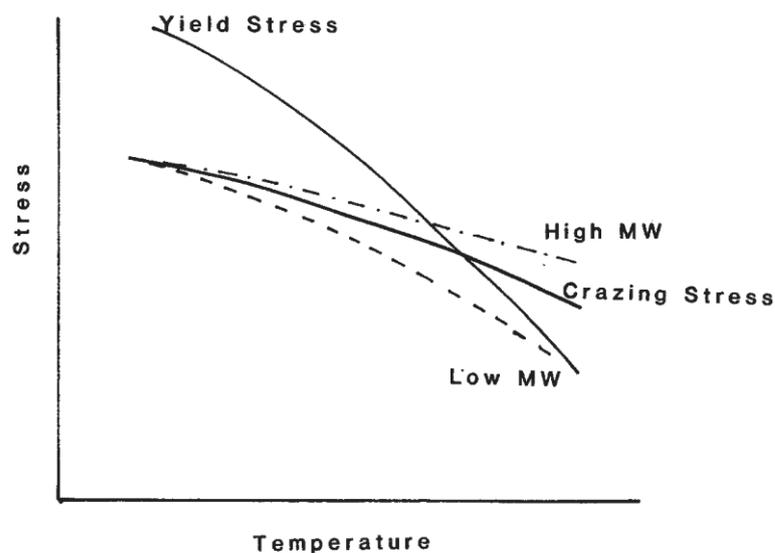


Figure II-1 : Représentation schématique de l'évolution de la contrainte critique de nucléation des crazes et de la contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement en fonction de la température (d'après [13])

Ces premiers résultats ont également soulevé de nouvelles questions, telle que la nature des interactions entre crazing et bandes de cisaillement, qui ont été abordées à l'époque de ces travaux¹⁴ mais sont restées sans réponses depuis, probablement à cause des limites des techniques de caractérisation de l'époque. Ainsi dans le cadre de mes travaux de recherche sur ce sujet je me suis plus particulièrement intéressé à comprendre les interactions pouvant exister entre les crazes et les bandes de cisaillement et également à étudier des pistes permettant d'inhiber le phénomène de crazing, ce mécanisme endommageant étant responsable du caractère fragile des matériaux. Dans ce contexte, l'analyse in-situ par SAXS et WAXS de l'évolution structurale induite lors de la déformation s'est révélée être un outil pertinent et performant permettant d'obtenir de nouvelles informations, en particulier à l'échelle caractéristique des crazes, à savoir le nanomètre.

Interactions crazing – bandes de cisaillement.

Dans cette première partie nous nous attacherons à comprendre comment interagissent ces deux mécanismes élémentaires de plasticité. En effet, même si ces interactions ont déjà été rapportées¹⁴, par exemple dans le cas du PET¹⁵, elles restent actuellement mal comprises. Les résultats discutés ici ont été obtenus sur du PLA initialement amorphe et visaient à comprendre l'origine de la transition ductile-fragile observée avec l'augmentation de la température d'étirage en termes de mécanismes de plasticité. Le PLA a été choisi car il présente une M_e intermédiaire entre celles du PS et du PC rendant ainsi l'activation des deux mécanismes possibles. Des expériences de diffusion des rayons X aux ultra petits angles (USAXS) et aux petits angles (SAXS) ont été réalisées sur la ligne SWING (Synchrotron SOLEIL) afin d'avoir accès à une échelle de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres, échelle pertinente pour la description des crazes. Les clichés ont été collectés in situ lors de l'étirage du PLA amorphe dans des conditions où l'on observe la transition fragile – ductile, conditions pour lesquelles crazes et bandes de cisaillement coexistent. Une sélection des clichés représentatifs de l'évolution structurale observée lors de l'étirage est présentée sur la Figure II-2. (La déformation du matériau ayant lieu par nucléation et propagation d'une striction, il n'est pas possible d'associer un taux de déformation à un cliché SAXS).

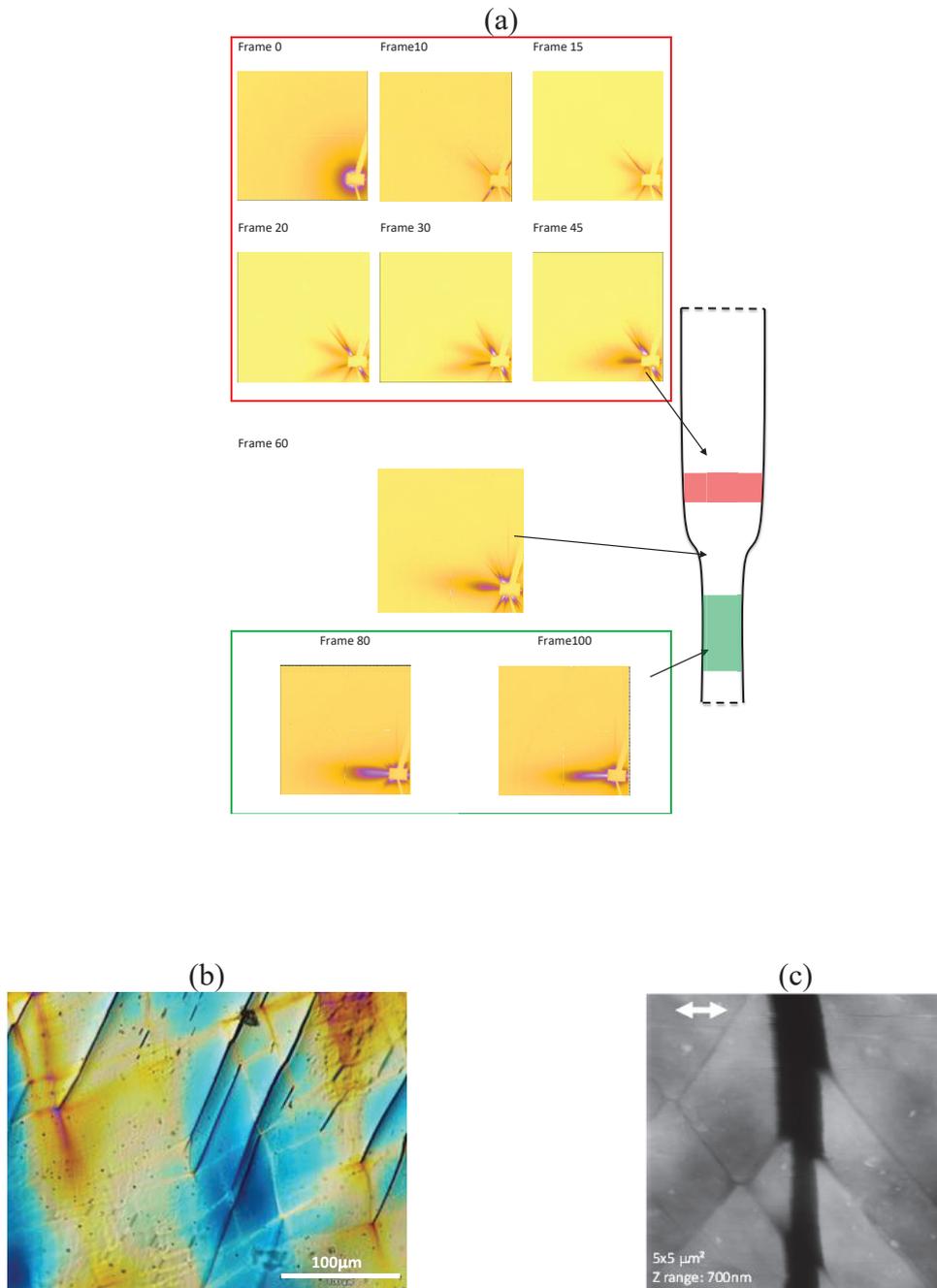


Figure II-2 (a) clichés SAXS représentatifs de l'évolution structurale lors de la déformation du PLA à $T_d = 50^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ (l'axe de sollicitation vertical) et micrographies en microscopies (b) optique et (c) AFM (axe de sollicitation horizontal) obtenues post-mortem dans la zone de striction.

La déformation du matériau étant hétérogène, il n'est pas approprié d'exprimer les résultats en fonction du taux de déformation nominale du matériau. Ces derniers sont donc présentés « par régions » :

- Région 1 : région non strictionnée ayant subi peu de déformation (de l'ordre de quelques pourcents).
- Région 2 : région de striction où le matériau subit une déformation importante rapidement.
- Région 3 : région strictionnée dans laquelle les taux de déformation plastique sont importants, de l'ordre de 400%.

Les clichés obtenus dans la région 1, caractérisés par l'apparition d'une diffusion oblique de forte intensité dès les premiers pourcents de déformation, témoignent de la présence de vides inclinés d'un angle d'environ 45° par rapport à l'axe de sollicitation. Simultanément un signal plus diffus de plus faible intensité mais présentant également une inclinaison par rapport à l'axe de sollicitation est également observé. Ce dernier est attribué à la présence de fibrilles au sein des cavités. Ainsi les objets observés ici regroupent les caractéristiques d'une part des bandes de cisaillement (inclinaison d'environ 45° par rapport à l'axe de sollicitation) et d'autre part des crazes (présence de cavités et de fibrilles). Lors du passage de la striction, dans la région 2, un phénomène complexe caractérisé par une multiplication rapide des signaux diffusés est observée. Enfin, dans la région 3, les clichés obtenus sont caractéristiques de la présence de crazes « classiques » constitués de vides perpendiculaires à l'axe de sollicitation pontés par des fibrilles orientés dans l'axe d'étirage. Cet exemple illustre clairement l'apport d'essais in situ par diffusion des rayons X. En effet, il est impossible à partir de mesures post-mortem de définir temporellement la chronologie des mécanismes en particulier à cause des effets de relaxation qui auraient lieu et qui amènerait, dans la région 1, à une fermeture des cavités formées.

À partir des différents éléments obtenus par USAXS et d'analyses complémentaires en microscopie, une représentation précise rendant compte des interactions entre bandes de cisaillement et crazes lors de la déformation uniaxiale à l'état vitreux a ainsi pu être proposée et est représentée sur la Figure II-3.

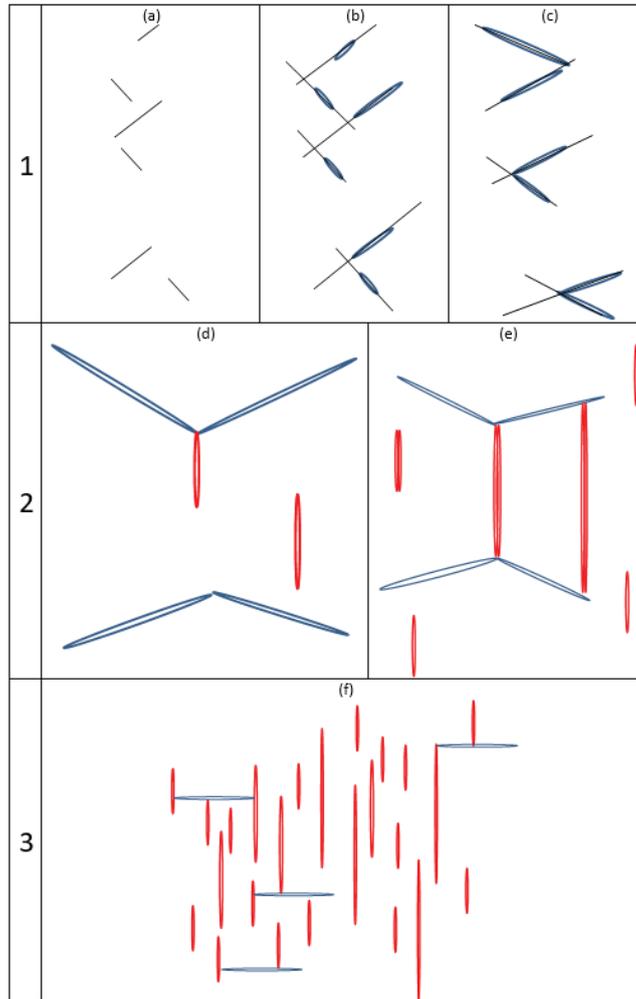


Figure II-3 : Représentation schématique des interactions entre bandes de cisaillement et crazes lors de la déformation du PLA à l'état vitreux.

Selon ce modèle, au début de la déformation, la plasticité est accommodée par la nucléation et la propagation de bandes de cisaillement. Avec l'augmentation de la contrainte, des objets dénommés ici « croids » et présentant une structure similaire à celle des crazes, sont nucléés à partir des bandes de cisaillement et croissent dans l'axe de propagation des bandes de cisaillement. Néanmoins leur croissance est inhibée dès lors que deux de ces objets se rencontrent. Cette inhibition de ces défauts endommageant permet ainsi au matériau d'être ductile et de continuer à se déformer. Lors de la nucléation et de la propagation de la striction, on assiste localement à une augmentation forte de la contrainte qui engendre la nucléation et la propagation de crazes « standards » qui se développent perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Dans le même temps, la forte orientation induite par le passage de la striction induit une elongation des « croids » dans l'axe de sollicitation. Ces deux types d'objets sont donc en interaction et il est semblait que la présence de ces « croids¹⁶ » allongés dans l'axe de sollicitation joue le rôle de « murs » et empêche le développement des crazes qui croissent perpendiculairement à l'axe de sollicitation.

Dans la suite de ces travaux, nous nous sommes intéressés à savoir s'il était possible de « contrôler » ou moduler les mécanismes de plasticité induits lors de la déformation des polymères amorphes à l'état vitreux. Une première voie faisant appel à la chimie a été explorée, celle-ci consistant à modifier la masse entre enchevêtrements apparente du matériau afin de réduire voire inhiber le phénomène de crazing. La seconde voie quant à elle se base sur des traitements thermomécaniques et vise à déterminer l'influence de l'orientation macromoléculaire sur les mécanismes élémentaires de plasticité.

Influence de la masse entre enchevêtrements.

Des travaux ont également été réalisés afin d'étudier l'influence de la masse entre enchevêtrements sur les mécanismes de plasticité mis en jeux. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre de la thèse d'Aurélié Laquière. L'idée de ces travaux était de moduler la masse entre enchevêtrements d'un polymère, en faisant varier son degré de réticulation, afin de voir si ce paramètre permettait d'induire une transition entre les mécanismes de plasticité. Très succinctement les matériaux étudiés sont des copolymères méthacrylate d'éthyl-co-méthacrylate de furfuryl dans lesquels sont ajoutés quelques pourcents d'un agent de liaison, le bismaléimide. Comme l'illustre la Figure II-4 la réaction permettant la réticulation du matériau est une réaction de type Diels-Alder, qui a la particularité d'être réversible. Cette réaction consiste en une cycloaddition entre les groupements furanes pendants des chaînes et les molécules de bismaléimide présentes dans le matériau. Ce procédé de *click-chemistry* est thermiquement activé et il permet ainsi d'obtenir de manière réversible un matériau réticulé à basse température (i.e. en dessous de $\approx 120^\circ\text{C}$) et non réticulé dans la gamme des températures de mise en forme. Le degré de réticulation du matériau peut ainsi être ajusté par la teneur du polymère en méthacrylate de furfuryl d'une part mais également suivant l'histoire thermique du matériau, les réactions de réticulation ayant une cinétique relativement lente.

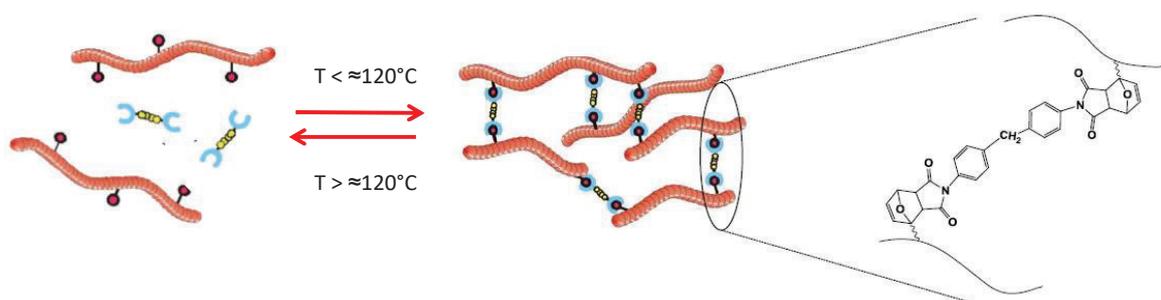


Figure II-4 : représentation schématisée de la réaction de réticulation réversible induite thermiquement via la réaction de Diels-Alder entre le groupement furane et la molécule de bismaléimide.

Ainsi, comme le montre le Tableau II-1, la masse entre enchevêtrement apparente ($M_{e\text{ app}}$) du matériau peut être modulée en variant son degré de réticulation ce qui permet en définitive de tripler la densité d'enchevêtrement apparente globale du matériau avec l'ajout de seulement 1wt% d'agent réticulant comme le montre la Figure II-5.

% agent réticulant	0	0.05	0.5	0.9	1.5	3
M_e app (g/mol)	9100	4900	4480	3100	2160	1500

Tableau II-1 : évolution de la masse molaire moyenne entre enchevêtrements en fonction du pourcentage d'agent réticulant introduit dans le matériau.

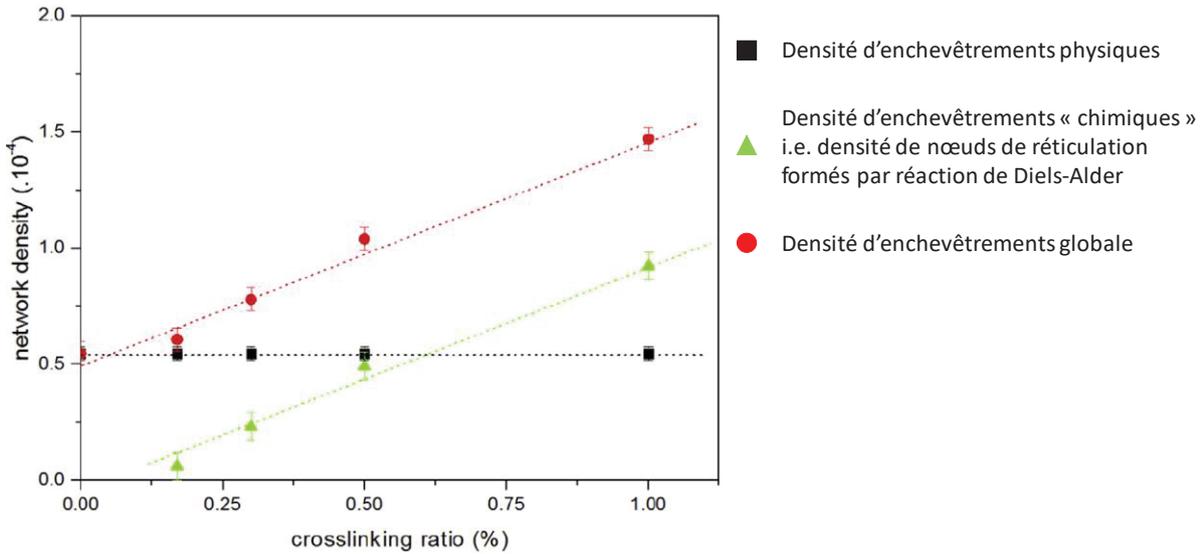


Figure II-5 : Evolution de la densité d'enchevêtrements des copolymères en fonction de la teneur en agent de réticulation.

L'analyse du comportement mécanique de ces matériaux a montré comme attendu que le degré de réticulation du matériau a un impact important sur les propriétés mécaniques (Tableau II-2) avec en particulier une augmentation linéaire de la contrainte d'écoulement avec le degré de réticulation. De manière plus surprenante, il a également été observé une légère augmentation globale de l'étirabilité du matériau pour des taux de réticulation allant jusqu'à 1.5%.

% agent réticulant	0	0.05	0.5	0.9	1.5	3
Déformation à rupture (%)	82	35	95	105	110	55
Contrainte au seuil de plasticité (MPa)	15	18	19	20	21.5	27

Tableau II-2 : déformation à rupture et contrainte d'écoulement en fonction du taux de réticulation.

Afin d'appréhender l'origine de cette augmentation de l'étirabilité, les mécanismes de plasticité mis en jeu ont été étudiés par microscopie. Les analyses MEB d'échantillons

présentant différents degrés de réticulation, présentées sur la Figure II-6, montrent une diminution apparente de la densité des craquelures générées lors de l'étirage.

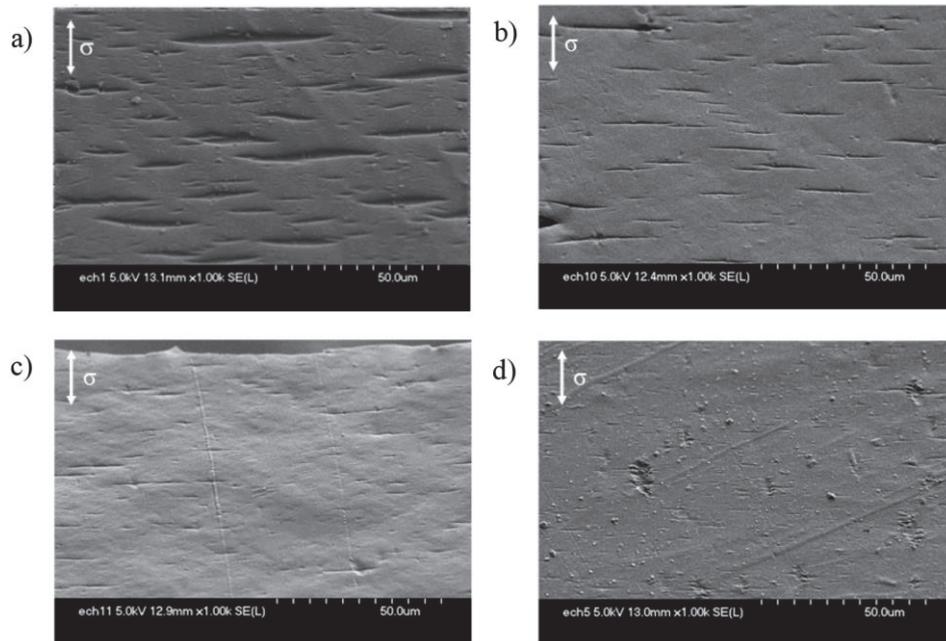


Figure II-6 : (a) micrographies MEB obtenus sur des échantillons déformés uniaxialement à $T_d = T_g - 20^\circ\text{C}$ (l'axe de sollicitation est vertical) pour des échantillon présentant des pourcentages d'agents réticulant de a) 0%, b) 0.17%, c) 0.3% et d) 1%

Pour de compléter ces observations, une étude (U)SAXS a également été menée in situ lors de l'étirage de ces matériaux afin d'obtenir une caractérisation des mécanismes élémentaires de plasticité mis en jeu à une échelle de taille complémentaire de celle précédemment observée par MEB.

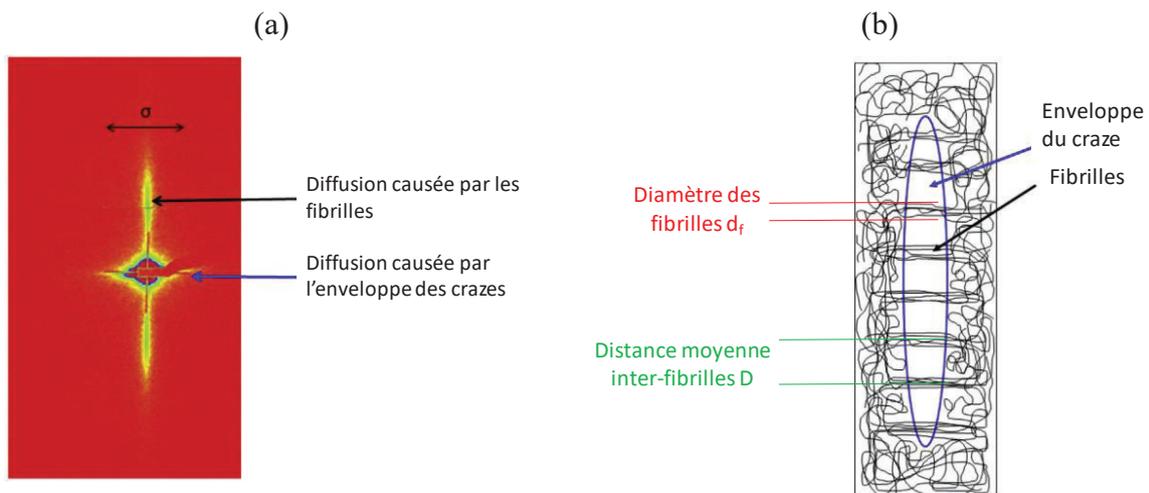


Figure II-7 : (a) cliché SAXS obtenu avant la rupture de l'échantillon non réticulé et (b) représentation schématique de la morphologie d'un craze.

La Figure II-7.a présente un cliché SAXS type obtenu juste avant la rupture lors de l'étirage du matériau non réticulé. Notons que, quel que soit le taux d'agent réticulant, des clichés similaires ont été obtenus montrant d'ores et déjà que contrairement à ce que pouvait suggérer l'analyse MEB, le phénomène de crazing a lieu quelle que soit le matériau analysé. Afin de déterminer si la modification du degré de réticulation pouvait avoir une influence sur la géométrie des crazes formés, une analyse SAXS quantitative : le diamètre moyen des fibrilles d_f ainsi que la distance moyenne entre fibrilles D tels que défini sur la Figure II-7.b ont été déterminés. Pour cela, le signal diffusé perpendiculaire à l'axe de sollicitation dû à la diffusion par les fibrilles des crazes a été modélisé (un modèle simple de cylindres en interactions a été utilisé). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II-3.

Taux d'agent réticulant (%)	Diamètre moyen des fibrilles d_f (nm ± 1)	Distance moyenne entre fibrilles D (nm ± 1)
0	17.5	18.5
0.17	21.2	34.5
0.3	29.9	69
0.5	20.8	29
1	21.2	29.8

Tableau II-3 : Evolution du diamètre moyen des fibrilles et de la distance moyenne entre les fibrilles en fonction du taux d'agent réticulant.

Comme l'indiquent ces résultats, il n'y a pas de différence notable (hormis pour l'échantillon présentant un taux d'agent réticulant de 3% qui ne sera pas considéré ici) au niveau de la géométrie des fibrilles. Seule une diminution continue de l'intensité diffusée avec l'augmentation du degré de réticulation a été observée lors de ces essais. Ainsi il semblerait que la modification de la masse entre enchevêtrement du matériau n'a pas d'effet sur la géométrie des crazes formés mais diminue la densité de crazes formés lors de l'étirage.

Inhibition du phénomène de crazing.

Toujours s'agissant de la plasticité des polymères amorphes vitreux, des travaux anciens menés sur le PS ont montré que ce matériau, intrinsèquement fragile, peut devenir ductile lorsqu'il a préalablement été soumis à une déformation biaxiale ou de manière plus générale à un traitement thermomécanique adéquat¹⁷. Le même comportement a également été rapporté dans le cas du PLA¹⁸. Même si une relation entre cette transition fragile ductile et le degré d'orientation macromoléculaire induit par le traitement thermomécanique a été mis en avant^{19,20}, l'origine de ce phénomène était restée sans réponse.

Dans le cadre des travaux de thèse de S. Ouchiar, que j'ai pu co-encadrer, un comportement similaire a été observé dans le cas du PLA et de systèmes nanocomposites à matrice PLA. L'un des objectifs de ce travail était de déterminer quelle était l'influence, d'une part de la teneur en charges (ici du talc) et d'autre part du taux de biétirage, sur les propriétés mécaniques des matériaux. Pour cela, des films de PLA contenant des taux de Talc variant de 0wt% à 30wt% ont été biétirés jusqu'à différents taux de bi-orientation à différentes températures (i.e. 70°C et 90°C). Les propriétés mécaniques de ces films en traction uniaxiale ont ensuite été déterminées à température ambiante (une fois le biétirage effectué). La Figure

II-8 présente l'évolution des résultats obtenus en termes d'élongation à rupture des films considérés. (Notation : PLA- X avec X le taux de charge minérale introduit dans l'échantillon).

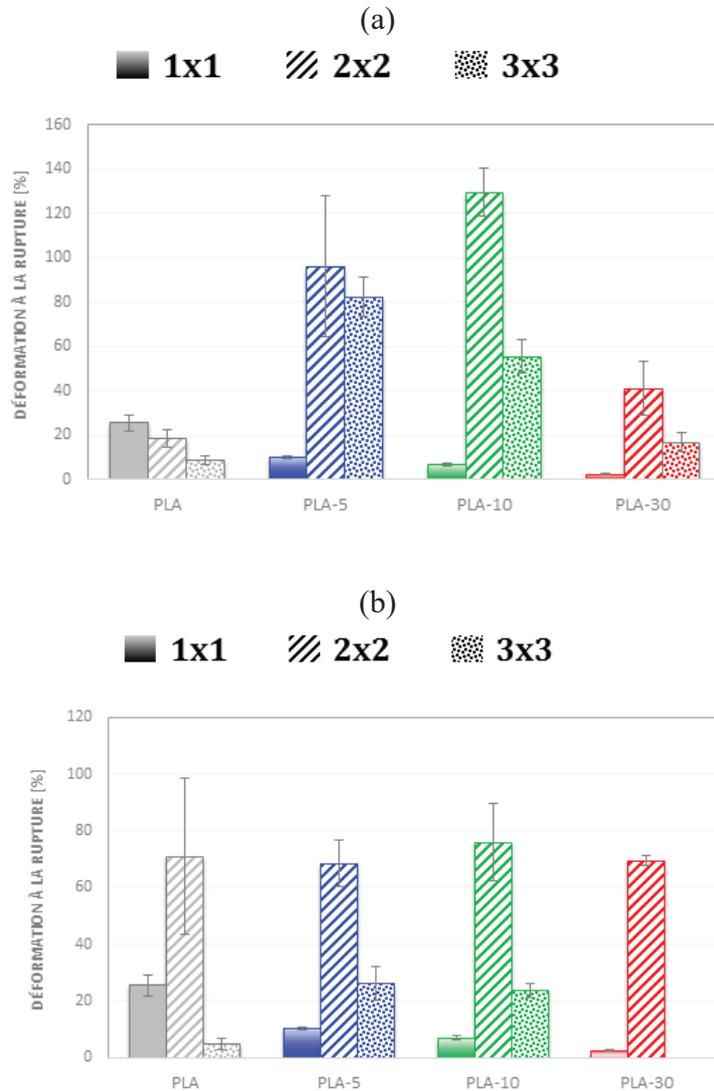


Figure II-8 : Evolution de la déformation à rupture mesurée lors d'un essai de traction à température ambiante ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} s^{-1}$) en fonction du taux de biétirage et de la teneur en charge minérale pour des échantillons préalablement biétirés à (a) une température de 70°C et (b) une température de 90°C.

S'agissant des matériaux non biétirés il apparaît, de manière assez classique, que le comportement fragile intrinsèque du PLA est amplifié par la présence des charges. De manière plus surprenante, pour les matériaux biétirés jusqu'à $\lambda \times \lambda = 2 \times 2$, des taux d'élongations de l'ordre de 100% sont atteints, signe d'un comportement ductile du matériau et ce même en présence de taux de charges importants. Pour des taux d'élongation de $\lambda \times \lambda = 3 \times 3$ les taux de déformation atteints sont plus faibles ce qui s'explique, au moins partiellement, par le fait que lors du biétirage les chaînes sont orientées à des valeurs proches de leur extension limite. Il apparaît clairement ici que la texturation induite par le procédé de biétirage influence les propriétés d'usage du matériau et en particulier permettent la transition d'un comportement initialement fragile du PLA vers un comportement ductile. La fragilité à température ambiante

du PLA étant attribuée au fait que celui-ci se déforme plastiquement par crazing, des études visant à déterminer les mécanismes de plasticité mis en jeu lors de la déformation ont été conduites in-situ par SAXS. Les exemples du PLA vierge et du PLA chargé à 10wt% de talc sont présentés sur la Figure II-9.

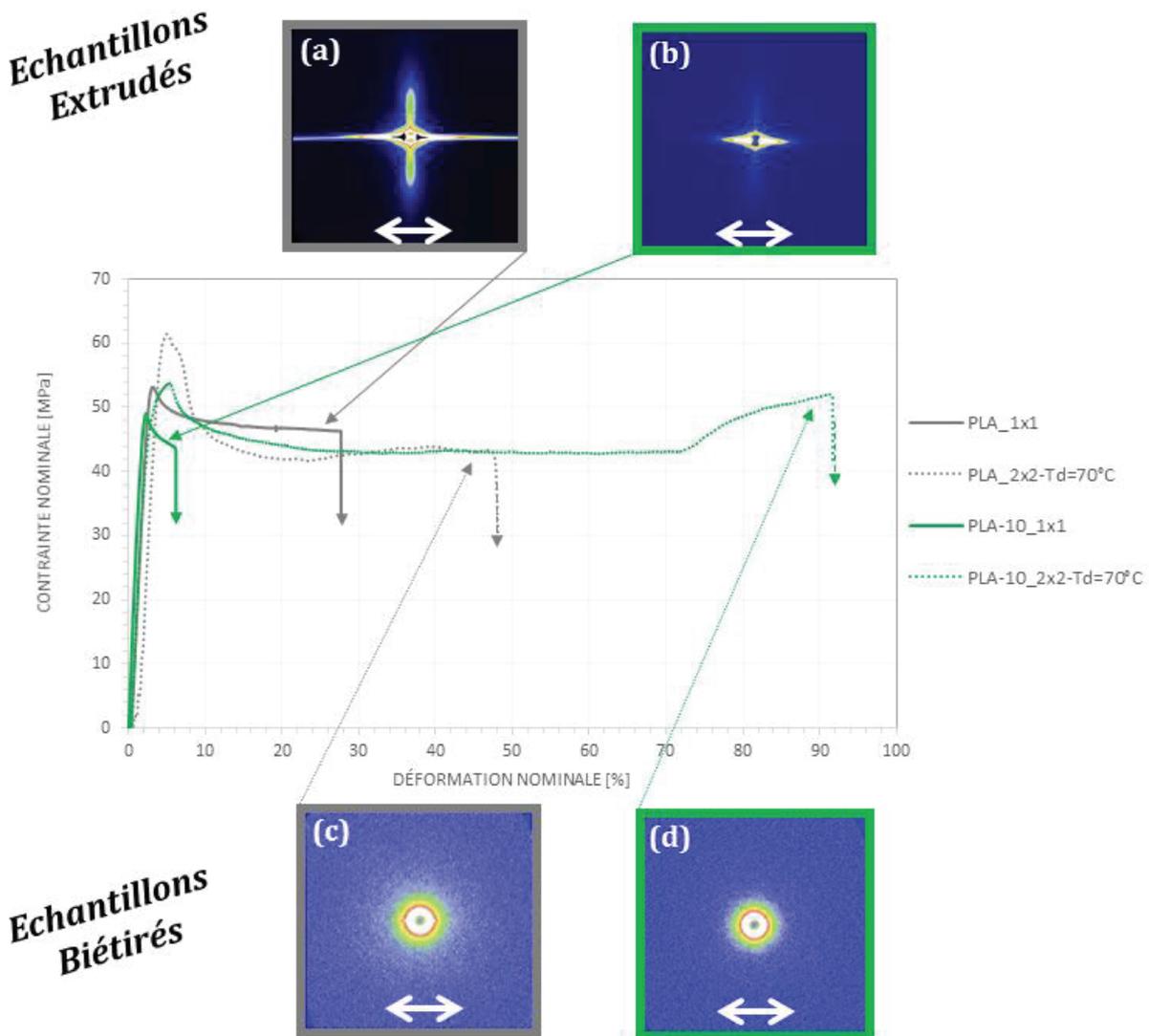


Figure II-9 : Courbes contrainte nominale en fonction de la déformation nominale obtenus pour un PLA non chargé et un PLA chargé à 10wt% non biétirés et biétirés à $\lambda \times \lambda = 2 \times 2$ à $T_d = 70^\circ\text{C}$

Dans le cas des matériaux non biétirés, la diffusion des rayons X montre clairement que la déformation plastique est accommodée par un mécanisme de crazing, la présence des charges ayant pour effet de promouvoir ce phénomène en augmentant la densité de crazes formés. A l'inverse, dans le cas des matériaux préalablement biétirés, plus aucun signal SAXS caractéristique d'un phénomène de crazing n'est observée. De fait il semblerait que la déformation plastique des matériaux biétirés soit plutôt accommodée par un mécanisme de bandes de cisaillement. Dans des travaux rapportant un comportement similaire²¹, Jariasakoolroj et ses collaborateurs attribuent l'origine de cette transition fragile-ductile à la

présence de petits cristaux induits lors du biétirage. Les résultats présentés ici montrent que cette transition fragile-ductile est observée même pour des matériaux n'ayant pas été sujet à une cristallisation induite lors du biétirage (les analyses WAXS montrent que pour $T_d = 70^\circ\text{C}$ il n'y a pas présence de phase cristalline dans les matériaux). Ainsi l'inhibition du mécanisme de crazing, responsable de la transition fragile-ductile observée, est plutôt liée à la texturation orthotrope de la phase amorphe induite lors du biétirage. Cette hypothèse est corroborée par des travaux antérieurs précédemment cités menés sur le polystyrène, dans lesquels un degré d'orientation macromoléculaire critique au-delà duquel le matériau devient ductile est rapporté. Nous avons donc pu clairement établir grâce à ces travaux que la transition fragile – ductile induite par orientation est causée par un changement de mécanisme élémentaire de plasticité, i.e. d'une transition crazing – cisaillement, lorsqu'un degré d'orientation critique est atteint. Néanmoins, l'origine de ce changement de mécanismes de plasticité reste incomprise. Cette question a été le sujet de la thèse de Shanshan Xu, que j'ai co-encadrée, et qui visait à comprendre de manière approfondie comment l'orientation macromoléculaire pouvait influencer sur les mécanismes de plasticité mis en jeu lors de la déformation de polymères à l'état vitreux. Afin de voir si un comportement global pouvait être mis en avant quatre polymères ont été étudiés à savoir un grade de polylactide capable de cristalliser, un grade de polylactide ne pouvant cristalliser (i.e. : avec un taux de D-isomère élevé), un polystyrène atactique et enfin un polyéthylène furanoate (polymère similaire au PET, initialement amorphe dans notre cas mais capable de se structurer sous étirage).

D'un point de vue méthodologique il s'agissait pour chacun de ces matériaux, d'induire différents degrés d'orientation macromoléculaire (par étirage uni ou biaxial à l'état caoutchoutique) puis de caractériser ces matériaux du point de vue de la structure, de l'orientation macromoléculaire et des propriétés thermomécaniques afin de déterminer l'influence respective de l'orientation macromoléculaire et de la présence éventuelle d'une phase cristalline et/ou ordonnée sur la transition fragile – ductile. Tout d'abord ces travaux ont montré que, pour chacun de ces quatre matériaux, une transition fragile-ductile peut être induite par l'orientation une fois une valeur critique d'orientation macromoléculaire atteinte comme l'illustre la Figure II-10 dans le cas du PLA.

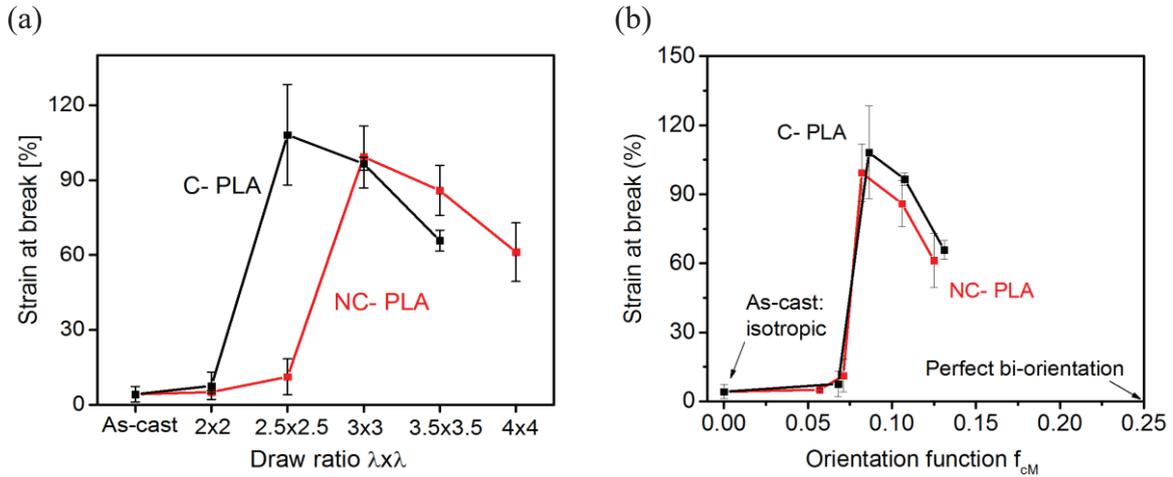


Figure II-10 : Evolution de la déformation à rupture pour des échantillons de PLA (a) en fonction du taux de biétirage préalablement appliqué à l'échantillon et (b) en fonction du degré d'orientation du matériau (C-PLA = grade de PLA cristallisable, NC-PLA = grade de PLA non cristallisable)

De plus, quel que soit le matériau, cette transition en termes de comportement mécanique s'accompagne d'une transition en termes de mécanismes de plasticité. En effet les analyses par microscopies optique et électronique ont montré que le mécanisme de crazing est prédominant pour les échantillons ayant un comportement fragile alors que c'est un mécanisme de plasticité par bandes de cisaillement qui prédomine dans le cas des échantillons ductiles.

Afin de comprendre l'origine de ce changement de mécanismes de plasticité, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'orientation macromoléculaire sur i) la contrainte critique de nucléation des crazes et ii) la contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement. S'agissant de la contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement, celle-ci a été prise comme étant égale à la contrainte au seuil de plasticité dans le domaine où le matériau présente un comportement ductile. Pour la contrainte critique de nucléation des crazes σ_{cr} , des analyses SAXS in situ durant des essais de traction uniaxiale interrompus (à température ambiante) ont été réalisées. Ces mesures ont été complétées par des mesures post-mortem sur des échantillons déformés jusqu'à rupture afin de déterminer le plus précisément possible σ_{cr} . Le principe ici est de faire un scan en SAXS de l'éprouvette en forme de sablier sur sa longueur, avec un pas de $200\mu\text{m}$, et de repérer la position à partir de laquelle plus aucun signe de la présence de crazes n'est observé sur le cliché SAXS. A partir de cette position, la contrainte appliquée localement est déterminée à partir de la largeur de l'éprouvette à cette position.

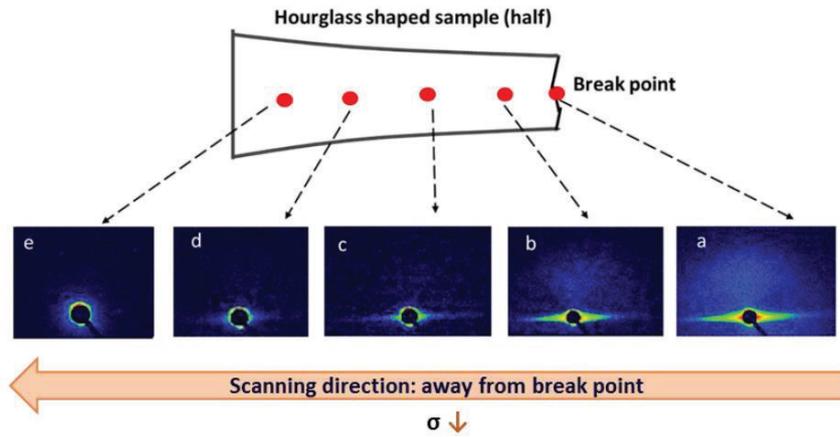


Figure II-11 : Clichés SAXS pris à différentes position le long d'une éprouvette déformée jusqu'à rupture.

Ces mesures ont été réalisées sur les deux grades de PLA de l'étude ainsi que sur le PEF. À titre d'exemple, les résultats obtenus pour ce dernier sont présentés sur la Figure II-12. (À noter que des comportements similaires ont été obtenues pour le PLA).

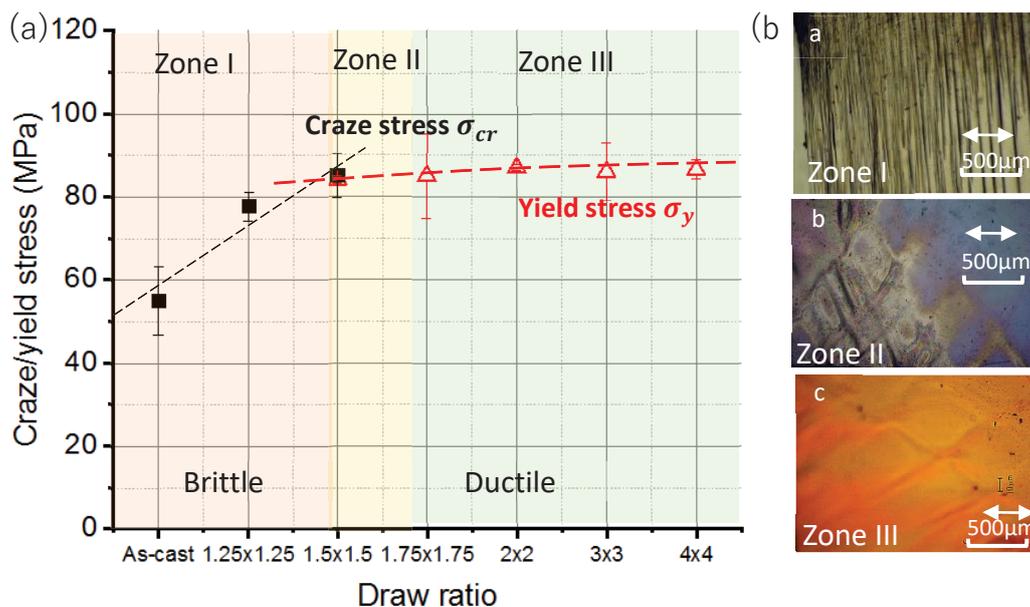


Figure II-12 : Évolution de la contrainte critique de nucléation de crazes et la contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement en fonction du taux de biétirage dans le cas d'un échantillon de PEF ($T_d = 100^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 200\%/s$)

Comme le montre la Figure II-12, la contrainte critique de nucléation des bandes de cisaillement est très peu affectée par l'orientation macromoléculaire. À l'inverse, il apparaît que la contrainte critique de nucléation des crazes augmente rapidement avec le taux de biétirage et donc avec l'orientation macromoléculaire. Par ailleurs on observe que le domaine de taux de biétirage où (par extrapolation) la contrainte critique de nucléation des crazes dépasse celle de nucléation des bandes de cisaillement correspond à la région où la transition fragile-ductile est observée. Ces résultats montrent donc qu'avec l'augmentation de l'orientation macromoléculaire, la formation des crazes est de plus en plus difficile et que, à partir d'un degré

d'orientation critique, il devient plus facile (ou plus favorable d'un point de vue énergétique) de former des bandes de cisaillement que des crazes.

À travers cette étude, nous nous sommes également intéressés à déterminer l'influence de l'orientation macromoléculaire sur la géométrie et la densité des crazes. Pour cela les clichés SAXS obtenus pour les matériaux biétirés à des taux où le mécanisme de crazing était activé (Figure II-13) ont été analysés quantitativement.

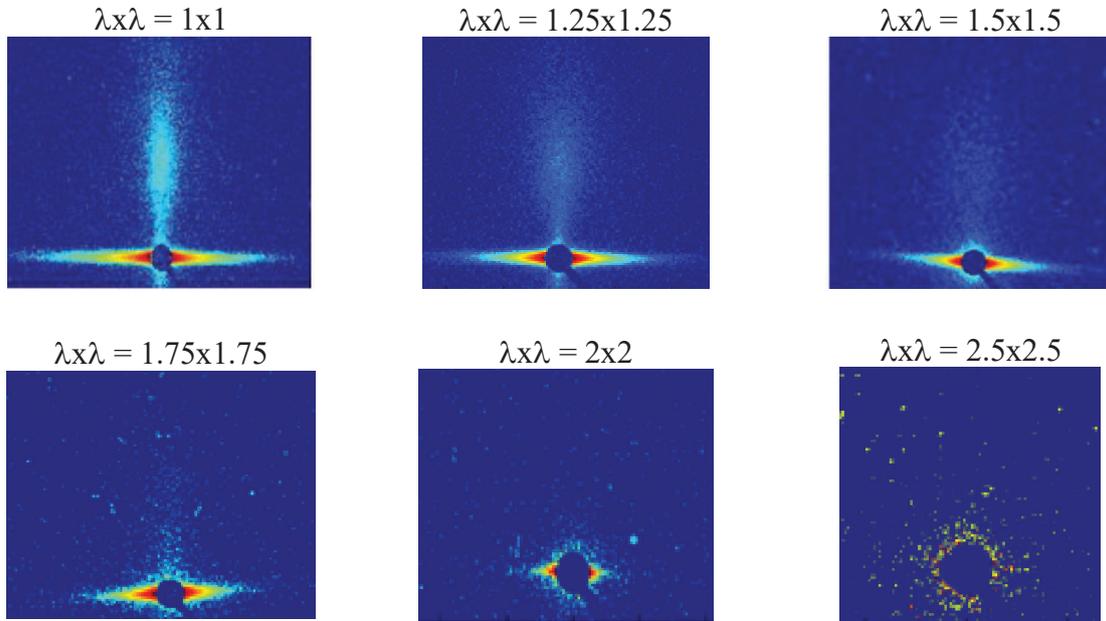


Figure II-13 : clichés SAXS in situ obtenus juste avant rupture lors de la déformation uniaxiale ($T_d = 20^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$), d'échantillons de PLA (grade non cristallisable) préalablement biétirés à différents taux (l'axe de sollicitation est horizontal).

A partir de l'analyse quantitative du signal diffusé verticalement (zone I) le diamètre des fibrilles ainsi que la distance moyenne entre ces fibrilles ont pu être obtenus par modélisation du profil d'intensité qui a pour origine la diffusion fibrillaire. Par ailleurs, l'analyse du signal diffusé horizontalement (zone II), attribué à la diffusion par l'enveloppe des crazes, a permis d'analyser qualitativement la quantité « d'enveloppes de crazes », valeur qui peut être assimilée à la densité de crazes. Un exemple d'évolution des profils d'intensité en fonction du taux de biétirage est présenté sur la Figure II-14.

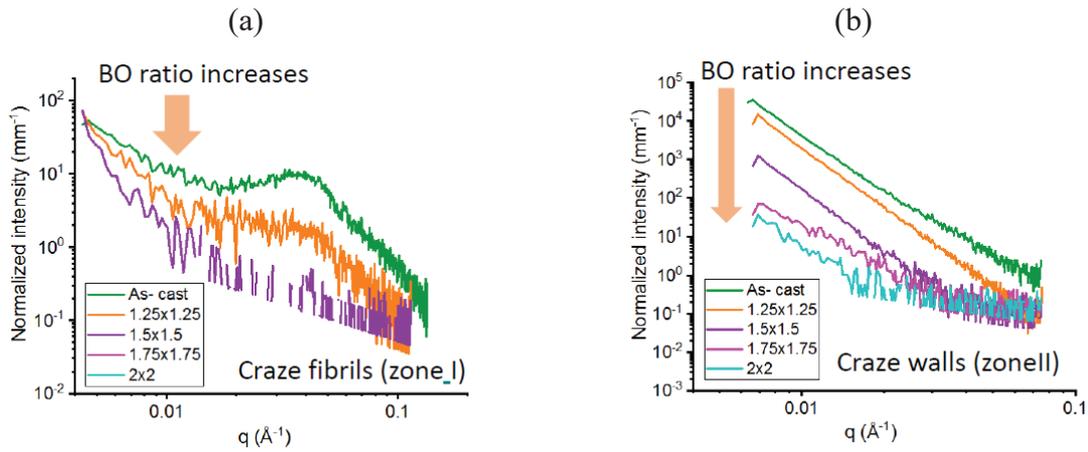


Figure II-14 : Profils d'intensité SAXS obtenus (a) dans la zone I et (b) dans la zone (II) juste avant la rupture pour des échantillons de PLA (grade non cristallisable) étirés uniaxialement ($T_d = 20^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$) préalablement biétirés à différents taux.

Taux de biétirage	Diamètre moyen des fibrilles (nm ± 1)	Distance moyenne inter-fibrilles (nm ± 1)
1x1	7	18
1.25x1.25	8	17
1.5x1.5	8	16
1.75x1.75	ND	ND

Tableau II-4 : Evolution du diamètre moyen des fibrilles et de la distance moyenne inter-fibrilles en fonction du taux de biétirage dans le cas d'un grade de PLA non cristallisable.

Comme le montre les valeurs rapportées dans le Tableau II-4 l'orientation macromoléculaire n'a pas ou très peu d'effet sur la géométrie des crazes. Néanmoins, comme le montre la Figure II-14.b, une forte diminution de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q est observée avec l'augmentation du taux de biétirage. Cette dernière est interprétée comme une diminution de la densité de crazes. A noter que des conclusions similaires ont été tirées précédemment dans le cas des matériaux « réticulés chimiquement » afin de modifier leur masse entre enchevêtrements.

A ce stade de l'étude il est donc apparu évident de s'intéresser à l'origine de ces observations à savoir : pourquoi l'orientation macromoléculaire rend-elle plus difficile la formation des crazes jusqu'à, pour un degré d'orientation critique, entrainer l'inhibition de ce mécanisme au profit du cisaillement ? Les travaux de Kramer et al. et Argon et al.^{22,23,24} ont mis en évidence que la contrainte critique de nucléation des crazes σ_{cr} est proportionnelle à l'énergie de surface Γ qui correspond à l'énergie nécessaire à la formation de nouvelles surfaces, i.e. à l'énergie nécessaire à l'ouverture d'une cavité, selon l'équation :

$$\sigma_{cr} \propto \sqrt{\sigma_y \Gamma(\gamma, \vartheta_e)}$$

Avec σ_y la contrainte au seuil de plasticité qui comme il l'a été montré précédemment dépend très peu de l'orientation et Γ qui peut être écrit comme la somme de deux contributions :

$$\Gamma = \gamma + \frac{1}{4}\vartheta_e Ud$$

Où γ représente l'énergie libre de surface et rend compte de l'interaction entre les molécules, et le terme $\frac{1}{4}\vartheta_e Ud$ dans lequel intervient la densité d'enchevêtrements. Des mesures d'énergie libre de surface, réalisées par mesure d'angle de contact ont montré que le terme γ était invariant quel que soit le matériau et le taux de déformation. L'augmentation de σ_{cr} semblerait donc liée à une augmentation de la densité d'enchevêtrements du matériau. A partir des données collectées, l'évolution de la densité d'enchevêtrements avec l'étirage a été calculée et est rapportée dans le Tableau II-5.

Polymère	ϑ_e (mmol/cm ³)	
	For the as-cast sample	For BO samples stretched at $\approx 2 \times 2$
PS	~ 0.06	~ 0.6
PLA	~ 0.2	~ 0.8
PEF	~ 0.4	~ 1

Tableau II-5 : densité d'enchevêtrements calculées pour les trois polymères dans le cas de des échantillons non biétirés et biétirés jusqu'à $\lambda \times \lambda \approx 2 \times 2$

Ce calcul montre que l'augmentation de σ_{cr} observée nécessiterait une nette augmentation de la densité d'enchevêtrements avec l'augmentation de l'orientation macromoléculaire. Or, intuitivement, on s'attend lors d'un étirage à ce que la masse entre enchevêtrements soit au mieux constante dans l'hypothèse la plus favorable où il n'y a pas eu de désenchevêtrement des macromolécules lors de la sollicitation. Il est ainsi difficile de concevoir une augmentation de la densité d'enchevêtrement, d'un facteur 2 à 10 suivant le matériau, avec la texturation du matériau. Afin de tenter d'expliquer cette augmentation de σ_{cr} , nous nous sommes donc intéressés à l'influence que pourrait avoir l'orientation, pas tant sur la densité d'enchevêtrements du matériau, mais plutôt sur la répartition de ces enchevêtrements au sein du matériau. A titre d'illustration, la structure d'un polymère amorphe non étiré et étiré uniaxialement sont représentés de manière schématique sur la Figure II-15

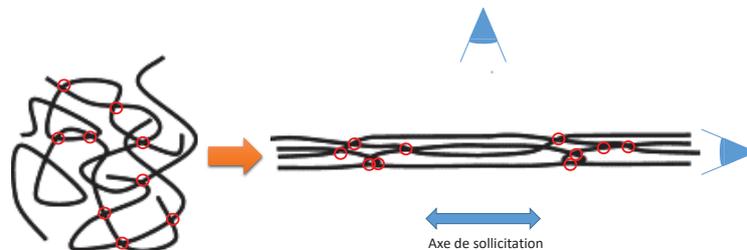


Figure II-15 : représentation schématique illustrant l'évolution de la distribution des enchevêtrements du matériau lors d'un étirage uniaxial.

A l'état isotrope, les enchevêtrements sont répartis de manière homogène dans le matériau et donc la densité d'enchevêtrements locale est identique partout dans le matériau. A l'inverse, cette représentation montre que dans le cas d'un matériau étiré uniaxialement on s'aperçoit que, du fait de l'orientation des macromolécules dans le sens d'étirage, des hétérogénéités apparaissent créant ainsi localement des zones avec une forte densité d'enchevêtrements et des zones où celle-ci est faible. On peut donc imaginer que si l'on « regarde » le matériau dans le sens d'étirage ou perpendiculairement à celui-ci, la densité d'enchevêtrements apparente est différente. Cette hypothèse semble corroborée par des résultats expérimentaux présentés sur la Figure II-16 où un échantillon de PLA, étiré uniaxialement afin d'induire une forte orientation macromoléculaire, a été testé en traction uniaxiale à température ambiante en prélevant les éprouvettes parallèlement et perpendiculairement au sens d'étirage.

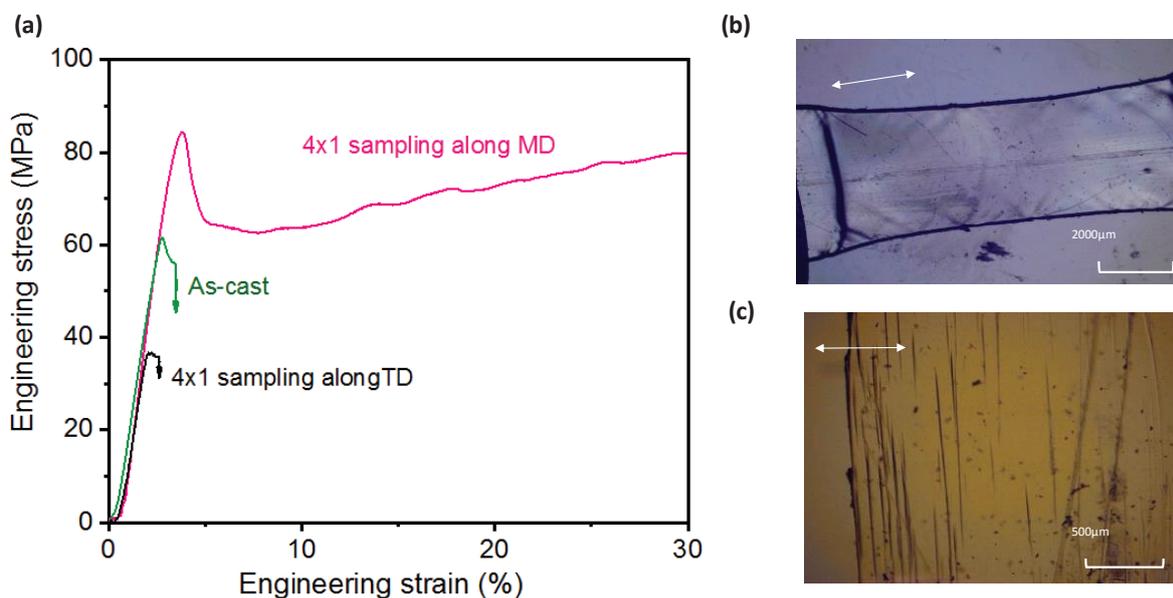


Figure II-16 : (a) Influence du sens de prélèvement sur le comportement mécanique observé en traction uniaxiale ($T_d = 20^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$) pour un échantillon de PLA préalablement mono-étiré ($T_d = 70^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 2\text{s}^{-1}$) et observations en microscopie optique post-mortem dans le cas (b) de l'échantillon prélevé dans le sens de l'étirage préalable à chaud et (c) de l'échantillon prélevé perpendiculairement au sens de l'étirage préalable à chaud .

Du point de vue du comportement mécanique il apparaît clairement que l'échantillon prélevé perpendiculairement au sens d'étirage est fragile et présente une contrainte à rupture inférieure à celle de l'échantillon non orientée. A l'inverse l'échantillon prélevé dans le sens d'étirage présente un comportement ductile avec une contrainte de plasticité supérieur à la contrainte à rupture de l'échantillon isotrope. L'analyse par microscopie optique de ces échantillons révèle que dans le cas de l'échantillon prélevé perpendiculairement le phénomène de crazing est clairement identifié alors que pour l'autre échantillon la plasticité du matériau a eu lieu par bandes de cisaillement. Ainsi, même si elle reste encore à approfondir, l'hypothèse selon laquelle la déformation du polymère induit une hétérogénéité en termes de répartition des enchevêtrements au sein du matériau, avec en quelque sorte une densité apparente d'enchevêtrements différente suivant la direction considérée, semble être viable. En outre, la formation de ces zones présentant une densité d'enchevêtrements localement plus importante

avec la déformation, a été rapportée par Yashiro et ses collaborateurs dans le cadre d'une étude par simulation de dynamique moléculaire²⁵. Ainsi, à partir de ces travaux de thèse, il a été possible de proposer une « loi de comportement universelle » permettant d'induire et contrôler une transition fragile – ductile induite par orientation (applicable à tous les polymères initialement vitreux et présentant un comportement fragile).

Néanmoins la question de l'influence de l'orientation macromoléculaire sur la « structure » du réseau d'enchevêtrement reste en suspens et nécessiterait des études complémentaires pour caractériser finement et localement ce réseau d'enchevêtrements après déformation. Cette étude semble, au jour d'aujourd'hui, à priori délicate voire impossible d'un point de vue expérimental. Afin d'aller plus loin, la mise en œuvre d'études par simulation/modélisation de l'évolution structurale du matériau induite par déformation pourrait apporter des éclairages intéressants. En termes de perspectives, il serait également intéressant de revoir le formalisme développé par Kramer et al. concernant le calcul de la contrainte critique de nucléation des crazes. En effet, ce formalisme développé dans le cas des matériaux isotropes semble devoir être adapté pour pouvoir être appliqué au cas des matériaux texturés.

<i>Valorisation des résultats</i> : ces travaux ont donné lieu à 5 publications (P5, P15, P23, P39, P53) et 8 communications (O22, O24, O26, O37, O41, O47, O48, A30)

1.2.ii) Déformation des polymères initialement amorphes à l'état caoutchoutique et structuration induite sous étirage.

L'étude du comportement mécanique et de l'évolution structurale induite par déformation à l'état caoutchoutique des polymères initialement amorphes constitue une part importante de mes activités de recherche. Cette thématique de recherche qui pourrait paraître a priori fondamentale, a également des conséquences directes d'un point de vue appliqué car c'est la microstructure induite lors de la mise en œuvre qui définira en grande partie les propriétés d'usage du matériau. Longtemps étudiée au travers d'analyses post-mortem à cause des limites des techniques d'analyse (flux faible, temps de détection longs...), l'étude de la structuration sous étirage a connue des avancées significatives depuis les années 1990s et le développement des sources synchrotron (ESRF en 1994, Soleil en 2006, Elettra en 1994, SLS en 2001...), qui a permis la réalisation d'études de caractérisation structurale in situ sous déformation, principalement par WAXS, SAXS et FTIR. De plus les développements techniques récents (micro-sources, anodes tournantes, détecteurs à pixels hybrides...) de ces dernières années permettent maintenant de réaliser ce type d'études sur des équipements de laboratoire. Concernant cette thématique, on peut entre-autres citer les nombreux travaux réalisés sur les polyesters et en particulier sur le PET initialement amorphe^{26,27,28,29,30} qui ont permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes mis en jeu et les différents degrés de structuration engendrés par la déformation. Plusieurs travaux ont également montré le rôle clé du suivi in situ qui permet de découpler les effets de structuration lors de l'étirage des effets de structuration induits lors de la relaxation du matériau, ces derniers ne pouvant être évités lors d'essais post mortem. Comme précédemment mentionné, s'agissant des polymères initialement amorphes, une grande partie des travaux menés ces dernières années concernent le

Poly(Ethylène Téréphtalate) (PET), principalement en raison des applications variées pour lesquelles il est utilisé (fibres textiles, bouteilles, ...). L'ensemble des résultats rapportés montre que l'évolution structurale sous étirage uniaxial du PET dépend fortement des conditions de sollicitation, i.e. de la température et de la vitesse d'étirage. En effet en fonction de ces dernières, une structuration du matériau peut être induite menant à la formation, soit d'une phase cristalline, soit d'une phase mésomorphe. Néanmoins il apparaît aussi que pour des températures d'étirage et/ou des vitesses de déformation faibles, aucune structuration du matériau n'a lieu durant l'étirage. Des travaux de Mahendrasingam et ses collaborateurs ont permis de montrer qu'il existait un lien entre la nature de la phase induite lors de l'étirage, les conditions de sollicitation et la dynamique macromoléculaire du PET²⁹. En particulier il apparaît que c'est i) le temps moyen de rétraction de la chaîne qui conditionne la formation d'une phase ordonnée lors de l'étirage et ii) le temps moyen de relaxation qui détermine la nature de la phase induite lors de l'étirage.

Dans le cadre de mes travaux de recherche, une approche analogue à celle de Mahendrasingam a été transposée à deux autres polyesters, à savoir le Polylactide (PLA) et le Poly (Ethylène Furanoate) (PEF) afin de voir si les résultats obtenus sur le PET étaient spécifiques à ce matériau ou s'ils pouvaient être généralisés aux polymères initialement amorphes cristallisables (par traitement thermique ou thermomécanique). Ces deux polymères sont deux polyesters biosourcés potentiellement candidats au remplacement, ou au moins à la substitution partielle, du PET. Par conséquent la détermination des relations entre conditions d'étirage, structure induite et propriétés résultantes du matériau est d'un intérêt majeur d'un point de vue appliqué afin d'optimiser la mise en œuvre de ces matériaux. De plus, comme cela sera exposé dans la suite de ce manuscrit, ces résultats apportent aussi de nouveaux éclairages du point de vue fondamental concernant la structuration sous étirage des matériaux polymères initialement amorphes. Enfin l'approche a également été élargie afin de prendre en compte, non pas uniquement les conditions de sollicitation sur la structuration du matériau sous contrainte, mais également des paramètres matériaux tels que la stéréorégularité de la chaîne macromoléculaire dans le cas du PLA.

Influence des conditions de sollicitations sur l'évolution structurale induite par déformation uniaxiale.

Cette partie des travaux a été menée sur un grade commercial de PLA (i.e. 4042D de chez Natureworks). Ce PLA est d'un point de vue chimique un copolymère statistique de Poly(LD-lactide) contenant 4.3% d'isomères D-lactide. L'évolution structurale lors du traitement thermomécanique a été suivie in-situ par WAXS et SAXS pour des conditions de sollicitations variées. Cette étude ainsi que des travaux menés en parallèle par d'autres groupes^{27,31} ont montré que, tout comme pour le PET, la structuration du matériau sous étirage est très sensible aux conditions de sollicitation. À titre d'exemple, la Figure II-17 présente les courbes contrainte-déformation nominales en fonction de la température d'étirage ainsi que les clichés WAXS obtenus avant rupture de l'échantillon.

Les résultats présentés montrent que :

- Pour $T_d \gg T_g$ il n'y a pas de structuration du matériau lors de l'étirage, ce dernier conservant sa structure amorphe isotrope initiale. Ce comportement est attribué au fait que la mobilité macromoléculaire est trop importante à ces températures, empêchant ainsi l'orientation des macromolécules qui est une condition nécessaire pour observer une cristallisation induite par étirage.
- Pour $T_d > T_g$, une phase cristalline orientée, dans le cas présent de type \square' , est induite lors de la sollicitation
- Pour $T_d \approx T_g$, une phase mésomorphe, i.e. une phase présentant un degré d'organisation intermédiaire entre celui de l'amorphe et du cristal est formée.

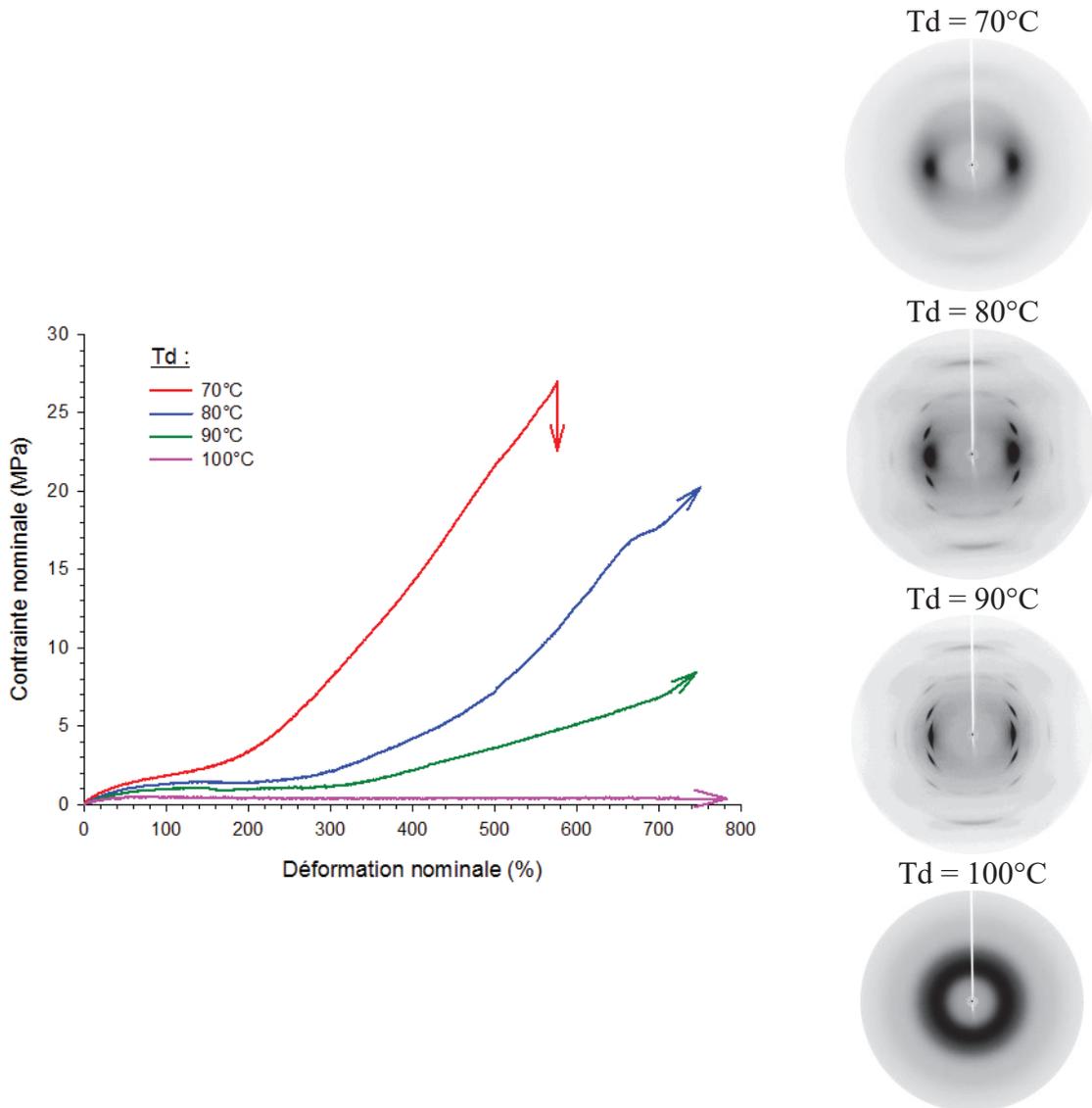


Figure II-17 : Comportement mécanique et clichés WAXS pris avant rupture d'échantillons de PLA étirés uniaxialement à différentes températures d'étirage à $\dot{\epsilon} = 0.04s^{-1}$ (l'axe de sollicitation est vertical)

Une étude plus exhaustive dans le cas du PLA a permis d'établir une cartographie, présentée sur la Figure II-18, qui permet de prédire la nature de la phase induite lors de l'étirage pour des conditions de sollicitation données. En outre ces résultats montrent que l'équivalence temps – température peut être appliquée à la structuration du PLA sous étirage ou, en d'autres mots, que l'augmentation de la vitesse de sollicitation équivaut à une diminution de la température d'étirage. Les résultats présentés indiquent également qu'une phase mésomorphe et une phase cristalline peuvent être conjointement formées lors de l'étirage montrant que la transition mésomorphe \Rightarrow cristal n'est pas liée uniquement à des aspects thermiques. Enfin la mise en regard de ces résultats avec le comportement mécanique mesuré indique clairement que le phénomène de consolidation observé aux grandes déformations est lié à la formation d'une phase ordonnée lors de l'étirage.

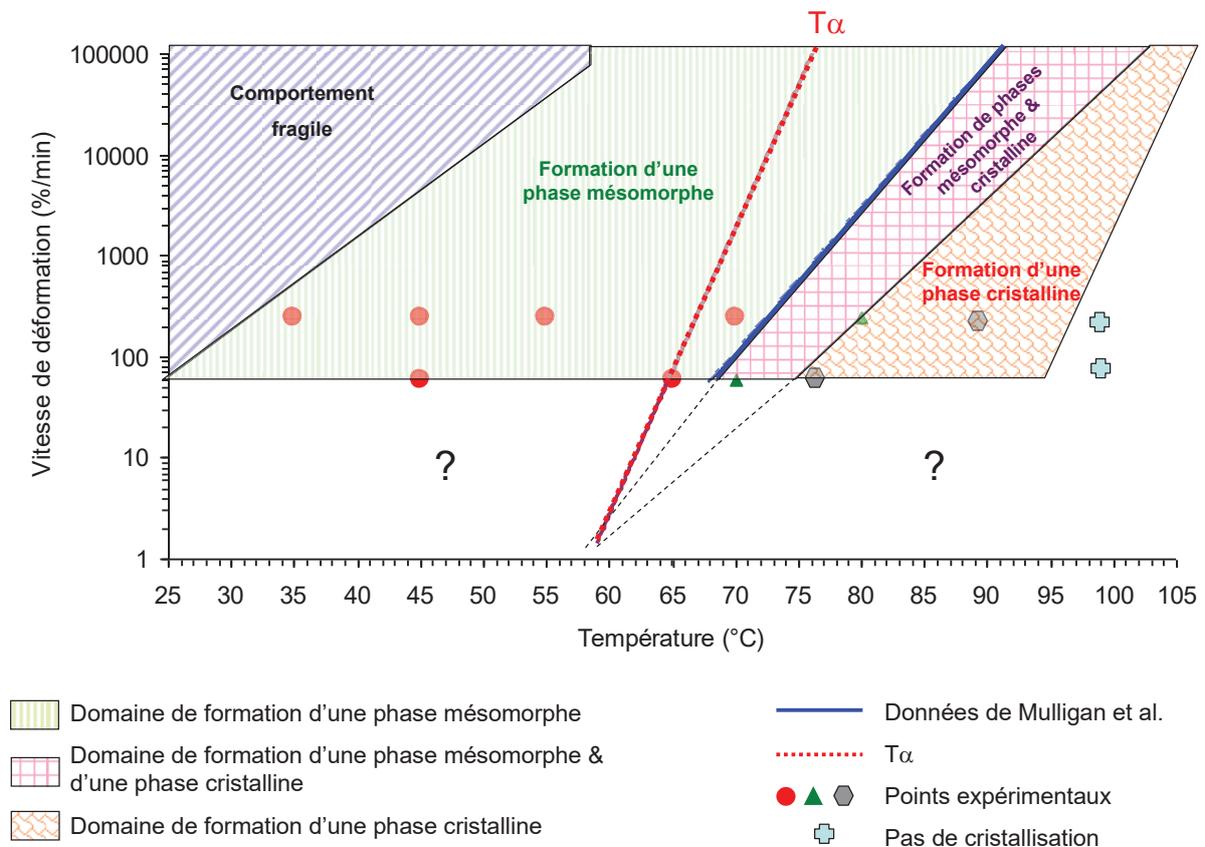


Figure II-18 : Nature de la phase induite par déformation en fonction des conditions de sollicitation

Ainsi l'extrapolation de ces données aux températures et surtout aux vitesses classiquement utilisées lors du process de mise en forme des matériaux permet de prévoir quelle sera la nature de la structure induite. Enfin, s'agissant de la formation d'une phase mésomorphe, il semblerait que celle-ci soit, pour une vitesse de déformation donnée, induite pour des températures d'étirage proches de la relaxation principale α .

Les auteurs de travaux précédemment menés sur le PET^{27,32} proposent l'existence d'un lien entre la dynamique macromoléculaire et la nature de la phase induite lors de la déformation. Afin de confirmer l'existence de cette relation, deux approches complémentaires ont été menées

dans le cas du PLA. La première consiste à juger du degré de mobilité moléculaire dans les conditions auxquelles le matériau est sollicité. Pour cela des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été réalisés en ajustant les paramètres expérimentaux de telle sorte que la vitesse de déformation initiale imposée lors de l'essai de traction ($\dot{\epsilon}_{traction}$) soit comparable à la vitesse de déformation moyenne que subit l'échantillon lors de l'essai de DMA ($\dot{\epsilon}_{DMA}$). Il est bien entendu que cette approche reste approximative étant donné que i) $\dot{\epsilon}_{traction}$ et $\dot{\epsilon}_{DMA}$ ne sont pas constants durant un essai de traction et ii) que les mesures par DMA sont faites sur un échantillon isotrope. Les résultats obtenus pour les essais DMA réalisés à une fréquence équivalente à une vitesse $\dot{\epsilon}_{traction} = 0.04s^{-1}$ sont présentés sur la Figure II-19.

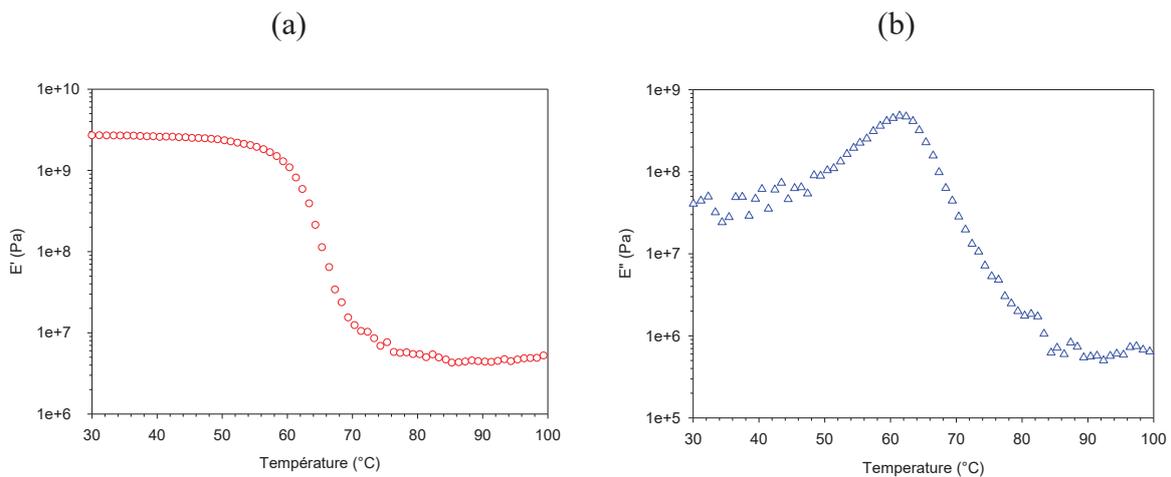


Figure II-19 : évolution (a) du module de conservation E' et (b) du module de perte E'' en fonction de la température pour $(\dot{\epsilon}_{traction}) = (\dot{\epsilon}_{DMA})$ dans le cas d'un échantillon de PLA amorphe et isotrope.

Les résultats montrent que l'état caoutchoutique, caractérisé par des plateaux de E' et E'' , n'est réellement atteint que vers 85-90°C, alors que la T_g du PLA est classiquement déterminée en DSC vers 60°C. Or ce n'est (pour cette vitesse d'étirage) qu'à partir de cette température qu'on assiste à la formation d'une phase cristalline uniquement lors de l'étirage. Pour des températures inférieures, i.e. 70°C-85°C, où une phase mésomorphe est induite sous étirage, ces courbes montrent que l'ensemble des mobilités moléculaires ne sont pas activées, en particulier celles qui correspondent à des temps de relaxation longs et qui sont donc activées aux plus hautes températures. Il apparaît donc que pour former une phase cristalline lors de l'étirage il est nécessaire que l'ensemble des mobilités moléculaires soient activées.

Afin de compléter cette analyse, une seconde approche basée sur les modèles de Doi-Edward et de Rouse³³, a été mise en œuvre. Contrairement à l'approche précédente basée sur l'analyse des propriétés viscoélastiques du matériau, celle-ci ne rend pas compte de la distribution des temps de relaxation qui existe au sein du matériau mais elle présente par contre l'intérêt de quantifier des temps de relaxation et de séparer les contributions des différents mouvements caractéristiques de la chaîne macromoléculaire à savoir : la relaxation, la rétraction et la reptation. Le temps de relaxation τ_a caractérise le temps caractéristique moyen de relaxation d'une portion de chaîne macromoléculaire entre deux enchevêtrements. Le temps de relaxation τ_b caractérise quant à lui le mouvement de relaxation associé à la rétraction de la chaîne dans le tube déformé. Enfin τ_c caractérise le dernier processus qui correspond à la sortie de la portion de macromolécule de son tube caractéristique par reptation. Les mesures de ces temps de

relaxation ont été effectuée suivant la méthode proposée dans la référence 34 et sont présentées Figure II-20.

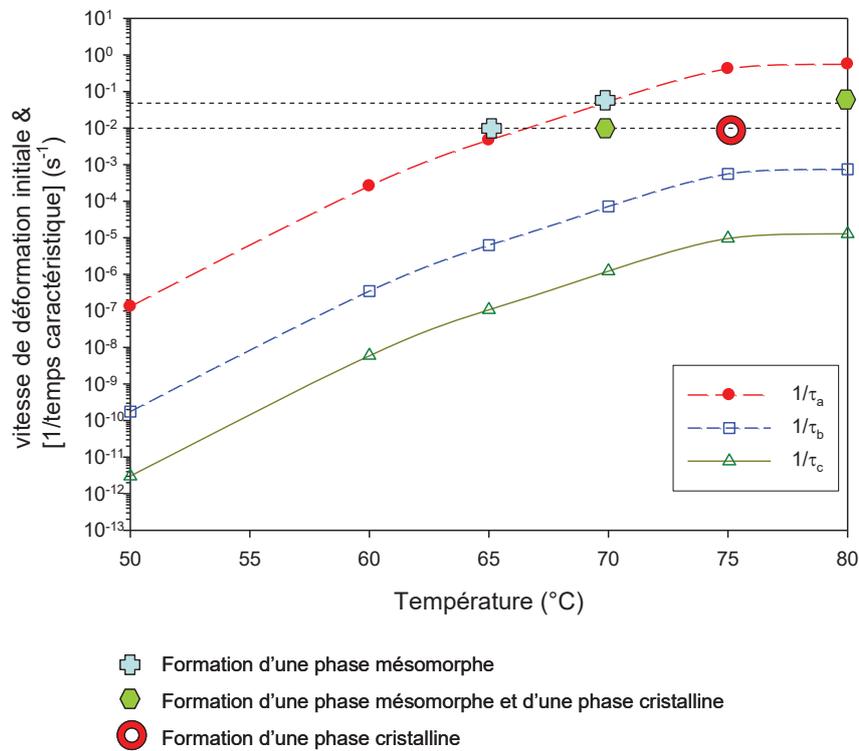


Figure II-20 : Évolution de l'inverse du temps de relaxation en fonction de la température pour un échantillon de PLA initialement amorphe (les marques ajoutées correspondent à la nature de la phase ordonnée induite lors de l'étirage déterminée par WAXS)

Comme dans le cas du PET, il semble exister pour le PLA un lien entre la nature de la phase formée lors de l'étirage et les temps de relaxation caractéristiques. Plus particulièrement une phase mésomorphe est induite si le « temps caractéristique de la sollicitation » (pris comme étant égal à $\frac{1}{\dot{\epsilon}_0}$) est supérieur ou proche de τ_a . En d'autres termes, la phase ordonnée formée est imparfaite (au sens du degré d'ordre qu'elle présente) si la portion de chaînes entre deux enchevêtrements ne peut pas totalement relaxer. En revanche, si la relaxation est possible, c'est-à-dire si le « temps caractéristique de la sollicitation » est plus long que le temps de relaxation, alors on observe la formation d'une phase cristalline.

Même si elle est à priori convaincante, cette approche et les relations qu'elle suggère souffre de biais majeurs. D'une part les temps de relaxation caractéristiques sont déterminés pour un matériau isotrope non déformé et il ne fait aucun doute que la déformation a un impact sur ces valeurs. D'autre part la comparaison se base sur un « temps caractéristique de la sollicitation » défini à partir de la vitesse de sollicitation initiale qui dans le cas de ces essais varie au cours du temps. De plus le lien entre ce « temps caractéristique de la sollicitation » qui relève d'une donnée macroscopique et les temps caractéristiques de relaxation qui relèvent de processus physiques à l'échelle mésoscopique n'est pas trivial. Ainsi il serait intéressant de pouvoir approfondir cette approche en prenant en compte les remarques précédentes. Pour cela il

faudrait être capable de mesurer in situ les temps de relaxations caractéristiques durant la déformation de l'échantillon.

Des éléments complémentaires ont également été apportés en étudiant l'évolution du facteur d'orientation de la phase amorphe (P_2), calculé à partir des clichés 2D WAXS, en fonction des conditions de sollicitation. La Figure II-21 compare cette évolution obtenue pour une vitesse de déformation initiale de 0.01s^{-1} où une phase mésomorphe et une phase cristalline sont induites pour $T_d = 65^\circ\text{C}$ et $T_d = 75^\circ\text{C}$ respectivement.

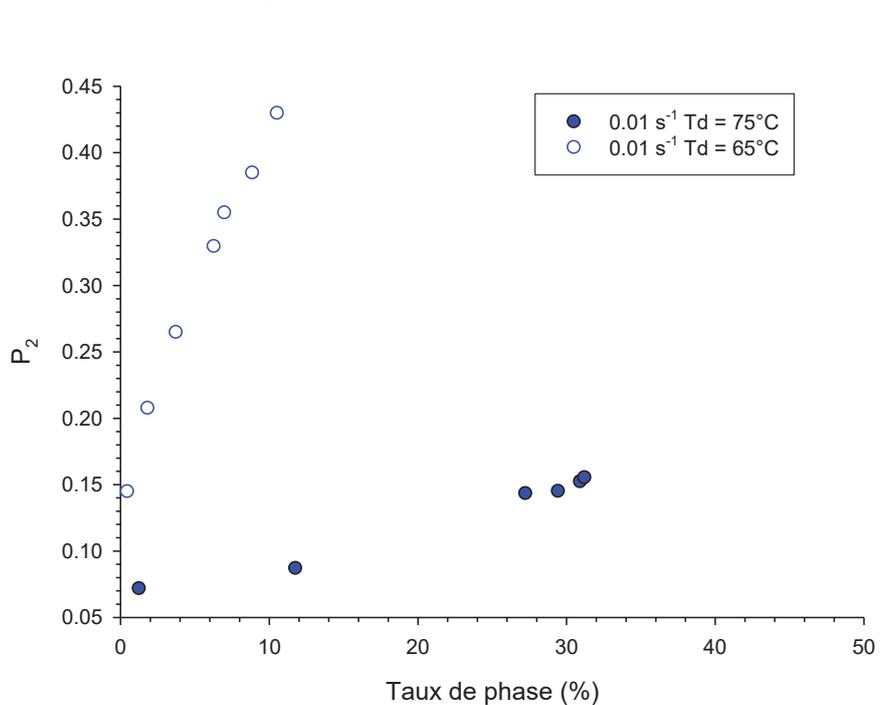


Figure II-21 : Évolution du facteur d'orientation P_2 de la phase amorphe en fonction du taux de phase formée

Il apparaît qu'une phase cristalline ou une phase mésomorphe est induite à partir d'un certain degré d'orientation de la phase amorphe, ce degré d'orientation critique diminuant avec T_d . Cependant, alors que le taux de phase mésomorphe formé est significativement inférieur au taux de phase cristalline, le facteur d'orientation de la phase amorphe est quant à lui bien supérieur. Le modèle selon lequel la cristallisation induite par étirage se produit lorsque les macromolécules ont atteint un degré d'orientation critique dans l'axe de sollicitation montre donc ici ses limites. En effet, selon ce modèle, le taux de phase mésomorphe formé devrait être supérieur au taux de phase cristalline. Eu égard des résultats précédemment discutés il apparaît donc que la formation d'une phase cristalline lors de l'étirage est conditionnée par l'atteinte d'un degré d'orientation critique des macromolécules mais également, et surtout, par la possibilité des macromolécules de relaxer afin de pouvoir s'organiser entre-elles pour former une structure ordonnée.

Nature de la phase mésomorphe

Cette question, même si elle a été relativement peu abordée dans la littérature, est très intéressante d'un point de vue scientifique et reste sujette à débat. En effet, un état de l'art semble montrer que la structure et les propriétés intrinsèques des phases mésomorphes rencontrées dans le cas des polymères diffèrent suivant la nature du polymère considéré. Même si d'un point de vue structural il est admis que ces phases mésomorphes présentent un degré d'ordre intermédiaire entre la phase amorphe et la phase cristalline, ce degré d'ordre varie suivant les études, probablement du fait des différences au niveau des conditions expérimentales utilisées. De même le rôle et la nature de cette phase restent ambigus : s'agit-il d'une phase/d'un état intermédiaire par laquelle passe le matériau avant de cristalliser^{35,36}? Est-ce une phase stable³⁷ ?

De nombreux travaux ont été menés sur le sujet dans le cas du PET et ont conduit aux conclusions suivantes :

- La phase mésomorphe du PET est de type nématique ou smectique. Elle est caractérisée par la présence d'un ordre intramoléculaire et par l'absence ou peu d'ordre intermoléculaire. En d'autres mots elle présente un degré d'organisation inférieur à celui du cristal avec un arrangement régulier le long de la chaîne mais un manque d'organisation entre les chaînes.
- Elle est observée à des taux de déformation faibles à modérés avant l'apparition de la forme cristalline.
- Cette phase joue le rôle de précurseur lors de la cristallisation induite par étirage, autrement dit c'est une structure intermédiaire lors de la transformation de la phase amorphe en phase cristalline³⁸.

Une première question qui peut se poser concernant la structure de cette phase mésomorphe induite par étirage est de savoir si cette phase mésomorphe n'est-elle pas « juste » une phase amorphe étirée/orientée. Un premier élément de réponse est apporté par l'analyse fine des profils d'intensité WAXS qui, comme l'illustre la Figure II-22, montre que cette phase mésomorphe a une signature propre en WAXS.

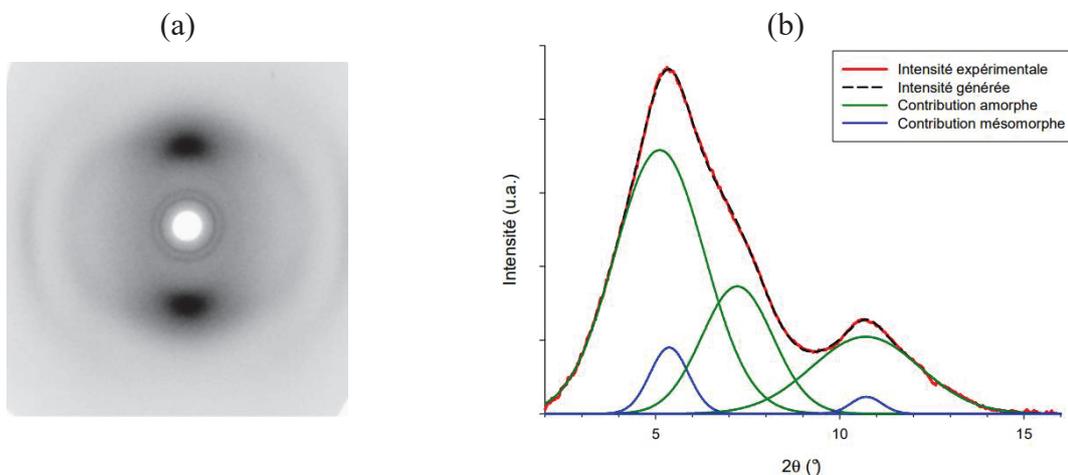


Figure II-22 : (a) cliché WAXS d'un échantillon de PLA mésomorphe et (b) déconvolution du profil d'intensité correspondant ($\lambda = 0.51\text{\AA}$)

En effet la phase mésomorphe du PLA est caractérisée par la présence de deux pics larges vers $2\theta \approx 5.2^\circ$ et $2\theta \approx 11^\circ$ qui présentent une largeur à mi-hauteur très inférieure à celle des pics caractéristiques de la phase amorphe indiquant une cohérence latérale des macromolécules sur des distances moyennes. Un autre élément de réponse a été apporté grâce à une étude portant sur l'influence du taux de D-isomère sur la structuration induite par déformation du PLA. Pour recontextualiser, le PLA peut être synthétisé à partir de trois stéréo-isomères différents menant ainsi à différents types de PLA :

- Le PLLA et le PDLA qui sont des homopolymères parfaitement stéréo réguliers.
- Les PDLLA qui sont des copolymères statistiques avec une teneur, généralement en D-isomère, variable.
- Les PDLLA, qui peuvent être des copolymères à blocs ou alternés que l'on ne détaillera pas ici.

Il a été montré que ce taux D-isomère avait une forte influence sur les propriétés du matériau, par exemple une diminution de la Tg du matériau avec l'augmentation du taux de D-isomère³⁹ ou encore une diminution du taux de cristallinité maximal atteignable par le matériau avec l'augmentation du taux de D-isomère. En particulier les travaux réalisés sur ce point montrent que pour un taux de D-isomère supérieur à 8-12% le matériau n'est plus capable de cristalliser³⁹. Nous nous sommes intéressés, dans le cas de PDLLA, à l'influence du taux de D-isomère sur la structuration du matériau sous étirage en lien avec son comportement mécanique.

Les résultats présentés sur la Figure II-23 montrent tout d'abord que, comme dans le cas d'une cristallisation induite thermiquement, la cristallisation induite sous contrainte ne peut avoir lieu que pour des teneurs en D-isomère faibles. En d'autres mots, une cristallisation induite par étirage n'est observée que pour les matériaux qui sont capables de cristalliser thermiquement. Également, ces résultats indiquent clairement qu'une phase mésomorphe n'est détectée que pour les matériaux capables de cristalliser. Or, si la phase mésomorphe du PLA n'était qu'une « phase amorphe orientée/étirée », elle serait observée même pour les matériaux contenant un taux de D-isomères empêchant la cristallisation. Une fois cette question répondue, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de la structure de la phase mésomorphe induite lors de l'étirage des polymères, notamment dans le cas du PEF, polymère présentant une structure similaire à celle du PET.

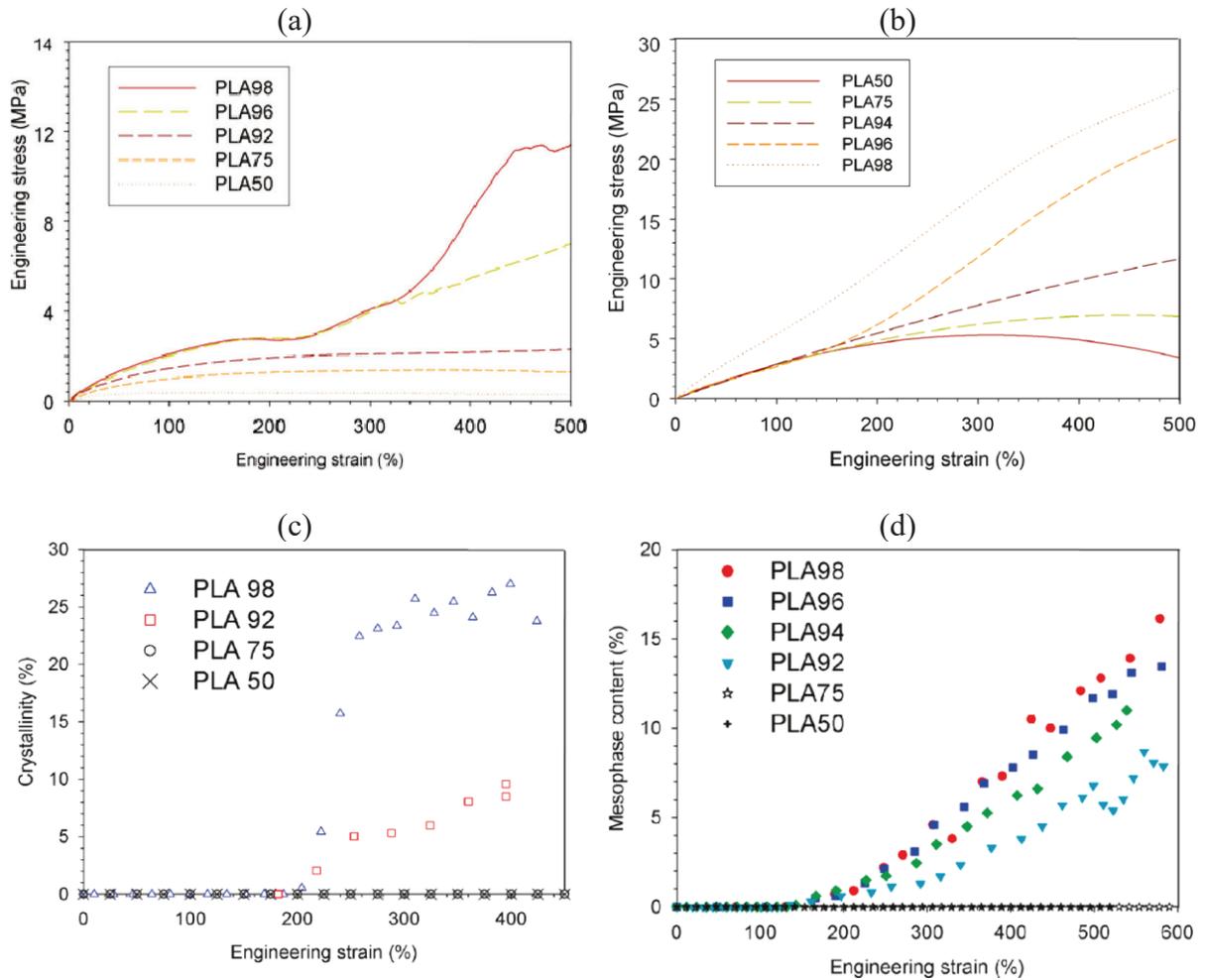


Figure II-23 : Comportement mécanique en fonction du taux de D-isomère du matériau lors d'étirages uni-axiaux à (a) $T_d = 90^\circ C$ et (b) $T_d = T_g + 5^\circ C$ ($\dot{\epsilon} = 0.04s^{-1}$) et évolution du taux de phase (c) cristalline et (d) mésomorphe en fonction de la déformation nominale.

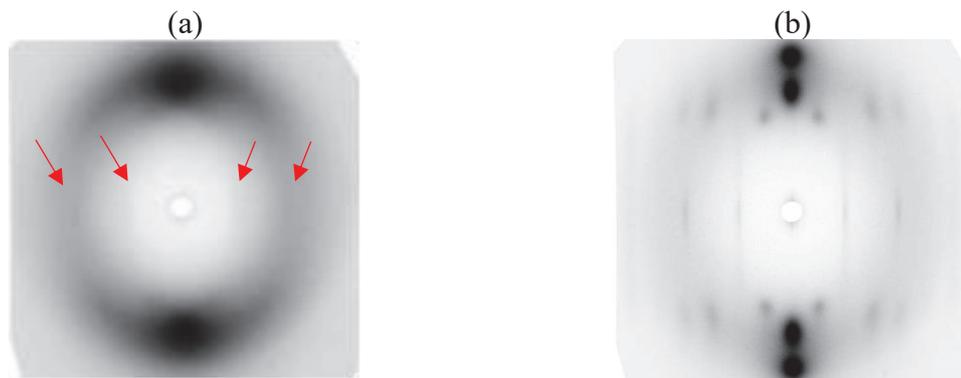
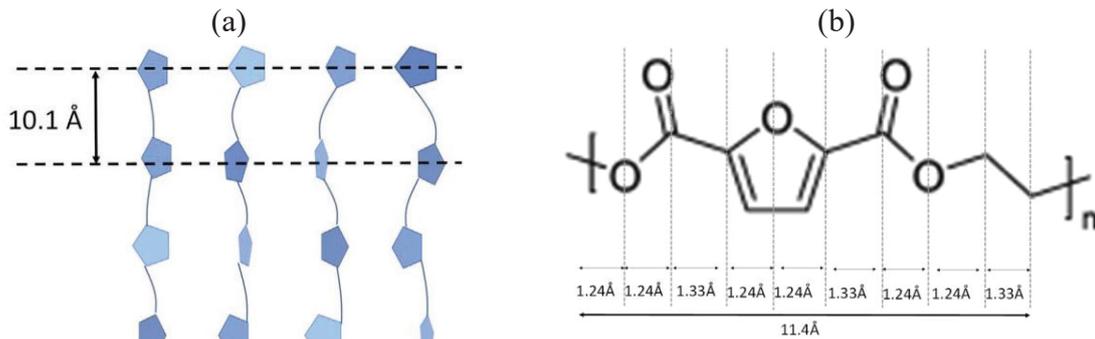


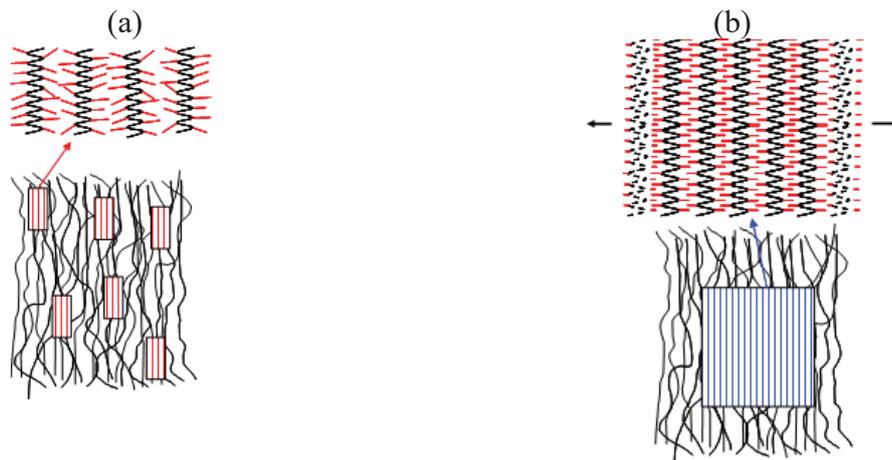
Figure II-24 : Clichés WAXS caractéristiques (a) de la phase mésomorphe et (b) de la phase cristalline du PEF

Les résultats obtenus lors de la caractérisation structurale, présentés Figure II-24, indiquent que la phase mésomorphe dans le PEF est principalement caractérisée par quatre arcs de diffraction en positions polaires ainsi que deux lobes relativement diffus en positions équatoriales. Les arcs de diffraction en position polaire montrent une organisation structurale

régulière le long de l'axe des macromolécules (organisation intramoléculaire) avec une distance de répétition caractéristique de 10.1Å. Le signal équatorial indique quant à lui que les macromolécules sont orientées selon l'axe de sollicitation mais que la distance inter-chaînes n'est pas parfaitement régulière mais relativement distribuée. Ce résultat obtenu dans le cas du PEF est similaire à ceux obtenus dans le cas du PET et sont interprétés par la formation d'une phase smectique dans le matériau. Plus particulièrement, comme l'illustre la Figure II-25.a, nous avons pu proposer un modèle structural pour la phase mésomorphe du PEF constitué par des chaînes macromoléculaires étendues consistant en une succession régulière de plans atomiques formés par les groupes furaniques mais sans régularité inter-chaînes.



Une description de la phase mésomorphe telle que celle proposée initialement pour le PET semble donc pouvoir être transposée au PEF. Cependant, la même étude réalisée sur le PLA, indique des résultats sensiblement différents. En effet, à partir d'analyses SAXS, WAXS et FTIR, nous avons pu, à l'instar de ce qui a été fait pour le PEF et le PET, proposer un modèle structural pour la phase mésomorphe du PLA comme l'illustre la Figure II-26.a.



Contrairement aux cas du PET et du PEF, la phase mésomorphe du PLA est plutôt de type nématique et caractérisée par l'absence d'ordre intramoléculaire et la présence d'un ordre intermoléculaire à moyenne distance impliquant un arrangement latéral de 5 à 6 chaînes macromoléculaires. L'analyse FTIR révèle que dans cette mésophase les macromolécules

adoptent une conformation hélicoïdale imparfaite ce qui explique l'absence d'ordre intramoléculaire, contrairement à ce qui peut être observé dans le cas du cristal (Figure II-26.b). Ces travaux semblent donc montrer que la structure fine des phases mésomorphes est propre à chaque polymère considéré et ne peut donc pas être généralisée.

Propriétés et rôle de la phase mésomorphe

S'agissant des propriétés de la phase mésomorphe, un résultat majeur de mes travaux a été de montrer que les propriétés thermiques de la phase mésomorphe du PLA étaient différentes de celles du PET et du PEF. En particulier nous avons pu montrer que la phase mésomorphe du PLA présente un point de fusion ce qui n'a, à ma connaissance, jamais été rapporté dans le cas du PET. Cette fusion se produit aux alentours de 65-70°C, i.e. juste après le passage de T_g , ce qui montre que cette phase est thermodynamiquement stable et cohésive comme en témoigne la valeur calculée de son enthalpie standard de fusion $\Delta H_f^{\text{més}} = 70 \text{ J/g}$ (contre 93J/g pour le cristal α). Concernant le PET et le PEF, la non observation d'une fusion bien définie tend à l'inverse à montrer une stabilité thermodynamique faible des phases mésomorphes de ces matériaux.

S'agissant du rôle de cette phase mésomorphe, nous nous limiterons ici à la comparaison du PLA avec le PET. La démarche adoptée afin d'étudier ce rôle est analogue à celle de Mahendrasigam et al. dans le cas du PET et consiste à suivre l'évolution structurale in situ par WAXS et SAXS lors d'essais de relaxation et ou de chauffe d'échantillons étirés dans des conditions où la phase mésomorphe est induite (Figure II-27).

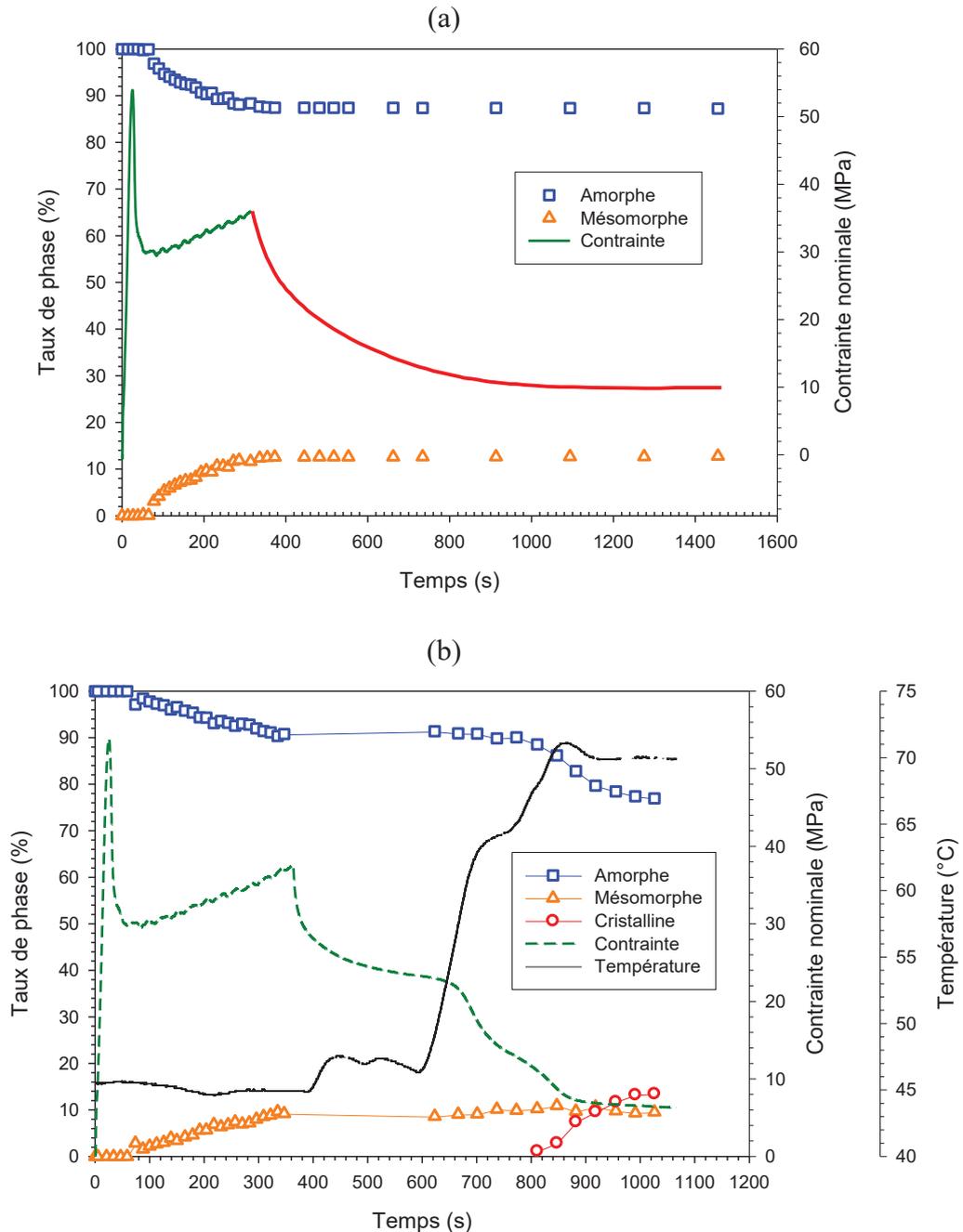


Figure II-27 : évolution de la contrainte nominale et des taux de phases lors (a) d'un essai de relaxation à 45°C et (b) la chauffe d'un échantillon de PLA étiré à 45°C jusqu'à $\epsilon = 300\%$ (i.e. initialement mésomorphe).

Ces résultats montrent clairement que dans le cas d'un essai de relaxation ou dans le cas de la chauffe d'un échantillon étiré chauffé à déformation constante, on n'observe pas de diminution du taux de phase mésomorphe parallèlement à la formation de la phase cristalline. Ainsi dans le cas du PLA, la phase mésomorphe ne joue pas le rôle de précurseur à la cristallisation, i.e. ne constitue pas une structure intermédiaire dans le chemin amorphe \Rightarrow cristal, contrairement au cas du PET. Il semblerait, pour le PLA, que la phase mésomorphe corresponde plutôt à une forme cristalline « frustrée », ou phase para cristalline, qui serait à mon sens une phase

possédant un domaine de stabilité thermodynamique marqué lui permettant « d'exister » et de ne pas être un « état intermédiaire » entre l'amorphe et le cristal.

La « globalisation » de la structure et du rôle de la phase mésomorphe ne semble donc pas possible, au moins à l'heure actuelle. Néanmoins, à mon sens, un rôle de précurseur à la cristallisation ou de phase intermédiaire ou de phase de transition entre l'amorphe et le cristal tel que suggéré dans la littérature me semble peu probable. En effet, si tel était le cas, il devrait être possible d'observer cette phase mésomorphe lors de la cristallisation thermique du PLA ou du PET. Or, à ma connaissance aucun résultat de ce type n'a été rapporté dans la littérature et les nombreux essais que j'ai pu mener en ce sens sont restés vains. La question du rôle potentiel d'une phase mésomorphe sur la cristallisation d'un polymère reste donc ouverte et sera, je pense, l'objet de travaux dans les prochaines années.

Valorisation des résultats : ces travaux ont donné lieu à 7 publications (P30, P40, P44, P53, P61, P64, P65) et 9 communications (I1, I3, O12, O13, O14, O16, O20, O24, O26)

II.2.iii) Évolution structurale induite par déformation uniaxiale dans les polymères semi-cristallins.

L'évolution structurale induite par déformation uniaxiale dans le cas des polymères semi-cristallins étirés entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion est un sujet au cœur de la physique des polymères et ce depuis des années. Le premier modèle abouti décrivant l'évolution microstructurale induite aux grandes déformations a été proposé par Peterlin en 1970⁴⁰. Ce modèle, rend compte de la transformation fibrillaire ayant lieu dans ce type de matériaux, sans à l'époque, prendre en compte la présence de la phase amorphe. Ainsi, un modèle plus complet tenant compte de la phase amorphe a été proposé quelques années plus tard par Shultz⁴¹ en y introduisant les mécanismes de fragmentation lamellaire, cavitation inter-lamellaire... et en illustrant le rôle de la phase amorphe. De nombreux travaux se sont ensuite attachés à caractériser finement les mécanismes de déformation plastique mis en jeu dépendamment de la morphologie cristalline^{42,43,44} (taille des sphérolites, épaisseur des lamelles cristallines...) et de la zone considérée^{45,46} (zone polaire, équatoriale...) mettant en outre en évidence l'existence d'hétérogénéités locales de contraintes dans le cas de matériaux à morphologie sphérolitique^{47,48}. Ainsi on dispose maintenant d'une bonne vision de ce qui se passe à l'échelle mésoscopique dans le matériau. Cependant l'évolution à l'échelle atomique reste encore mal comprise en particulier s'agissant de ce qui se passe au niveau de la structure cristalline lors de la transformation fibrillaire. D'un point de vue microstructural il est maintenant admis que les lamelles cristallines décrites par le modèle classique à repliements de chaînes subissent des transformations lors de cette étape et que la morphologie finale du matériau est de type fibrillaire avec pour caractéristique la présence de cristaux dont l'axe cristallographique contenant les macromolécules est orienté, de manière plus ou moins prononcée, selon l'axe de sollicitation. Néanmoins deux visions s'opposent toujours actuellement sur le fait que les cristaux présents au niveau de la structure fibrillaire proviennent directement ou pas des cristaux initialement présents au sein du matériau. En d'autres mots, les

cristaux présents à la fin de l'étirage sont-ils les mêmes que ceux qui étaient initialement présents.

D'une part il est proposé, notamment par les modèles de Schultz et Peterlin, une fragmentation des lamelles cristallines en blocs cristallins dès les premiers stades de la déformation ; ces blocs cristallins s'alignant ensuite parallèlement à l'axe de sollicitation lors de la fibrillation. Selon ce modèle, les cristaux observés à la fin de l'étirage sont donc (majoritairement) issus des cristaux initialement présents. D'autre part, d'autres auteurs proposent plutôt un mécanisme de fusion-recristallisation pour expliquer les évolutions structurales observées lors de cette transformation fibrillaire^{49,50}. Selon ce modèle, les chaînes constituant les blocs cristallins eux même issus de la fragmentation des lamelles cristallines, seraient « débobinées » lors de la fibrillation et, étant fortement orientés suite à cette transformation, recristallisent sous forme de cristaux de type micellaire. Dans un article de revue de 2007, R. Séguéla, arrive à la conclusion que les mécanismes de fragmentation/réorientation des lamelles cristallines sont à l'origine de la plasticité des polymères semi-cristallins et que le mécanisme de fusion-recristallisation, qui permet d'expliquer la microstructure observée dans le cas d'échantillons étirés plastiquement est en fait une conséquence de ces mécanismes de plasticité⁵¹. Par ailleurs il est également indiqué que seules des preuves indirectes ont été rapportées pour mettre en évidence ce mécanisme de fusion-recristallisation. Afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension concernant cette question, deux « polymères modèles » ont été étudiés. D'une part le PLA semi-cristallin initialement sous forme α et d'autre part le PVDF semi-cristallin initialement sous forme α . Ces deux polymères ont été choisis car, lors de l'étirage, ils cristallisent sous des formes α' et β respectivement et ces deux structures cristallines ont une signature par WAXS différente de celles des structures initiales comme l'illustre la Figure II-28.

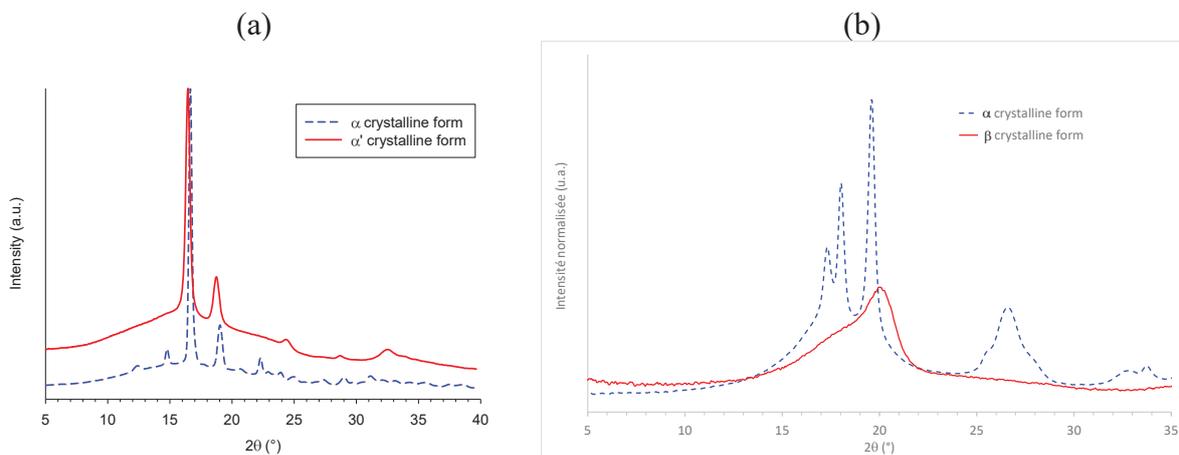


Figure II-28 : comparaison des profils d'intensité intégrée pour les phases cristallines induite thermiquement et sous sollicitation pour (a) le PLA et (b) le PVDF.

Ainsi, comme l'indiquent les profils d'intensité présentés, il sera possible de distinguer l'origine de la ou des phases cristallines présentes lors de la déformation et également de les quantifier. Pour plus de détails concernant la méthodologie utilisée pour la quantification des différents types de phase, se référer à la publication [52]. L'évolution des taux de phases cristallines thermiques (i.e. initiale) et mécanique (i.e. induite durant l'étirage) en fonction de la déformation ainsi que les clichés SAXS pris à différents taux de déformation sont présentés

Figure II-29. La transformation fibrillaire débute vers $\varepsilon \approx 60\%$ comme en témoigne l'apparition d'une diffusion centrale horizontale sur les clichés SAXS. Les données WAXS, pour ce même taux de déformation, indiquent l'apparition de la forme cristalline α' induite mécaniquement. Avec l'augmentation de la déformation, la transformation fibrillaire se poursuit se traduisant par une augmentation de la proportion du cristal induite mécaniquement parallèlement à une diminution du cristal de forme α , initialement présent au sein du matériau. Durant l'essai on assiste donc à une destruction, qui peut s'apparenter à une fusion, du cristal initialement présent et en parallèle, à la formation d'une forme cristalline induite mécaniquement.

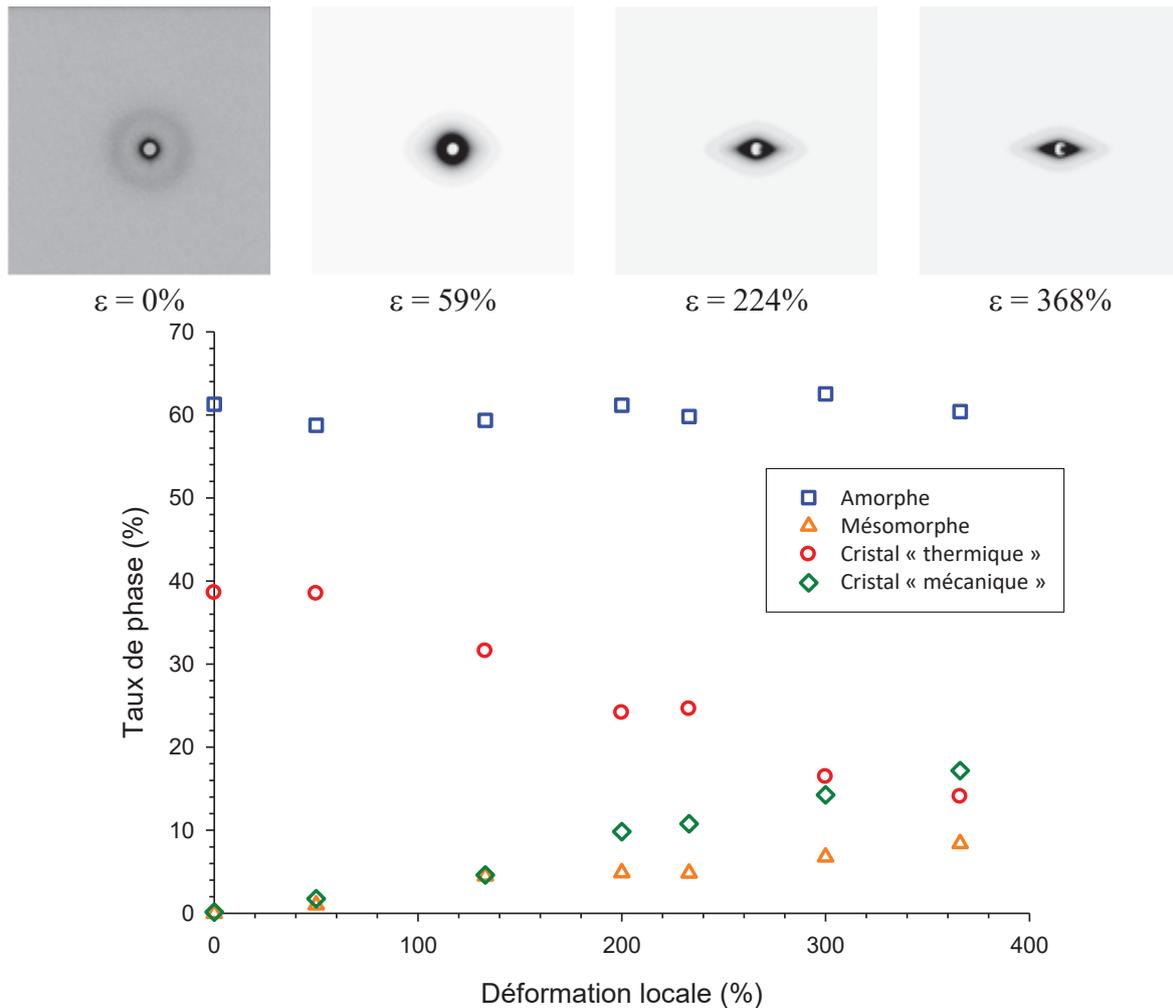


Figure II-29 : Clichés SAXS et évolution des différents taux de phases en fonction de la déformation pour $T_d = 90^\circ\text{C}$ (l'axe de sollicitation est vertical)

Une étude similaire a été menée de manière qualitative sur le PVDF. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-30.

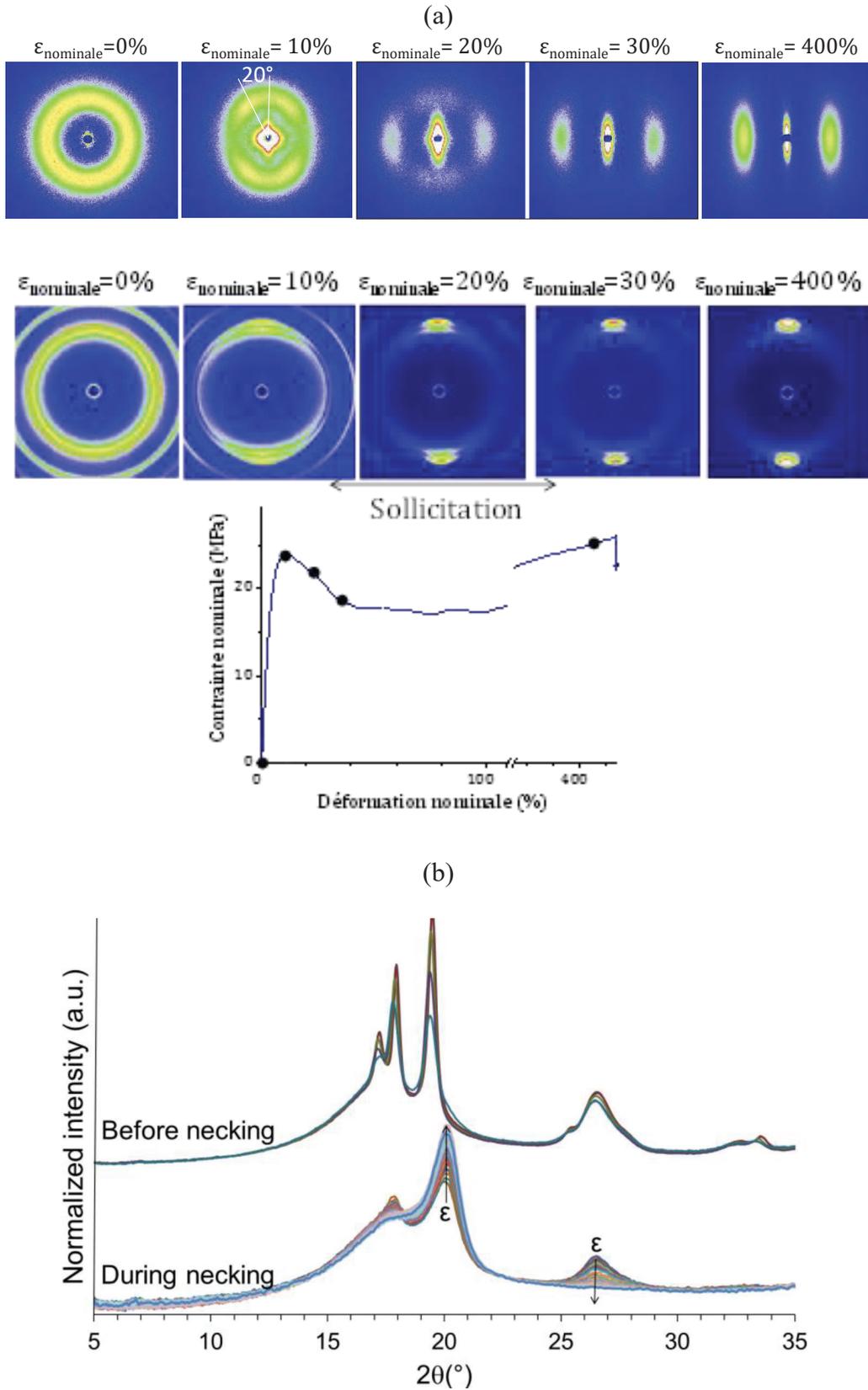


Figure II-30 : (a) Clichés SAXS et WAXS et (b) évolution des profils d'intensité intégrée en fonction de la déformation lors de la déformation uniaxiale du PVDF ($T_d = 90^{\circ}\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$)

Les résultats obtenus indiquent, de manière analogue à ce qui a pu être observé dans le cas du PLA, une diminution du taux de phase initialement présente avec l'augmentation de la déformation au profit de la phase cristalline induite mécaniquement. Par ailleurs le calcul du taux de cristallinité en fonction de la déformation indique que ce dernier diminue jusqu'à la striction. Au passage de la striction on assiste à une forte diminution de taux de phase cristalline α au profit de la teneur en phase β . Ainsi, une fois la striction passée, le matériau est majoritairement sous forme β même s'il reste quelques pourcents de phase α , cette teneur en « phase α post-striction » dépendant fortement de la température. Durant la propagation de la striction et lors du stade de durcissement consécutif, on observe une diminution graduelle de la teneur en phase α au profit de celle de phase β . Ce changement de phase cristalline ayant lieu à taux de phase amorphe constant il est difficile de savoir s'il a pour origine une « fusion » de la forme α par débobinage des macromolécules qui recristallisent ensuite sous forme β ou alors une transformation de phase cristalline $\alpha \Rightarrow \beta$ suite à une déformation de la maille cristalline α . Ainsi il apparaît que la phase cristalline induite lors de l'étirage est pour partie formée à partir de la phase amorphe orientée et d'autre part d'une transformation de phase cristalline $\alpha \Rightarrow \beta$ lors de la propagation de la striction.

Les résultats précédents ont ainsi permis « d'affiner » le modèle de Peterlin au sens où ils apportent des éléments s'agissant de l'évolution structurale lors de la striction du matériau qui conduit à l'obtention d'une morphologie fibrillaire. Tout d'abord il apparaît que la fragmentation lamellaire est bien à l'origine de la plasticité et qu'un mécanisme de fusion-recristallisation a lieu lors de cette transformation fibrillaire. De plus, même si certains blocs cristallins fragmentés persistent lors du passage de la striction, le mécanisme de fusion-recristallisation semble prédominant. De fait la structure cristalline dans la structure fibrillaire des polymères semi-cristallins est constituée de cristaux « nouveaux » formés lors de la striction et ces derniers ont une structure de type cristaux à chaînes étendues.

Valorisation des résultats : ces travaux ont donné lieu à 2 publications (P45, P59) et 4 communications (O16, O21, O24, O26)

II.3) Apport de la diffraction et de la diffusion X à l'étude des microstructures et des phénomènes physiques associés.

Comme mentionné au début de ce chapitre, l'objectif de cette partie est de montrer quel a été mon apport, en particulier au travers de l'utilisation des techniques SAXS et WAXS, au niveau de la détermination et de la compréhension des relations entre (micro)structure et propriétés des matériaux polymères ou à matrice polymères.

II.3.i) Étude de systèmes polymères nanocomposites.

Les travaux que j'ai pu mener autour des nanocomposites à matrice polymères ont été initiés durant mon séjour postdoctoral à l'IMCN (Louvain-la-Neuve, Belgique) où l'intérêt était surtout porté sur l'élaboration des matériaux. Ces travaux ont été approfondis par la suite en se focalisant plutôt sur l'étude et la compréhension de l'interface entre la charge et la matrice.

Les systèmes nanocomposites à matrice polymères ont connu un intérêt croissant depuis leur développement dans les années 1990⁵³. L'intérêt porté à cette génération de matériaux vient en outre du fait que pour des systèmes charge-matrice judicieusement choisis et mis en œuvre, un gain de propriétés considérable peut être obtenu grâce à l'ajout de seulement quelques pourcents en masse de charge. Les nombreux travaux menés ont entre autres mis en évidence que le gain en termes de propriétés est principalement conditionné par :

- Le degré de dispersion des nanocharges et la morphologie du nanocomposite⁵⁴.
- La teneur en charges (de l'ordre de quelques pourcents).
- Le facteur de forme et l'orientation de la charge dans le matériau⁵⁵.
- L'interface/interphase entre la charge et la matrice⁵⁶.

Les trois premiers facteurs ont été largement étudiés dans de nombreux systèmes polymères – charges^{57,58,59,60}. Le dernier point, à savoir l'interface charge-matrice, a quant à lui été l'objet de moins d'études approfondies et un état de l'art montre que ce paramètre, bien que souvent énoncé pour expliquer l'amélioration des propriétés observées, reste encore mal compris.

Dans les travaux présentés ci-après, principalement réalisés dans le cadre de la thèse de S. Ouchiar, où un intérêt particulier a été porté à :

- l'influence de la nature de la charge sur la structure et les propriétés thermomécaniques résultantes du matériau considéré.
- l'intérêt potentiel d'utiliser des teneurs en charges élevées.

Cette thèse, bénéficiant d'un financement CIFRE a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec la société Ecomeris et l'objectif d'un point de vue applicatif était de développer des formulations à base de matériaux polymères biosourcés/naturels et d'argiles minérales pour des applications dans l'emballage alimentaire. Ainsi une partie de ces travaux de thèse a porté sur l'étude de nanocomposites à matrice PLA avec différentes charges minérales. Afin de simplifier le problème des charges de formes identiques (i.e. plaquettaires) ayant des tailles comparables et n'ayant pas été modifiées chimiquement ont été choisies. Ainsi

le choix s'est porté sur le talc et le kaolin dont les structures sont représentées sur les figures Figure II-31.a et II-31.b respectivement.

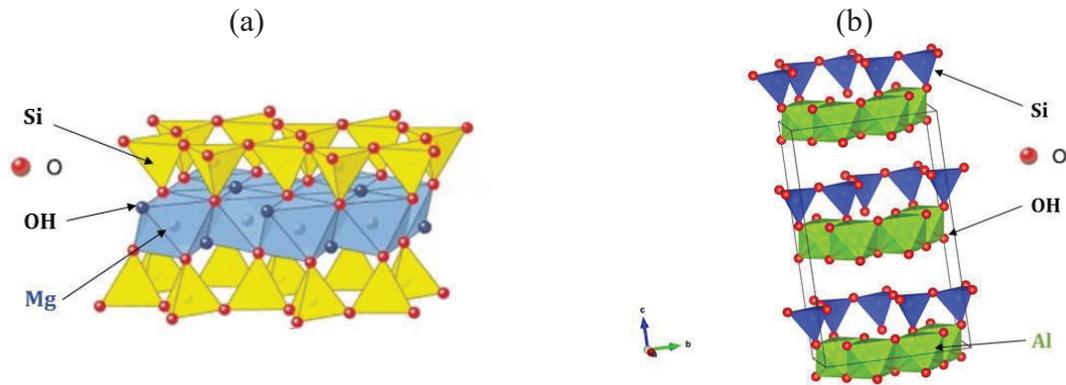


Figure II-31 : représentation de la structure (a) du talc et (b) du kaolin.

Le talc est un silicate magnésien hydraté de composition $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Les feuillets se présentent sous la structure 2:1 et sont électriquement neutres dans le cas idéal. Ainsi aucun élément n'est présent dans l'espace interfoliaire. Le feuillet de talc est constitué d'une couche octaédrique de magnésium comprise entre deux couches tétraédriques de silicates. Il existe de nombreuses études concernant la structure du talc. Le kaolin est un composé de silicate d'aluminium hydraté de formule $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$. Tout comme le talc, les feuillets sont électriquement neutres mais se présentent sous une structure de type 1:1. Des mélanges contenant entre 5wt% et 20wt% ont été élaborés par extrusion-cast en utilisant des conditions identiques dans les deux cas. Des micrographies caractéristiques de la morphologie et du degré de dispersion des matériaux ainsi obtenus sont présentés sur la Figure II-32.

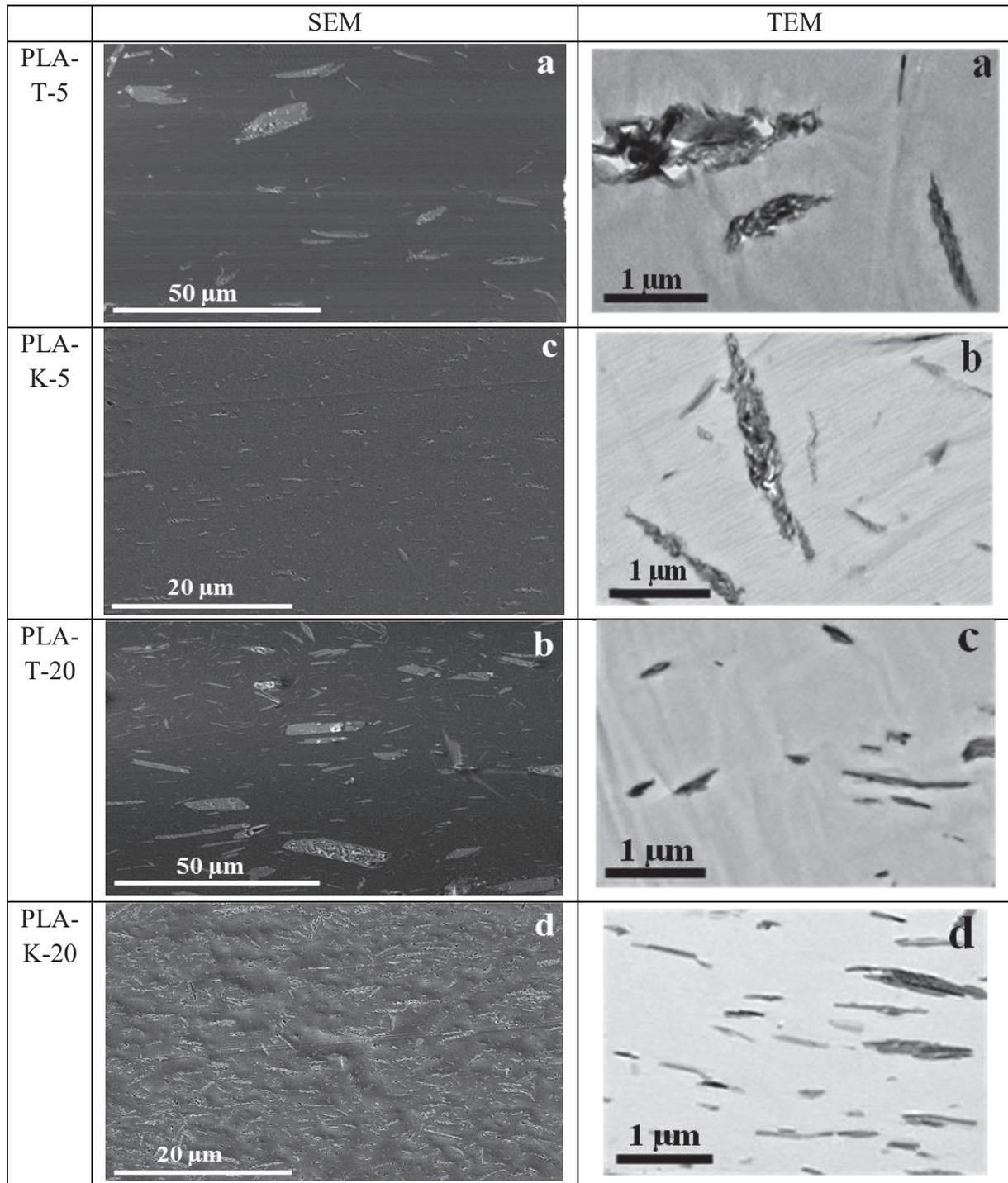
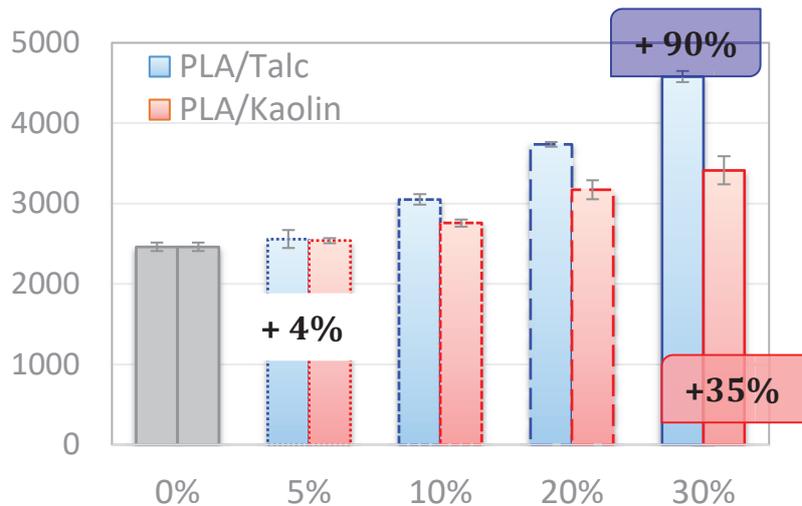


Figure II-32: micrographies (a)-(d) MEB et (e)-(h) MET des nanocomposites étudiés (Notation : PLA-X-W avec X la nature de la charge (T) = talc et (K) = kaolin et W le pourcentage massique de charge introduite).

L'analyse morphologique montre d'une part que deux niveaux d'échelle sont à considérer pour décrire la dispersion des charges dans la matrice PLA. Tout d'abord, à l'échelle de la particule primaire (i.e. à l'échelle micrométrique) une meilleure dispersion et une taille moyenne de particules plus faibles sont observées dans le cas du Kaolin. Le même constat peut être fait à l'échelle du feuillet d'argile, i.e. à l'échelle nanométrique, où un plus grand nombre de feuillets isolés sont observés dans le cas des nanocomposites PLA-kaolin. Le nanocomposite PLA-talc

présente donc une dispersion moins bonne que son homologue à base de Kaolin. À noter également que dans les deux cas les particules et feuillets d'argiles sont réparties de manière orthotrope dans le film élaboré. Enfin les analyses ont également montré que l'augmentation de la teneur en charge n'avait pas d'influence significative sur l'homogénéité et l'état de dispersion des charges que ce soit pour les matériaux à base de talc ou de kaolin. Les propriétés mécaniques d'usage de ces matériaux (module d'Young et élongation à rupture) ont ensuite été étudiées. Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure II-33.

(a)



(b)

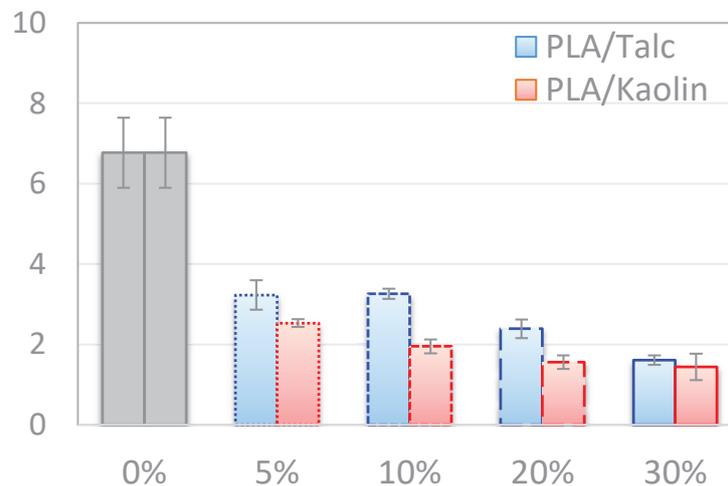


Figure II-33 : Évolution du (a) module d'Young et (b) de l'élongation à rupture en fonction de la teneur en charges pour les matériaux PLA-talc et PLA-kaolin.

Tout d'abord les résultats mettent en évidence, de manière assez classique pour des matrices vitreuses à température ambiante, que l'incorporation de charges minérales dans le PLA fragilise le matériau. Par ailleurs, il apparaît également qu'un gain en termes de rigidité du matériau n'est observé que pour des taux de charges importants, supérieurs à ceux traditionnellement utilisés dans le cas des systèmes nanocomposites. Cela s'explique par le fait que la dispersion à l'échelle nanométrique des systèmes étudiés est faible mais montre l'intérêt

d'utiliser des taux de charges importants dans des matériaux ayant vocation à être produits à l'échelle industrielle. De manière plus surprenante, ces résultats montrent également que l'augmentation de la rigidité du matériau avec la teneur en charge est nettement plus importante dans le cas des matériaux PLA-talc alors que ce sont ces mêmes matériaux qui présentent la moins bonne dispersion. Il apparaît donc clairement ici que ce paramètre à lui seul ne permet pas d'expliquer le comportement observé. En particulier, la seule différence entre les deux charges considérées ici étant leur composition chimique, les différences observées doivent donc provenir des propriétés à l'interface entre les constituants.

Afin d'obtenir des informations sur cette interface, les données obtenues ont été modélisées par le modèle d'Halpin-Tsai dont l'équation est :

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{(1+A.B.\varphi_f)}{(1-B.\varphi_f)}$$

$$\begin{aligned} \text{Où : } A &= 2 \frac{L}{T} \\ B &= \frac{R-1}{R+A} \\ R &= \frac{E_f}{E_m} \end{aligned}$$

Avec :

- E_c , E_m et E_f les modules d'Young du composite, de la matrice et de la charge respectivement.
- L et T la longueur et l'épaisseur de la charge.

Comme le montre l'équation, le modèle d'Halpin-Tsai prend en compte les modules des différents constituants mais également le facteur de forme de la particule. Également le modèle est basé sur une hypothèse d'interface parfaite, i.e. parfaitement cohésive, entre la matrice et la charge. La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées en fonction du taux de charge est présentée sur la Figure II-34. (À noter que les deux niveaux d'échelles de la morphologie ont été pris en compte dans les calculs).

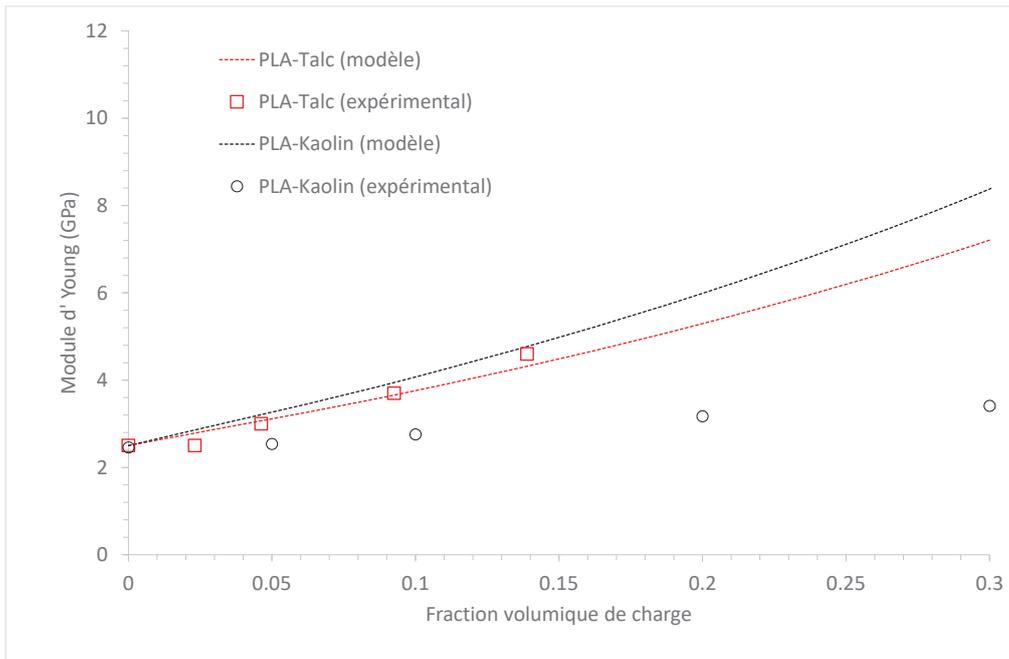


Figure II-34 : Évolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique en charge et comparaison avec les valeurs théoriques prédites par le modèle d'Halpin-Tsai

Les résultats montrent un bon accord entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs mesurées dans le cas du PLA-talc alors que dans le cas des matériaux à base de kaolin, le module d'élasticité mesuré est systématiquement inférieur au module prédit, cette différence étant de plus en plus marquée avec l'augmentation de la teneur en charges. Cette différence est attribuée au fait que l'hypothèse d'interface parfaite n'est pas valide dans ce cas.

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation et la compréhension de ces propriétés d'interface, l'évolution structurale induite lors de la cristallisation isotherme du matériau a été suivie in situ par SAXS et WAXS pour les différents matériaux. Une représentation synthétique des résultats obtenus est présentée sur la

Figure II-35.

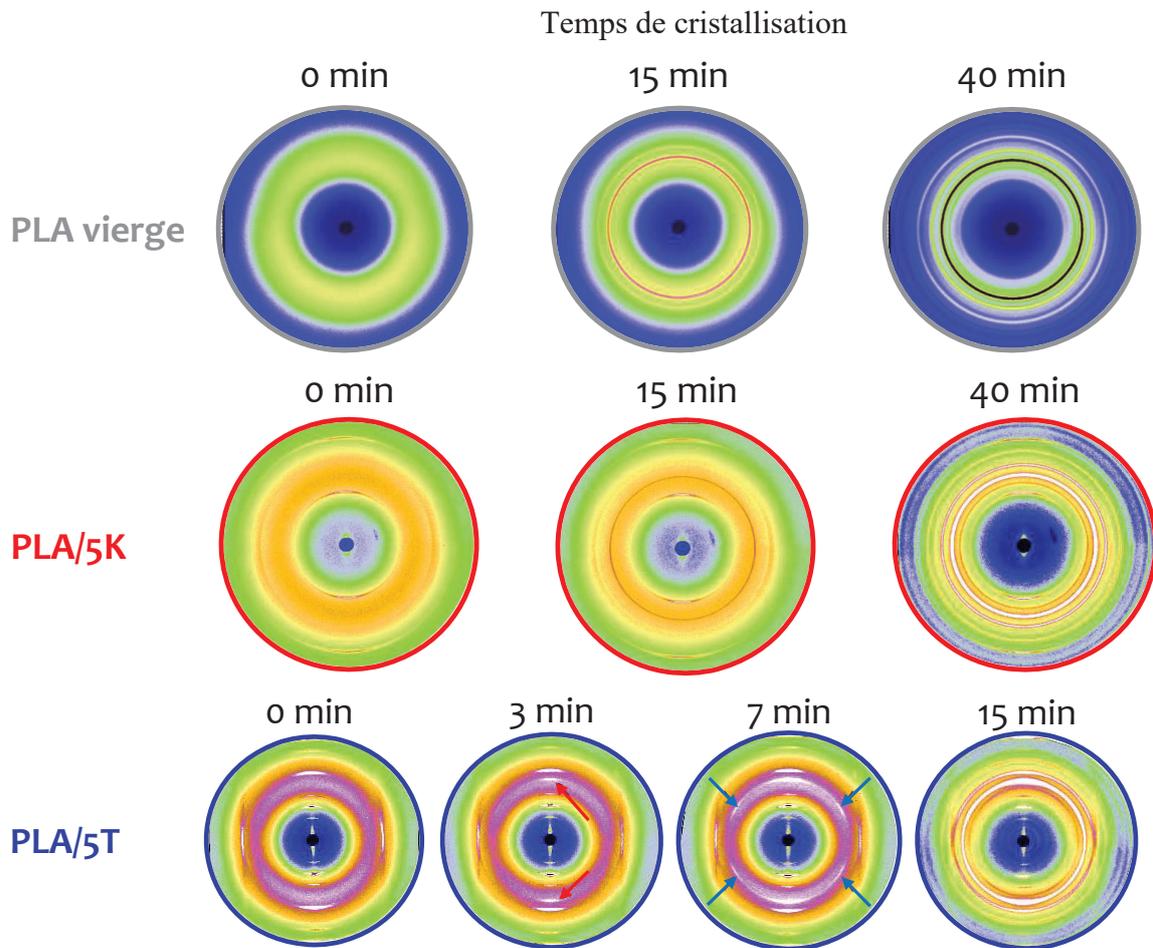


Figure II-35 : Clichés WAXS obtenus in situ lors de la cristallisation isotherme depuis l'état solide à $T_c = 120^\circ\text{C}$ du PLA, du PLA-5K et du PLA 5-T (Note les clichés ont été pris le long de la tranche du matériau).

Dans le cas du PLA vierge et du PLA chargé avec du Kaolin, une cristallisation isotrope du matériau est observée, les cinétiques de cristallisation pour les deux matériaux étant comparables. A l'inverse, pour le PLA chargé avec du talc, la cristallisation est accélérée et non plus isotrope mais orientée. Plus particulièrement l'analyse des clichés obtenus indique que les cristaux de PLA croissent, dès le début de la cristallisation, perpendiculairement à la surface des plaquettes d'argile. Ensuite, pour des temps de cristallisation plus importants, on observe une « isotropisation » de l'intensité des anneaux de diffraction. La cristallisation du PLA se produit donc en deux étapes, une première pendant laquelle des cristaux de PLA croissent perpendiculairement à la surface des plaquettes de talc, et une seconde étape caractérisée par une croissance cristalline isotrope de la matrice, dans des zones éloignées des charges.

Discussion :

Il a été montré dans les systèmes PLA-argiles, l'existence d'interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les groupements C=O des macromolécules de PLA et les groupes Si-OH présents à la surface des plaquettes d'argile⁶¹. La présence de ces interactions spécifiques est souvent invoquée pour expliquer l'amélioration des propriétés thermomécaniques du matériau tel que l'effet renfort ou l'effet nucléant de la particule. Les résultats précédemment discutés montrent que la présence de ces interactions n'est pas une condition suffisante à une amélioration des propriétés ou une modification du comportement du matériau. En effet dans notre cas, le talc mais également le kaolin, présentent des groupements Si-OH en surface or un effet notable de la charge n'est observé que dans le cas du talc. (N.B. même si le kaolin ne présente que deux fois moins de surface silicatée par comparaison avec le talc, un effet devrait tout de même être noté, en particulier en considérant que son degré de dispersion est meilleur que pour le talc.) Ainsi, en plus de la possibilité de pouvoir former ces interactions favorables, il faut également qu'il y ait des relations cristallographiques entre la matrice et la charge pour pouvoir observer un effet sur le comportement et les propriétés du matériau et pouvoir maximiser le nombre d'interactions charge-matrice. Par ailleurs, les résultats SAXS obtenus dans le cas des matériaux PLA-talc cristallisés thermiquement ont mis en évidence la présence d'une longue période indiquant que les lamelles cristallines, perpendiculaires à la surface des plaquettes d'argiles, sont-elles même autoorganisées. Ainsi la présence d'une charge judicieusement choisie permet d'obtenir un matériau localement nanostructuré avec une interface charge-matrice très cohésive. Ce type de matériau peut donc potentiellement présenter des propriétés mécaniques considérablement améliorées.

II.3.ii) Influence de la charge sur la structuration induite par étirage.

Une autre partie de mes travaux de recherche s'est intéressée à l'influence de la charge sur la structuration du matériau lors de l'étirage. En effet bon nombre d'études ont mis en évidence une influence de la charge sur les propriétés d'usage du matériau ou, plus spécifiquement dans le cas du PLA, sur sa cinétique de cristallisation. Cependant, très peu d'études se sont attachées à voir quelle pouvait être l'influence de la charge et de la teneur en charge sur l'évolution structurale induite lors de la déformation bien que ces éléments soient capitaux d'un point de vue appliqué, en particulier lors de la mise en œuvre du matériau. Aussi une étude a été menée sur l'influence de la présence d'une charge, mais également de sa teneur, sur le comportement mécanique ainsi que sur l'évolution structurale associée dans le cas de sollicitations uni ou biaxiales. Les résultats présentés seront ceux obtenus dans le cas des matériaux à matrice PLA chargés avec du talc. En effet pour ces matériaux, un effet nucléant du talc sur la cinétique de cristallisation induite thermiquement a été largement mis en évidence. Aussi il serait intéressant de savoir si cet effet nucléant est également rencontré dans le cas d'une cristallisation induite mécaniquement. La Figure II-36 présente les courbes contrainte-déformation nominales en fonction de la teneur en talc obtenues dans le cas des matériaux PLA-talc étirés à 70°C et 90°C.

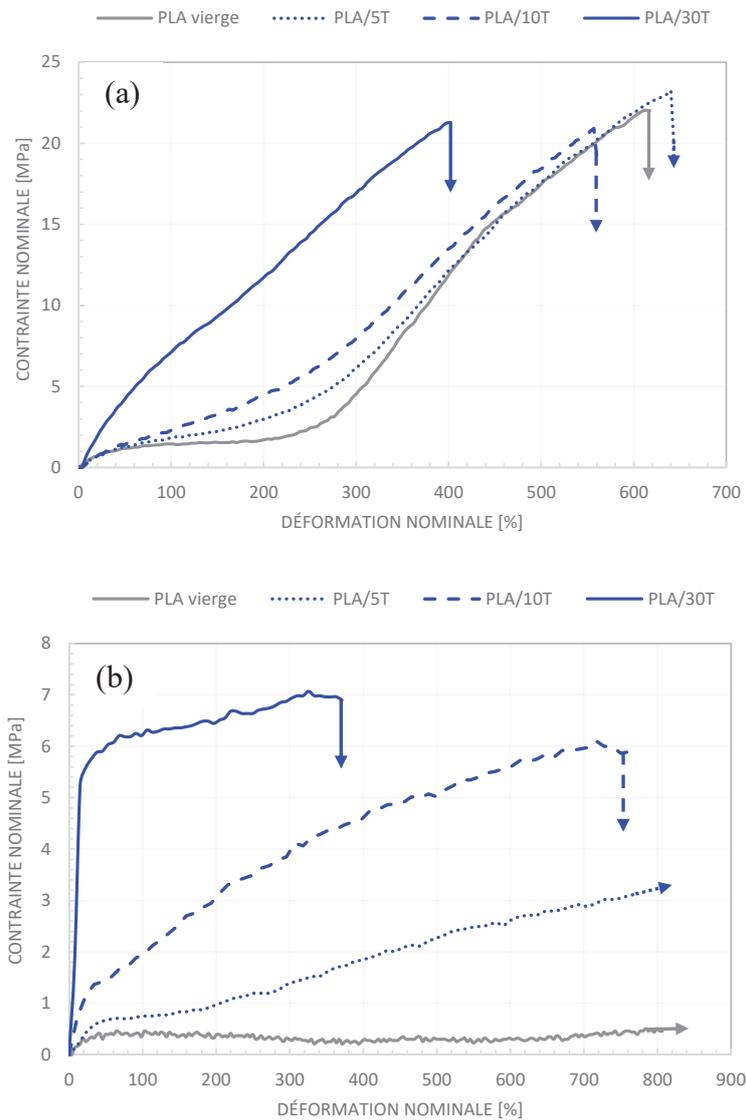


Figure II-36 Courbes contrainte nominale – déformation nominale obtenues pour les échantillons PLA/T étirés uniaxialement à (a) $T_d = 70^\circ\text{C}$ (b) $T_d = 90^\circ\text{C}$ ($\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)

La Figure II-36.a montre que pour des teneurs en talc faibles à modérées il n'y a que peu d'effet de la présence de charges sur le comportement mécanique à $T_d = 70^\circ\text{C}$. En effet le stade de consolidation, associée à une cristallisation induite sous étirage débute vers $\epsilon = 250\%$ quel que soit le matériau et se poursuit jusqu'à $\epsilon \approx 600\%$. À l'inverse seul un stade de durcissement est observé dans le cas du matériau chargé à 30wt% qui présente par ailleurs une elongation à rupture plus faible, de l'ordre de 400%. Pour $T_d = 90^\circ\text{C}$, une influence de la teneur en charge, et ce même pour les teneurs les plus faibles, est clairement mise en évidence. En outre l'augmentation du taux de charges induit une augmentation des contraintes imposées et un début plus rapide du stade de consolidation. Également l'augmentation de la teneur en charge diminue l'étirabilité du matériau. Afin de déterminer l'origine des différences observées, l'évolution structurale induite lors de la déformation de ces matériaux a été suivie in situ par

SAXS et WAXS. Les clichés WAXS caractéristiques obtenus lors de l'étirage à $T_d = 70^\circ\text{C}$ et $T_d = 90^\circ\text{C}$ sont présentés sur la Figure II-37a et b. respectivement.

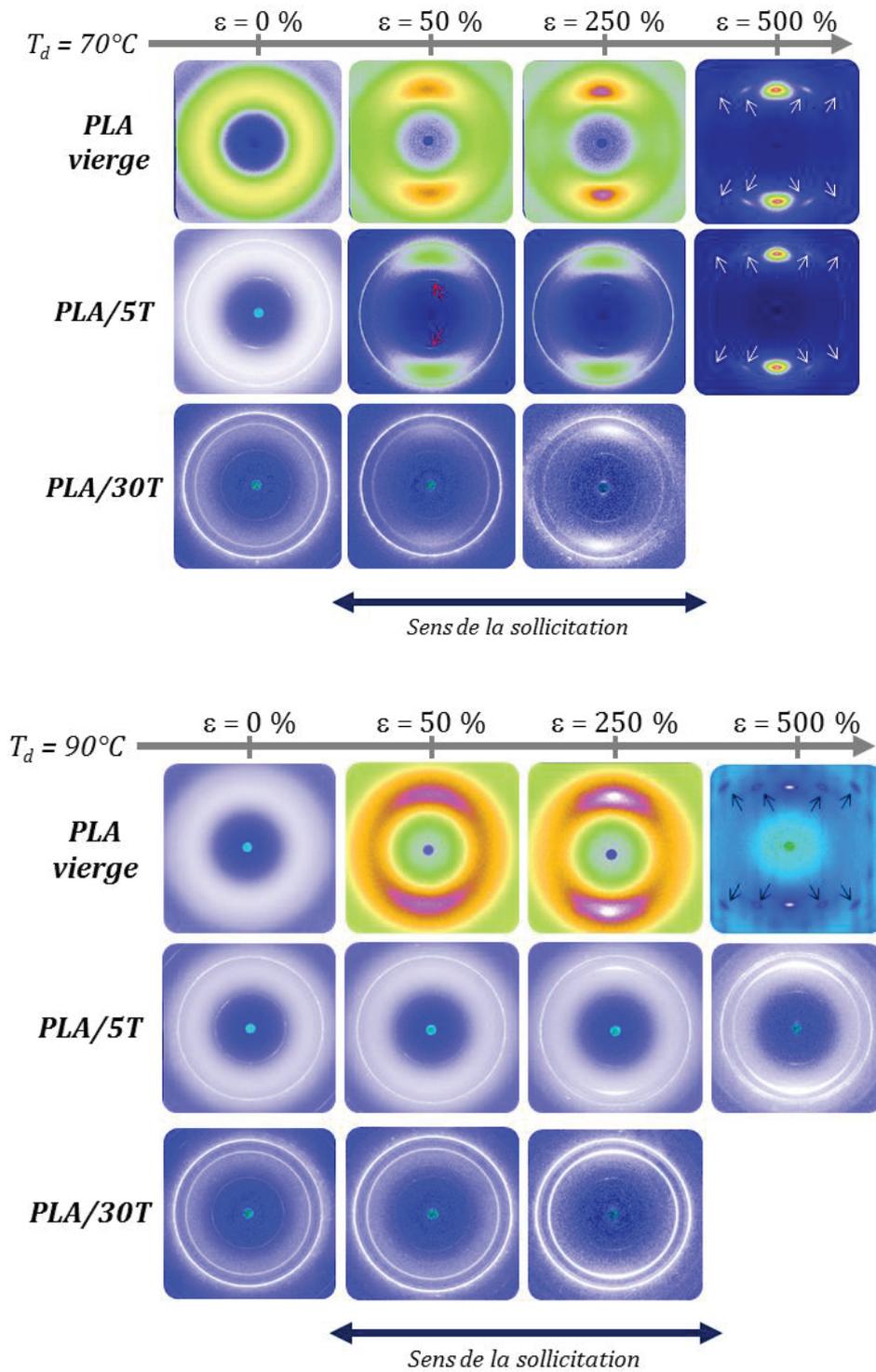


Figure II-37: Clichés WAXS pris à différents taux de déformation pour le PLA, le PLA-5-T et le PLA-30-T déformés uniaxialement à (a) $T_d = 70^\circ\text{C}$ et (b) $T_d = 90^\circ\text{C}$ ($\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)

Pour des taux de déformation jusqu'à 250% à $T_d = 70^\circ\text{C}$, les clichés obtenus sont caractéristiques d'un matériau amorphe orienté. Dans le cas des matériaux chargés avec du talc on observe également lors de la déformation dans cette gamme de taux d'étirage une orientation des plaquettes d'argile dans le sens de sollicitation. Ainsi, la différence de comportement observée pour le PLA-30T n'est pas due à un effet nucléant de la charge qui aurait favorisé la cristallisation lors de l'étirage. C'est donc l'effet renfort intrinsèque à la charge qui est à l'origine de ce comportement. Pour des taux de déformation plus élevés on observe pour le PLA vierge et le PLA 5-T qu'une structure cristalline orientée est formée lors de l'étirage. Ainsi la présence de charge n'a pas d'influence positive sur la formation d'une structure cristalline ou ordonnée lors de l'étirage.

Des résultats différents sont obtenus pour $T_d = 90^\circ\text{C}$. En effet alors que dans le cas du PLA vierge une structuration induite par étirage donnant naissance à une structure cristalline orientée au sein du matériau est observée seulement pour $\varepsilon > 250\%$, la présence de cristaux est détectée des 50-100% de déformation pour le PLA-5T et dès le début de la déformation dans le cas du PLA-30T. Par ailleurs, pour le PLA-30T, une diffraction isotrope du cristal de PLA est observée indiquant que cette dernière n'a pas pour origine unique une cristallisation induite mécaniquement.

II.3.iii) Influence du biétirage sur les propriétés d'usage.

Finalement dans la continuité des résultats précédemment discutés, nous nous sommes également intéressés à l'influence du biétirage et à l'influence de la présence de charges sur la structuration induite et les propriétés d'usage des matériaux. En termes d'influence de la charge sur le comportement mécanique, des résultats analogues aux précédents ont été obtenus dans le cas d'une sollicitation biaxiale effectuée dans des conditions similaires comme le montre la Figure II-38.

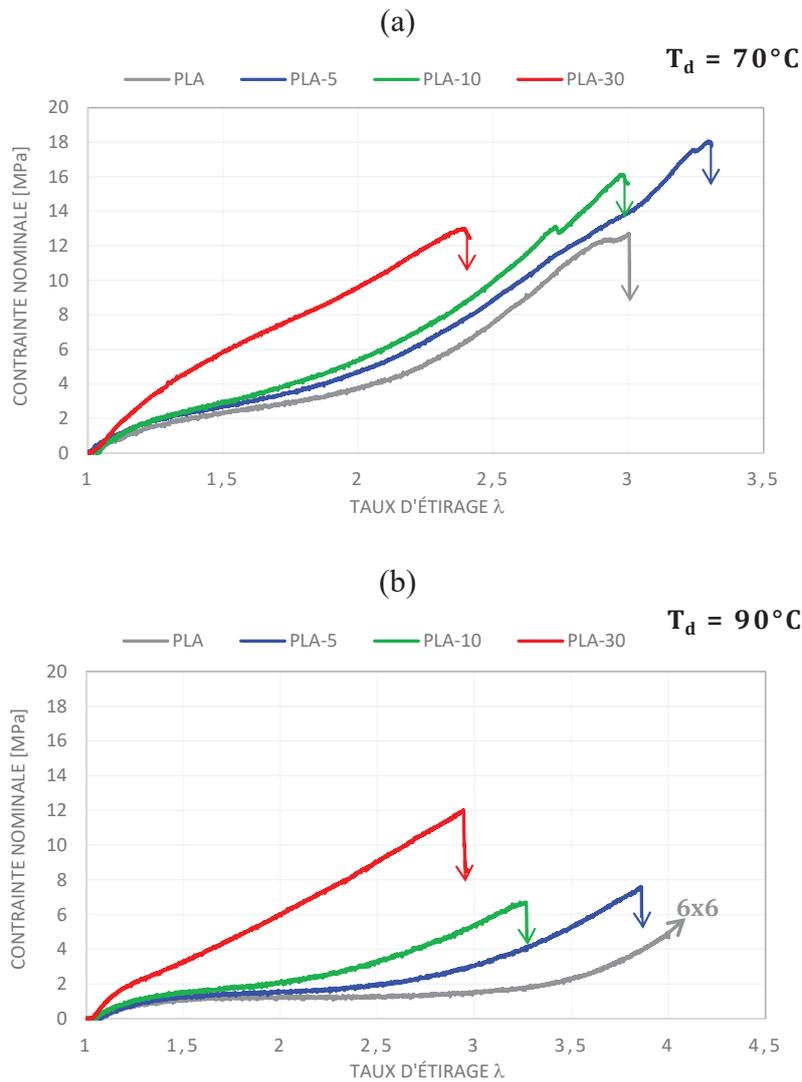


Figure II-38 : courbes contrainte nominale – taux d'élongation obtenues lors d'une sollicitation biaxiale du PLA vierge et de nanocomposites PLA-talc pour une température (a) $T_d = 70^\circ\text{C}$ et (b) $T_d = 90^\circ\text{C}$ ($\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$)

Tout comme dans le cas de l'étirage uniaxial, la présence de charges à des teneurs faibles à modérées n'a que peu d'effet sur le comportement mécanique observé pour des températures d'étirage proches de T_g . En outre la biétirabilité du PLA chargé jusqu'à des taux de l'ordre de 10wt% n'est pas impactée de façon significative. Pour une teneur en charges plus élevée, seul un stade de durcissement est observé et on note une diminution de la biétirabilité du matériau. Les résultats de caractérisation structurale par WAXS des échantillons biétirés à $T_d = 90^\circ\text{C}$ sont présentés sur la Figure II-39.

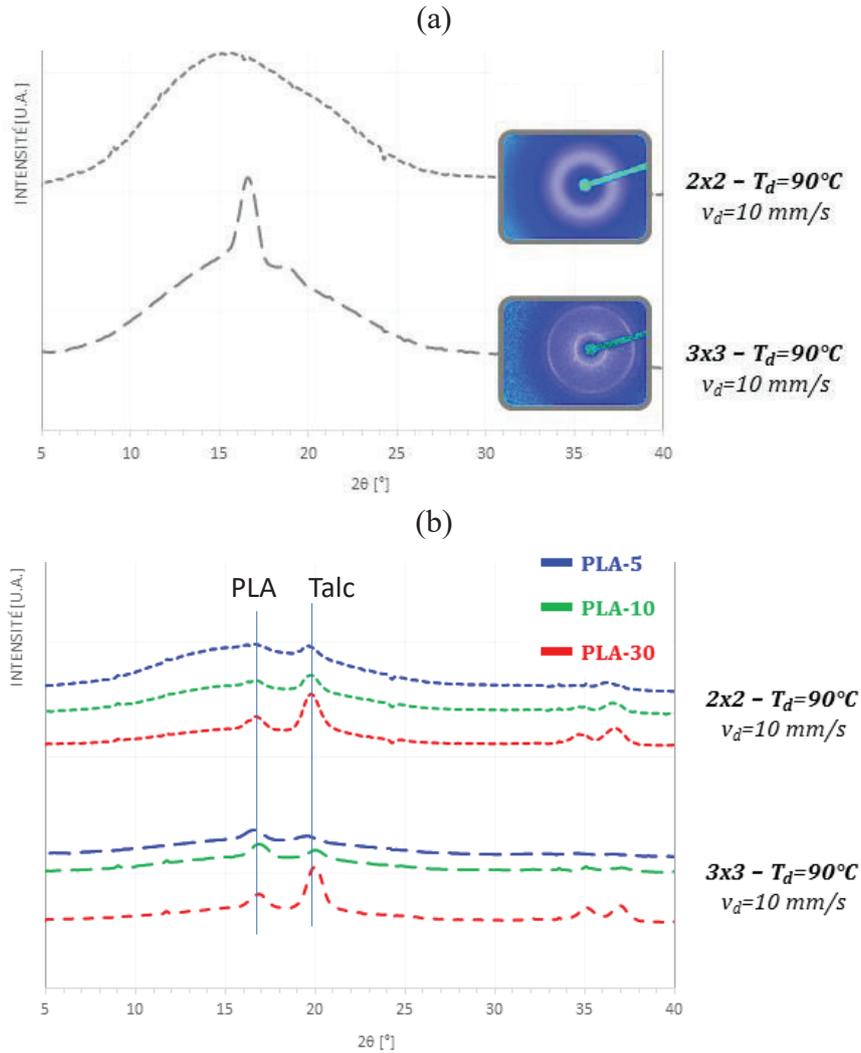


Figure II-39 : évolution des profils d'intensités en fonction du taux de biétirage pour (a) le PLA vierge et (b) des nanocomposites PLA-T contenant différents taux de charges ($T_d = 90^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 0,1\text{ s}^{-1}$).

Du point de vue de l'évolution structurale induite lors du biétirage il apparaît :

- Dans le cas du PLA vierge, que le matériau se structure pour des taux de biétirage $\lambda \times \lambda \geq 3 \times 3$ avec la formation d'une phase cristalline α' .
- Que la présence de la charge favorise la cristallisation du matériau à $T_d = 90^\circ\text{C}$

Discussion

Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'une charge ayant un effet nucléant sur la cristallisation du polymère influence l'évolution structurale induite par déformation et de fait son comportement mécanique. En outre il apparaît que l'effet de la présence de cette charge est double. D'une part, comme l'ont montré les résultats obtenus sur les essais mécaniques uniaxiaux, l'effet nucléant de la charge peut induire une cristallisation thermique lors de l'essai de traction favorisant ainsi le durcissement structural observé. Cependant, dans le cas des essais biaxiaux, le temps de l'essai est beaucoup plus court que lors des essais uniaxiaux (i.e. 50s vs 300-700s) et il a été vérifié qu'aucune cristallisation thermique n'est induite quel que soit le

matériau pour une durée égale à celle de l'essai de biétirage. Ainsi un phénomène de cristallisation thermique ne permet pas d'expliquer un taux de cristallinité plus élevé en présence de charges pour un même taux de biétirage. Pour expliquer ce résultat on peut se référer aux travaux de Le Bourvellec et al.⁶² ou aux travaux que j'ai pu mener sur l'évolution structurale du PLA sous étirage uniaxial⁶³ dans lesquels il est montré que i) la cristallisation induite par étirage débute lorsque la phase amorphe du matériau a atteint un degré d'orientation critique et que le taux de phase cristalline induite est linéaire proportionnel au degré d'orientation de la phase amorphe. Ainsi on peut supposer que la présence d'une charge favorise l'orientation macromoléculaire de la phase amorphe conduisant ainsi à favoriser le durcissement structural du matériau et sa cristallisation induite par étirage.

Dissémination des résultats : ces travaux ont donné lieu à 4 publications (P42, P44, P46, P57) et 5 communications (O19, O22, O26, A10, A12)

II.3.iv) Phénomène de pics de fusion multiple

Le phénomène de fusions multiples est un phénomène couramment rencontré dans le cas des polymères semi-cristallins. Les nombreux travaux sur ce sujet ont mis en évidence trois origines principales à savoir :

- La présence de plusieurs types de phases cristallines au sein du matériau, chacune ayant sa propre température de fusion.
- La présence de deux ou plusieurs types de populations de cristaux (épaisseurs différentes, degrés de perfection des cristaux différents...).
- Une transformation de phase cristalline.
- Un phénomène de fusion-recristallisation durant lequel les cristaux initialement présents petits et défectueux fondent à basse température pour ensuite recristalliser sous une forme plus parfaite avant de refondre.

Afin de déterminer l'origine de ce phénomène dans le cas du Polyéthylène Furanoate (PEF), des expériences SAXS-WAXS simultanées lors d'un suivi in situ de l'évolution structurale lors de la chauffe du matériau ont été réalisées. L'intérêt de réaliser simultanément les analyses SAXS et WAXS est d'obtenir une caractérisation multi-échelle du matériau « au même moment » contrairement aux expériences plus généralement réalisées consistant à faire ces deux mesures l'une après l'autre. Il est ainsi possible de voir si l'évolution structurale du matériau à l'échelle atomique coïncide avec celle observée à l'échelle nanométrique. Afin de contextualiser et illustrer le phénomène de pics de fusion multiples, la structure cristalline analysée ex-situ par WAXS du PEF cristallisé de manière isotherme depuis l'état fondu à différentes températures ainsi que le comportement thermique observé lors de la chauffe des matériaux cristallisés sont présentés sur la Figure II-40.

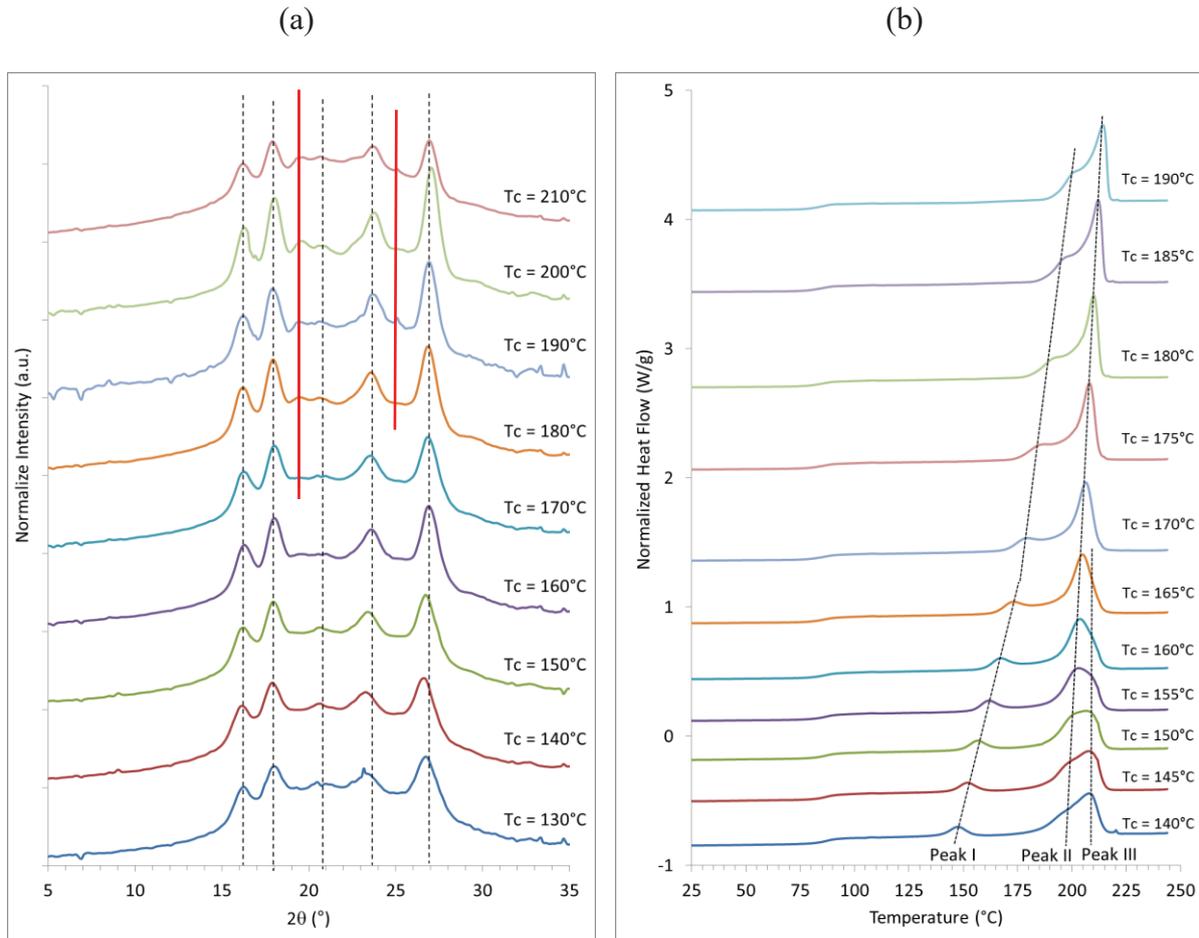


Figure II-40 : (a) Profils d'intensité intégrée et (b) thermogrammes DSC obtenus lors de la chauffe d'échantillons de PEF cristallisés de manière isotherme depuis l'état fondu à différentes températures (T_c)

Il apparaît que la forme cristalline induite diffère suivant que la cristallisation isotherme ait été faite à des températures supérieures ou inférieures à 170°C. En outre, pour des températures de cristallisation supérieures à 170°C, on observe des pics de diffraction supplémentaires ce qui est attribué au fait que la structure cristalline formée soit plus parfaite. De manière analogue au cas du PLA, une forme cristalline défectueuse α' est obtenue pour $T_c < 170^\circ\text{C}$ alors qu'il s'agit de la forme α pour $T_c > 170^\circ\text{C}$. De manière générale, s'agissant du comportement thermique associé on observe i) que ce comportement dépend fortement de T_c et ii) qu'un phénomène de pics de fusions multiples est systématiquement observé avec en outre la présence d'un endotherme de faible amplitude particulièrement marqué pour les faibles T_c . Ce phénomène de pics de fusion multiples dans le cas du PEF n'a donc pas pour origine le type de phase cristalline mis en jeu.

Pour comprendre le comportement thermique observé, l'évolution structurale du matériau lors de la chauffe a été suivie in situ par SAXS et WAXS. En particulier, afin de voir si la forme cristalline initiale (i.e. α' ou α) avait une influence sur ce comportement thermique, deux matériaux cristallisés depuis l'état fondu à 140°C et 190°C respectivement, dénommés PEF-140 et PEF-190, ont été étudiés. Les résultats obtenus sont synthétisés sur la Figure II-41. Les valeurs de la longue période (L_p), de l'épaisseur de la couche amorphe (l_a) et l'épaisseur de la

lamelle cristalline (l_c) ont été obtenus en calculant les fonctions d'autocorrélation à partir des données SAXS à l'aide du logiciel SAXSDAT^{64,65}.

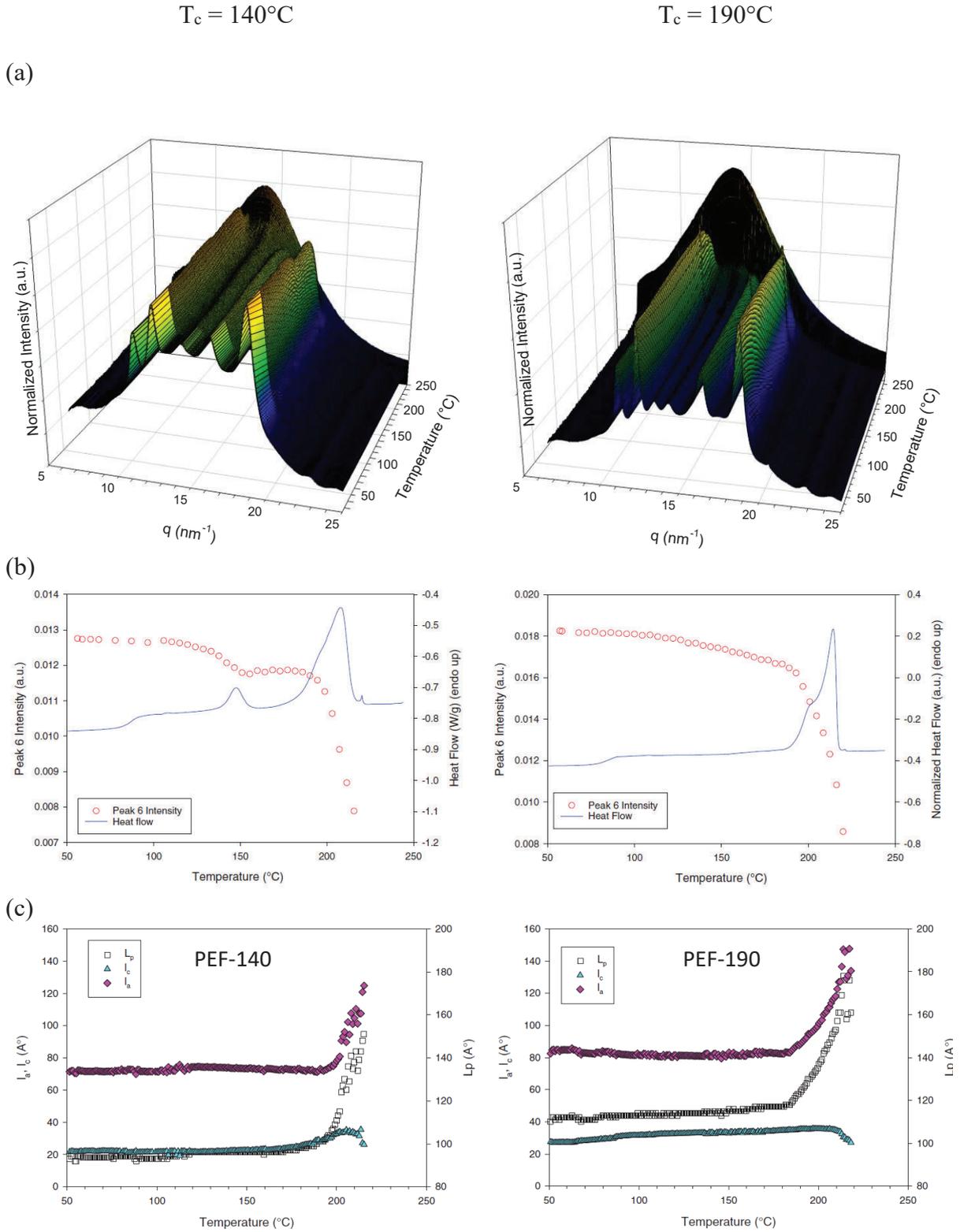
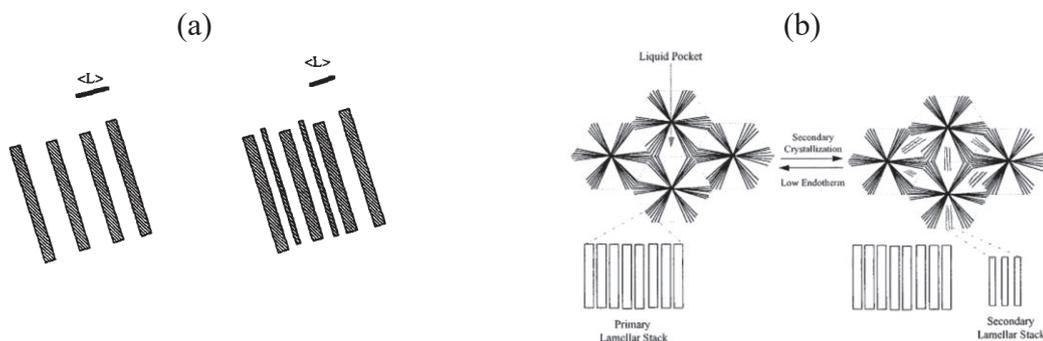


Figure II-41: évolution (a) des profils d'intensité intégrée, (b) du taux de cristallinité et (c) de L_p , l_a et l_c en fonction de la température pour le PEF-140 (colonne de gauche) et le PEF-190 (colonne de droite).

Les données représentées montrent :

- Que l'endotherme de faible amplitude observé aux basses températures correspond à un phénomène de fusion sans changement notable de l'épaisseur des lamelles cristallines. De par sa position aux plus basses températures ce pic peut donc être attribué à la fusion de cristaux de plus faible épaisseur et/ou plus défectueux, autrement dit de cristaux secondaires.
- L'échantillon PEF-140, initialement sous forme α' , ne subit de transformation de phase cristalline $\alpha' \Rightarrow \alpha$ durant la chauffe.
- Dans la zone de température correspondant au début du pic de fusion multiple (dans la région où l'on observe un épaulement sur la gauche du pic principal) on observe, en particulier pour l'échantillon cristallisé à 140°C (i.e. celui présentant les lamelles cristallines les moins épaisses) une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines (l_c). Cette augmentation est suivie par une diminution de l_c dans la zone correspondante à la partie principale du pic de fusion multiple.

A partir de ces données il a donc été possible de montrer que le phénomène de pic de fusions multiples observé dans le cas du PEF cristallisé de manière isotherme est dû à un phénomène de fusion-recristallisation-fusion. Par ailleurs cette étude a également permis d'apporter de nouveaux éléments concernant la nature et la localisation des cristaux secondaires. En effet cette question est toujours débattue dans la littérature avec des résultats rapportés en contradiction. D'une part, il est proposé par Hsiao et al. que les cristaux secondaires soient en fait des lamelles cristallines, plus fines que les lamelles primaires, formées dans un second temps et qui sont situées entre les lamelles cristallines primaires⁶⁶ (Figure II-42.a). A l'inverse, Verma et al. proposent plutôt la formation de ces lamelles cristallines secondaires dans des « poches amorphes » situées dans les sphérolites⁶⁷ (Figure II-42.b). Ainsi selon ce modèle les cristaux secondaires sont « indépendants » des cristaux primaires. Enfin il a également été proposé que ces cristaux secondaires n'aient pas une forme lamellaire mais soient plutôt des petits agrégats de cristaux⁶⁸.



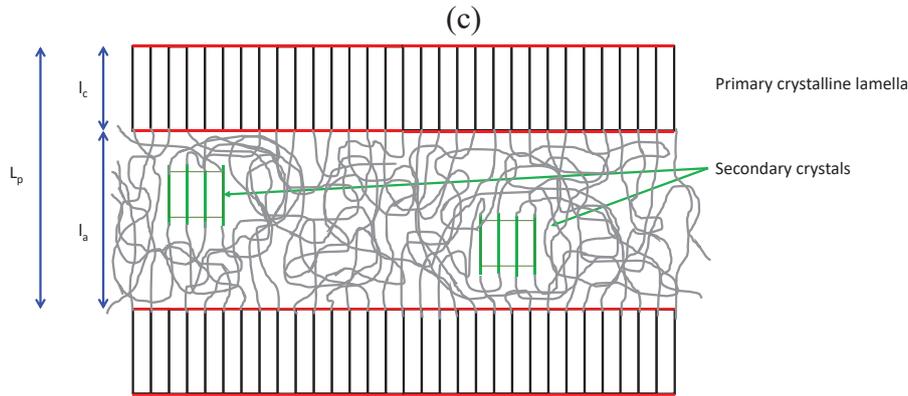


Figure II-42 : représentation schématique de la morphologie des cristaux secondaires proposés (a) par Hsiao et al. (d'après ref [66]) , (b) par Verma et al. (d'après ref [67]) et (c) d'après les résultats de notre étude pour le PEF.

S'agissant de la localisation de ces cristaux secondaires, il apparaît que ceux-ci soient situés entre les lamelles cristallines primaires étant donné que, comme la montré l'étude par DSC, ces cristaux secondaires sont formés en même temps que les cristaux primaires et pas après ces derniers. De plus, les résultats obtenus en SAXS indiquent qu'il n'y a pas d'évolution des épaisseurs des couches amorphes et cristallines durant leur fusion. Par conséquent un modèle de cristaux secondaires défini par des lamelles fines insérées entre les lamelles cristallines primaires ne peut pas être considéré car il aurait nécessairement impliqué une évolution de l_a . Également, une description de la structure cristalline par une combinaison de lamelles primaires épaisses et de lamelles secondaires plus fines devrait conduire à une bi-population observable en SAXS ce qui n'est pas le cas. Le fait qu'aucun signal caractéristique des cristaux secondaires ne soit détecté en SAXS suggère plutôt que ces derniers soient plutôt isolés (au sens où ils ne sont pas régulièrement espacés) et de petites tailles. Ainsi nous avons proposé une nouvelle représentation concernant la morphologie et la localisation des cristaux secondaires comme illustré sur la Figure II-42.c. Selon cette représentation, les cristaux secondaires sont en fait des petites cristallites formées en même temps et localisées entre les lamelles cristallines primaires. S'agissant de leur morphologie, la mobilité moléculaire réduite entre les lamelles cristallines primaires ainsi que la contrainte géométrique imposées par ces dernières laissent à penser qu'un modèle de cristal « bundle-like » (i.e. un cristal formé par une agglomération de chaînes voisines) est plus adapté qu'un modèle classique à repliements de chaînes.

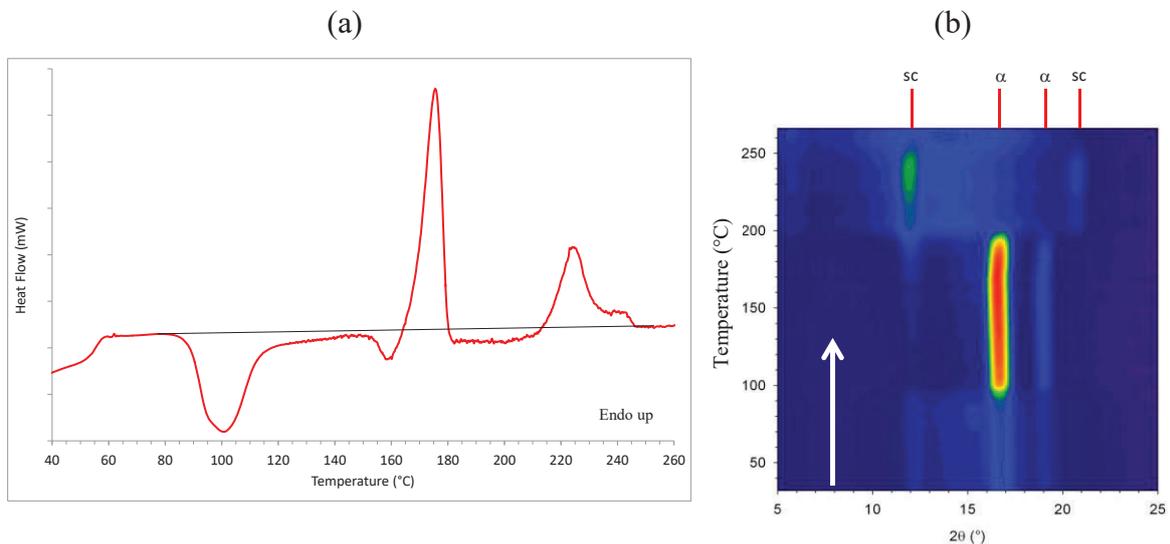
Dissémination des résultats : ces travaux ont donné lieu à 1 publication (P50) et 1 communication invitée (I3)

II.4) L'étude du comportement mécanique comme sonde microstructurale.

Une partie de mes travaux de recherche s'est également portée sur les relations pouvant exister entre le comportement mécanique et la morphologie/topologie des polymères. Même si pour les deux exemples suivants la diffraction-diffusion des rayons X n'a pas joué un rôle central, je tenais à les présenter car ils montrent que l'étude du comportement mécanique peut aussi être utilisée comme une sonde de caractérisation structurale.

II.4.i) Phénomène de séparation de phase induite par la cristallisation.

Le premier exemple s'intéresse au cas des mélanges de polymères miscibles. Plus particulièrement il s'agit ici de relier le comportement thermomécanique à la morphologie cristalline de mélanges PLLA et PDLA. L'intérêt principal des mélanges PLLA-PDLA réside dans le fait que les macromolécules de PLLA et de PDLA peuvent co-cristalliser sous une forme cristalline particulière, i.e. la forme stéréocomplexe (sc), qui présente un point de fusion plus élevé d'environ 50°C par rapport aux formes cristallines rencontrées dans le cas des homopolymères. En outre, en lien avec la partie précédente, un autre objectif de ces travaux est de voir s'il est possible d'induire cette forme cristalline stéréocomplexe par étirage et donc lors du process. En effet, jusqu'à présent, seule la voie par cristallisation thermique a été rapportée pour la formation de cette phase. Le comportement thermique observé pour un mélange PLLA/PDLA 1:1 a été analysé par DSC et WAXS in situ (Figure II-43).



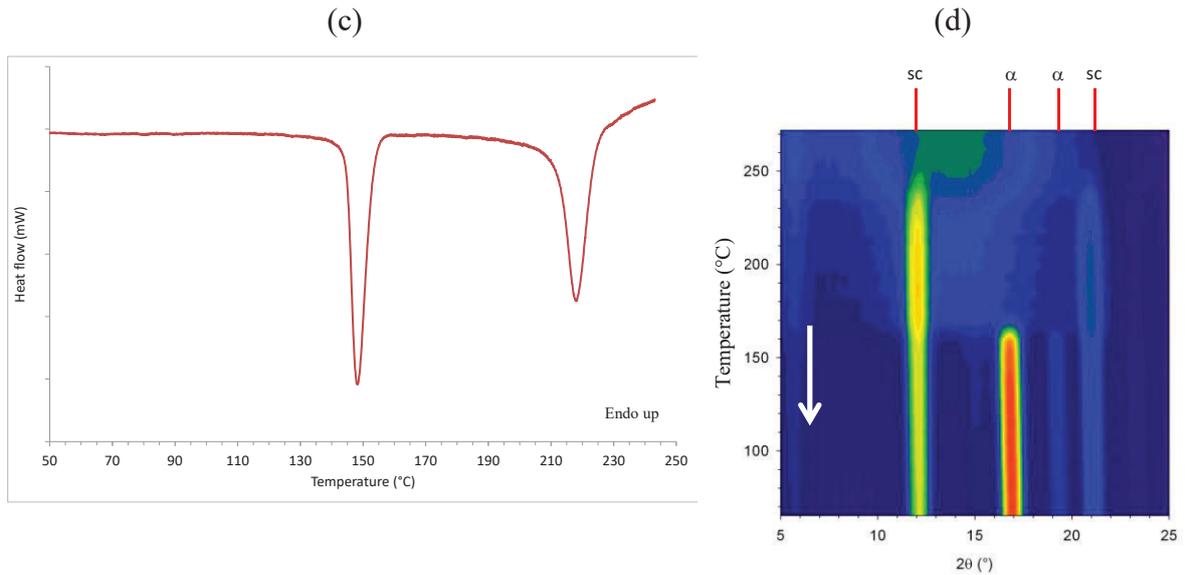


Figure II-43 : Thermogrammes DSC et suivis de l'évolution structurale par WAXS obtenus pour le PLA50 (a-b) lors de la chauffe et (c-d) lors du refroidissement.

Les analyses montrent, en accord avec les résultats rapportés dans la littérature que la formation de la phase cristalline α se fait plutôt à basse température, contrairement à la formation de phase sc qui se produit à des hautes températures, supérieures à la température de fusion de la forme α . Le comportement mécanique et la structuration du matériau sous sollicitation uniaxiale à l'état caoutchoutique a ensuite été étudiée pour différentes températures. Un exemple du comportement mécanique et de l'évolution structurale associée suivie in situ par WAXS est présenté sur la Figure II-44.

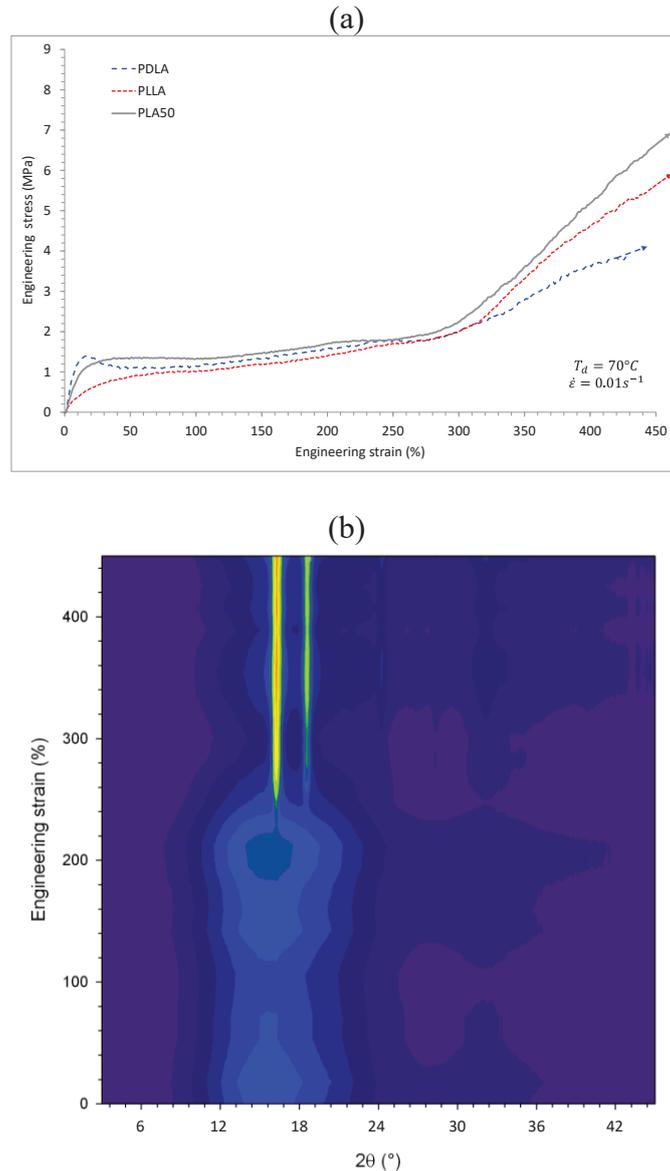


Figure II-44 : (a) Courbes contrainte-déformation nominales obtenues pour le PLLA, le PDLA et le mélange racémique PLLA-PDLA (PLA50) lors d'un étirage à 70°, $\dot{\epsilon} = 0.01s^{-1}$ et (b) évolution des profils d'intensités intégrées pour le mélange racémique.

Du point de vue du comportement mécanique il apparaît que, quel que soit le matériau, un durcissement structural similaire est observé pour $\epsilon \geq 300\%$. L'analyse couplée WAXS indique que ce stade de durcissement coïncide avec la formation de la forme cristalline α' dans le cas des homopolymères (résultats non présentés) ainsi que dans le cas du mélange racémique. Des résultats similaires, à savoir une évolution structurale identique entre les homopolymères et le mélange racémique, ont été obtenus quelles que soient les conditions de sollicitations montrant ainsi qu'il n'est pas possible d'induire mécaniquement cette forme cristalline stéréocomplexe.

L'influence de la structure cristalline initiale sur le comportement mécanique du matériau a également été étudiée pour des matériaux initialement semi-cristallins, l'idée originelle étant de voir si la plasticité des formes cristallines rencontrées dans les homopolymères était identique à celle de la forme sc. Pour cela, des échantillons de formule PLLA/PDLA en ratio 1 :1 ayant subi différents traitements thermiques afin d'induire les formes cristallines α ou/et sc ont été

étirés à l'état caoutchoutique. L'évolution structurale associée a été suivie par WAXS et un exemple des résultats obtenus est présenté sur la Figure II-45.

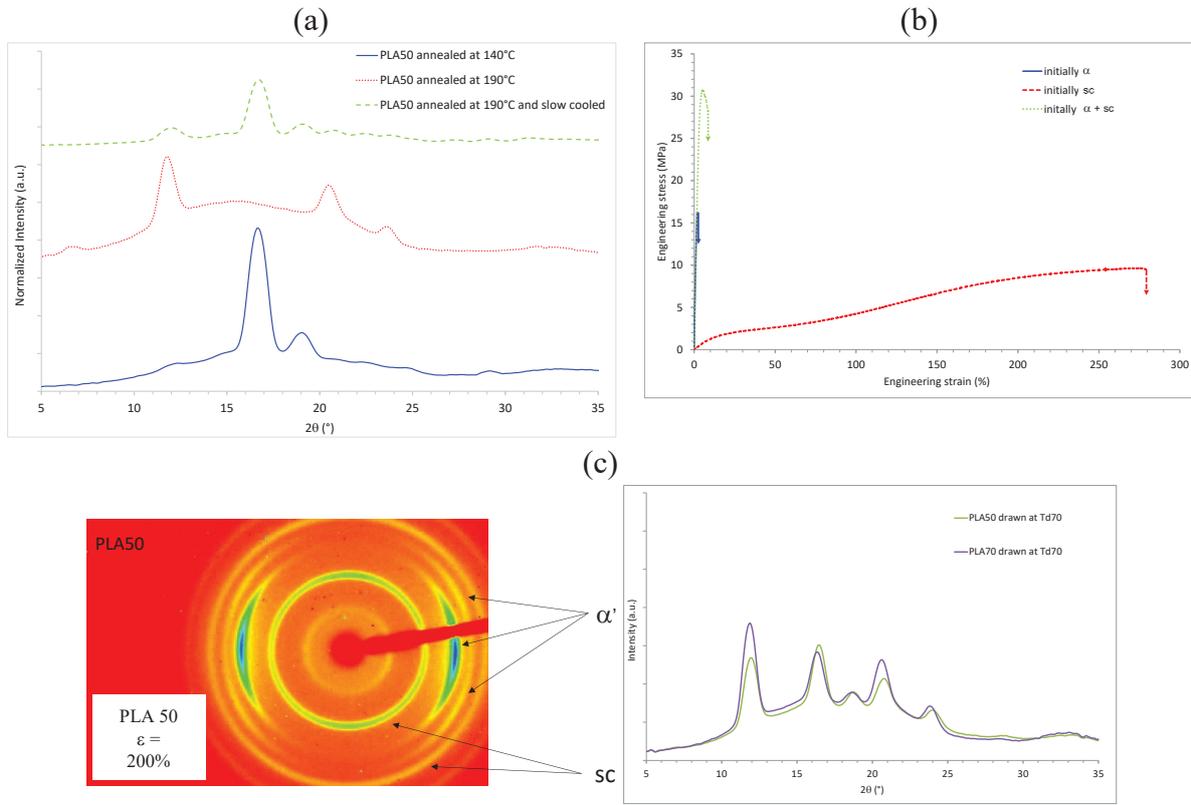


Figure II-45 : (a) Profils d'intensité intégrées des matériaux non déformés ayant subi différents traitements thermiques, (b) comportement mécanique du matériau en fonction de la structure cristalline initiale et (c) analyse WAXS de l'échantillon déformé initialement sous forme sc.

Il apparaît que les échantillons initialement sous forme α , partiellement ou totalement, présentent un comportement fragile alors que les matériaux initialement sous forme sc présentent un comportement ductile, similaire à celui observé dans le cas des homopolymères initialement semi-cristallins sous forme α . L'évolution structurale associée montre que durant l'étirage de ces matériaux on assiste à la formation de la phase cristalline α' alors que les cristaux sous forme sc initialement présents ne semblent pas être affectés par la déformation. De manière surprenante, ces résultats ont montré que dans le cas d'un mélange PLLA/PDLA, la présence initiale de la forme α confère au matériau un comportement fragile alors que dans les cas des homopolymères ces derniers présentent un comportement ductile. L'analyse de la morphologie cristalline a montré des différences entre le mélange racémique et les homopolymères PLLA et PDLA cristallisés dans les mêmes conditions comme l'illustre la Figure II-46.

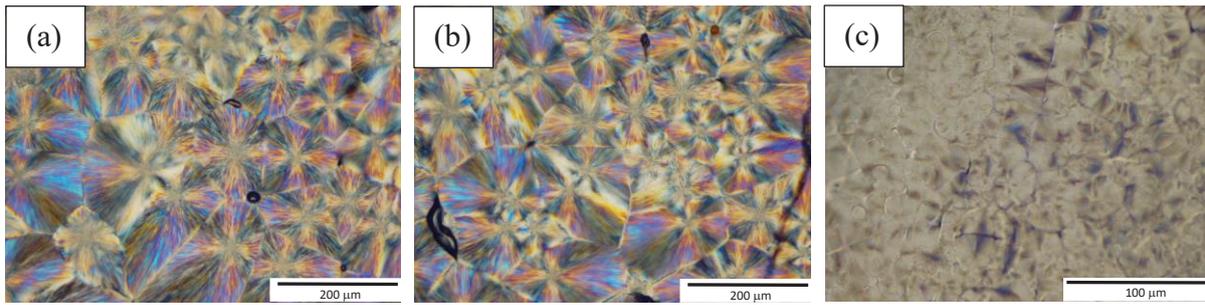
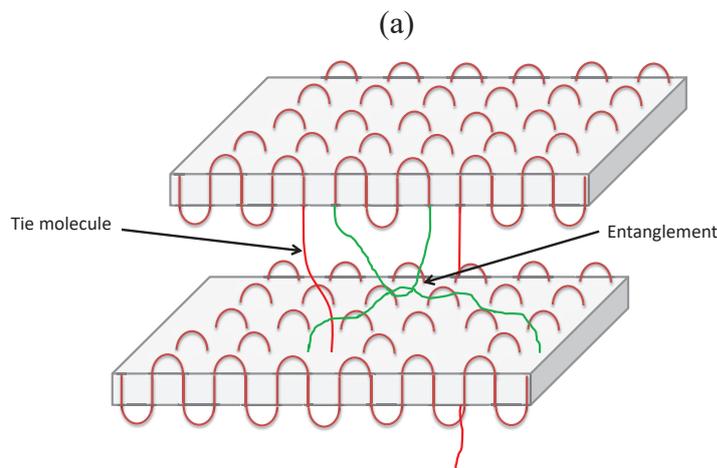


Figure II-46 : Images obtenus en microscopie optique des matériaux recuits à 140°C depuis l'état fondu durant 30 minutes.

Plus particulièrement, dans le cas du mélange racémique, la morphologie sphérolitique qui est observée dans le cas des homopolymères, apparaît comme étant beaucoup plus imparfaite avec des entités cristallines de taille beaucoup plus faibles.

De nombreux travaux portent sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins ont montré que ce dernier est en grande partie dicté par la morphologie cristalline (type de phase, teneur, épaisseur des lamelles...). Néanmoins des travaux plus récents⁶⁹ ont montré que les macromolécules constituant la phase amorphe intra-cristalline jouent également un rôle clé. En effet la réponse mécanique du matériau dépend fortement de la concentration en macromolécules liens (boucles de repliements et macromolécules traversant plusieurs lamelles cristallines) dont le rôle, dans le cas d'un matériau à étiré à l'état caoutchoutique, est d'assurer le transfert de contraintes entre les entités rigides que constituent les lamelles cristallines. Pour en revenir à notre cas d'étude, lors de la cristallisation sous forme α du mélange racémique, les chaînes L-PLA et les chaînes D-PLA vont cristalliser entre-elles pour former des lamelles cristallines de L-PLA et de D-PLA respectivement, les chaînes de L-PLA ne pouvant pas participer à la formation des lamelles D-PLA et inversement. Ainsi dans le cas où des lamelles L-PLA et D-PLA sont voisines on ne retrouvera pas de chaînes liantes comme le schématise la Figure II-47.



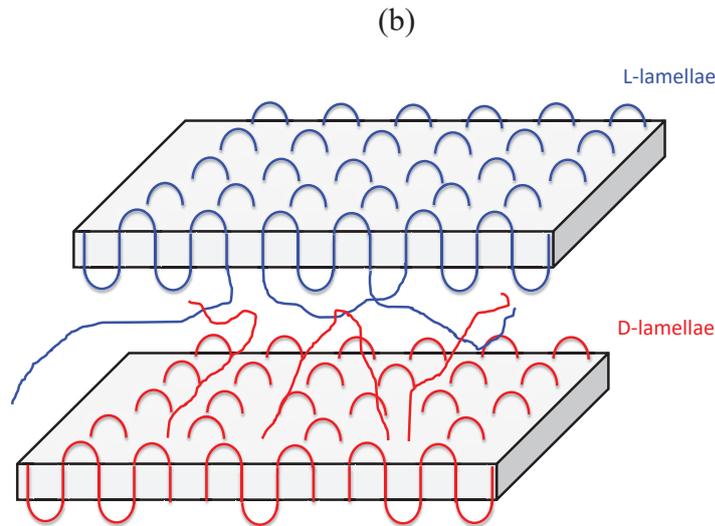


Figure II-47 : représentation schématique d'un empilement de lamelles cristallines montrant les molécules liées et les enchevêtrements dans le cas (a) des homopolymères PLLA ou PDLA et (b) du mélange racémique PLLA/PDLA

En d'autres mots, il y aura localement une séparation de phase entre le L-PLA et le D-PLA qui aura pour conséquence de fortement diminuer le nombre de molécules liantes entre les lamelles cristallines ce qui explique le comportement fragile observé dans le cas du mélange racémique dans lequel des cristaux sous forme α sont présents.

Dissémination des résultats : ces travaux ont donné lieu à 1 publication (P40)

II.4.ii) Influence de la topologie macromoléculaire sur le comportement mécanique du Polylactide.

Des travaux récents visant à comprendre l'influence de l'architecture macromoléculaire sur le comportement du polymère ont également permis de montrer l'intérêt d'utiliser le comportement mécanique comme sonde de la microstructure ⁷⁰. Cette étude porte la comparaison en termes de structure et de propriétés entre un PLA cyclique et un PLA linéaire de masses molaires comparables. L'origine de l'étude est que les polymères cycliques connaissent un intérêt croissant car cette structure de chaîne particulière permet dans certains cas d'améliorer les propriétés du matériau voire de lui en conférer de nouvelles⁷¹. En particulier il est souvent montré qu'une structure de chaîne cyclique a pour conséquence une cinétique de cristallisation plus rapide du fait d'une capacité de diffusion des macromolécules plus importante et d'une densité d'enchevêtrement plus faible. Cependant, les études comparatives menées jusqu'ici, aussi bien expérimentales que basées sur de la modélisation, se sont intéressées à des matériaux de faibles masses molaires pour des applications spécifiques dans le domaine du biomédical par exemple. En particulier, dans le cas du PLA, seules des études dans lesquelles la masse molaire du PLA était inférieure à sa masse entre enchevêtrements (i.e. 5000-6000g/mol) ont été rapportées. Nous nous sommes donc intéressés ici à la comparaison

entre un PLA cyclique et un PLA linéaire de hautes masses molaires ($\approx 30\ 000\text{kg/mol}$, i.e. 5-6 fois M_c).

S'agissant du comportement thermique, les cinétiques de cristallisation isotherme depuis à l'état fondu à différentes températures entre un PLA cyclique et un PLA linéaire sont présentées sur la Figure II-48.

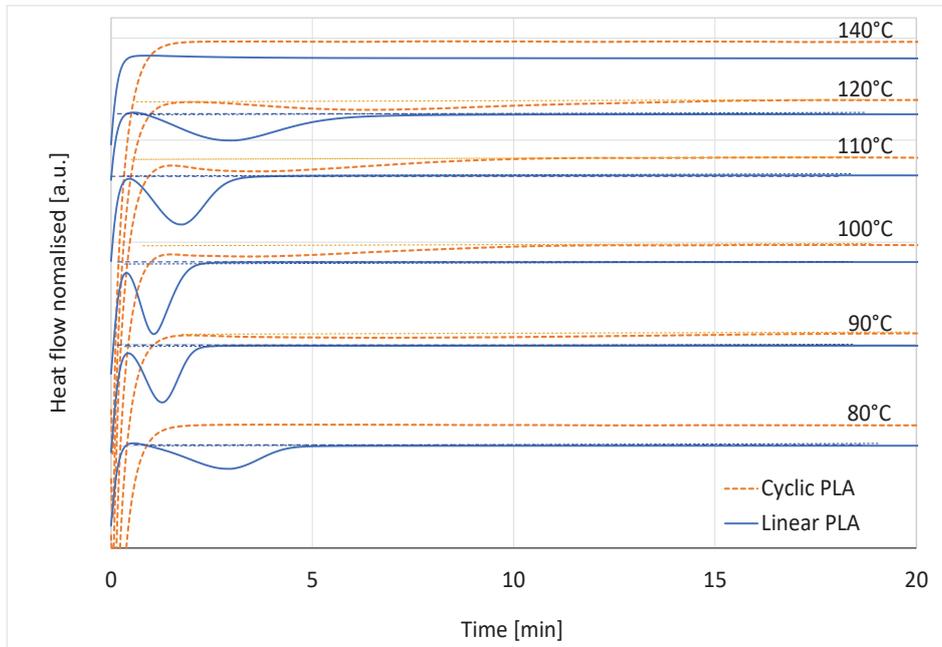


Figure II-48 : Comparaison des cinétiques de cristallisation isothermes mesurées depuis l'état fondu à différentes températures entre le PLA linéaire et le PLA cyclique.

Contrairement à ce qui a été précédemment rapporté dans la littérature pour des PLA de plus faibles masses molaires, il apparaît clairement que le PLA cyclique a une cinétique de cristallisation plus lente que le PLA linéaire suggérant que pour des masses molaires supérieures à la masse molaire moyenne entre enchevêtrements, la mobilité moléculaire des macromolécules cyclique soit plus faible que pour leurs homologues linéaires. La comparaison entre PLA cyclique et PLA linéaire a également été effectuée dans le cas d'un essai de traction uniaxiale à l'état caoutchoutique. Les courbes contrainte nominale – déformation nominale correspondantes ainsi que les clichés WAXS obtenus post-mortem avant et après déformation de l'échantillon sont présentés sur la Figure II-49.

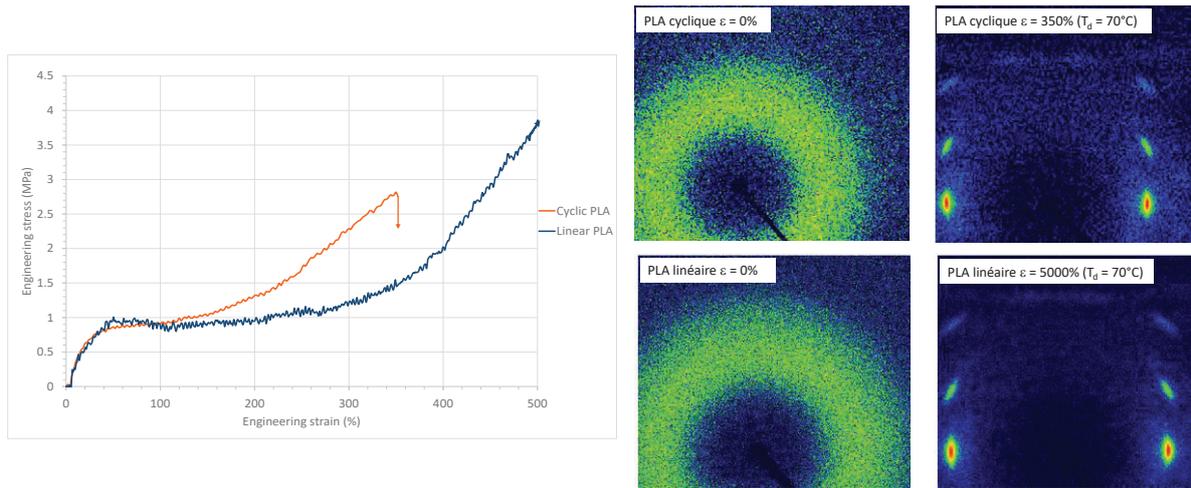


Figure II-49 : (a) courbe contrainte-déformation nominales obtenues lors de l'étirage uniaxial du PLA cyclique et linéaire à $T_d = 70^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 4.10^{-2}\text{s}^{-1}$ et (b) cliché WAXS obtenus avant étirage et avant rupture des matériaux.

S'agissant du comportement mécanique il apparaît que, jusqu'à 100% de déformation, le comportement mécanique des matériaux est identique. Par contre on observe que, dès 100% de déformation, un stade de durcissement est observé dans le cas du PLA cyclique, contrairement au PLA linéaire pour lequel ce durcissement n'apparaît que vers 300% de déformation. Concernant la structure du matériau, les clichés WAXS montrent que les deux matériaux sont initialement amorphes et que, après étirage, le PLA cyclique et le PLA linéaire ont tous deux cristallisé. De plus l'analyse de ces clichés indique que la forme cristalline induite est la même (à savoir α'), les taux de cristallinité induite sont comparables et que les textures induites sont équivalentes en termes de degrés d'orientation. Sachant que le durcissement structural observé lors de la traction a pour origine d'une part un phénomène de cristallisation induite par étirage et d'autre part l'orientation macromoléculaire, il semble donc que les chaînes de PLA cyclique s'orientent plus rapidement que celles de son homologue linéaire durant la déformation.

Afin d'expliquer cette différence les propriétés viscoélastiques de ces matériaux ont été étudiés et il a été montré (données présentées en ref 70) que la masse entre enchevêtrements M_e était la même pour les deux matériaux de même que leur temps de relaxation moyen. Par ailleurs, contrairement à ce qui a pu être rapporté par exemple dans le cas du polystyrène cyclique⁷², un plateau caoutchoutique est clairement observé pour le PLA cyclique. La présence de ce plateau indique clairement que les macromolécules de PLA cyclique peuvent former un réseau enchevêtré comme son homologue linéaire. Sachant que les PLA macrocycliques sont synthétisés par une réaction de transestérification intramoléculaire⁷³, les macrocycliques de PLA sont nécessairement indépendants les uns des autres au sens où ils ne peuvent pas s'interpénétrer. Ainsi afin d'expliquer les comportements observés nous avons proposés une représentation macromoléculaire du PLA cyclique, représentée sur la Figure II-50, selon laquelle le réseau d'enchevêtrements dans le cas du PLA cyclique peut se faire par interpénétration des chaînes cycliques. Comme l'illustre la Figure II-50, l'interpénétration de ces macrocycles peut conduire à la formation de nœuds d'enchevêtrements quasiment bloqués et c'est cette interpénétration des macrocycles qui conduit à un réseau d'enchevêtrement

beaucoup moins labile que dans le cas de chaînes linéaires expliquant ainsi i) la mobilité macromoléculaire plus faible du PLA cyclique induisant sa cinétique de cristallisation plus lente et ii) la cinétique d'orientation des macromolécules plus rapide sous étirage liée au fait que pour le PLA cyclique les macromolécules sont moins sujettes au phénomène de désenchevêtrement.

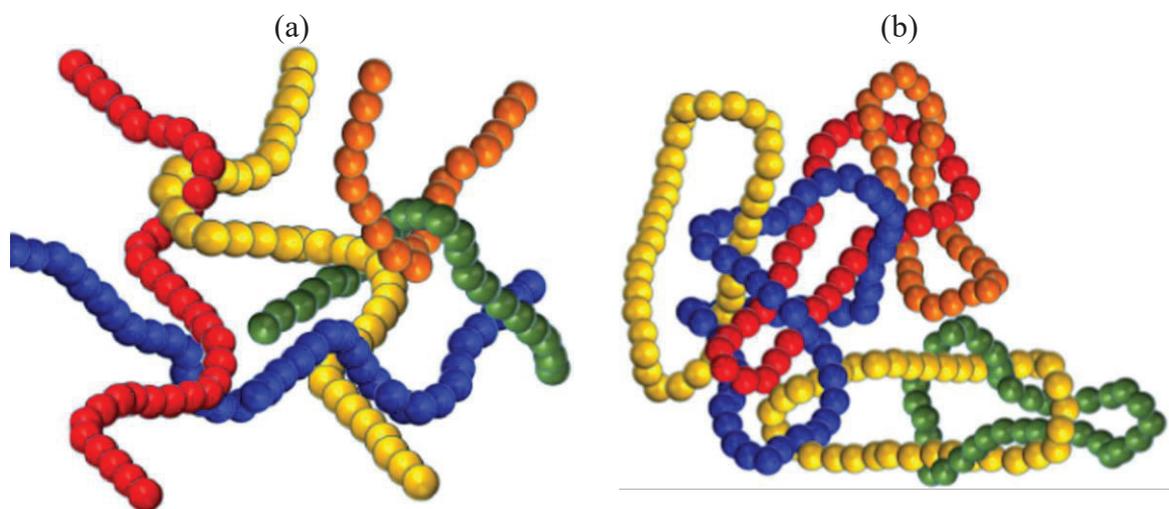


Figure II-50 : Représentation schématique du réseau macromoléculaire dans le cas (a) du PLA linéaire et (b) du PLA cyclique

Dissémination des résultats : ces travaux ont donné lieu à 1 publication (P8), 1 conférence invitée (I2) et 3 communications (O29, O34, O40)

Chapitre 3 :
Projet de recherche

III) Chapitre 3 : Projets de recherche

L'objet de ce chapitre est de présenter mes perspectives de recherche à court-moyen terme et, de fait, l'évolution de mon activité de recherche. Ce projet de recherche est le fruit de longues heures de réflexion, de nombreuses discussions avec des collègues de divers horizons, des opportunités et, pour finir, une envie toujours présente après toutes ces années de nouveautés et d'innovations. Ainsi, j'aimerais durant ces prochaines années développer, deux thématiques principales, bien évidemment sans renier mes autres activités. Tout d'abord, dans la continuité des travaux précédemment menés et présentés dans la première partie du chapitre 2, j'aimerais approfondir les aspects liés à la caractérisation et l'étude des relations existantes entre dynamique (macro)moléculaire, structuration du matériau sous étirage et conditions de sollicitation. Cet axe constitue à mon sens la suite logique de mes travaux de recherche afin de comprendre, de manière toujours plus fine et exhaustive, les relations structure-propriétés dans les polymères. En parallèle, j'aimerais développer un nouvel axe de recherche qui concerne l'étude des relations structure-propriétés de nouveaux matériaux élastomères thermoplastiques. La volonté de développer cette nouvelle thématique, apparemment en marge de mes activités « historiques », ne sous-entend pas une envie de reconversion ou de lassitude mais plutôt d'une envie de nouveauté et aussi une volonté personnelle de travailler dans un « environnement » interdisciplinaire et en particulier de concert avec des chimistes des polymères. En effet les quelques expériences que j'ai pu avoir jusqu'ici m'ont montré que faire se rencontrer et collaborer des physiciens des polymères et des chimistes des polymères pouvait être très enrichissant et mener à de belles avancées (moyennant de trouver un langage commun et un compromis sur les quantités de matériaux...).

III.1) Axe1 : Étude des relations entre évolution structurale induite par déformation et dynamique macromoléculaire.

III.1.i) Positionnement du projet

Les travaux de recherche menés jusqu'alors ont clairement mis en évidence l'intérêt des études SAXS-WAXS réalisées in situ sur la compréhension de la structuration d'un polymère sous étirage. En effet ce type d'étude permet de s'affranchir des effets de relaxation, potentiellement responsables de biais lors de l'analyse post-mortem d'échantillons, et ainsi corrélérer directement le comportement mécanique observé à la structuration du matériau associée et ce à différentes échelles pertinentes. Ainsi, comme discuté dans le chapitre précédent, il est maintenant démontré que la nature de la phase induite sous sollicitation, ainsi que les caractéristiques de cette phase (dimensions, degré d'orientation...), sont directement liées aux conditions de sollicitation. Les travaux réalisés ont également mis en évidence que la structuration d'un polymère sous étirage semble être intimement liée à la dynamique (macro)moléculaire du matériau. Même si les relations observées sont pour l'heure empiriques il apparaît qu'un lien existe entre un paramètre que l'on pourrait appeler « temps de sollicitation », défini par la vitesse de sollicitation imposée, et le(s) temps de relaxation(s) caractéristique(s) du matériau, défini entre autres par la température. Néanmoins ces relations

« empiriques » restent encore perfectibles tant en termes de caractérisation que de compréhension. En effet le lien entre un « temps de sollicitation » ou une vitesse de déformation, définis macroscopiquement, et le(s) temps de relaxation des macromolécules, qui est (sont) défini(s) localement, reste peu étudié et sujet à discussion. Un affinement de ces relations s'avère donc nécessaire afin d'aller plus loin dans la compréhension des relations entre dynamique macromoléculaire et structuration sous étirage, l'idéal étant de pouvoir déterminer ces deux grandeurs simultanément de manière in situ pendant la sollicitation thermomécanique.

III.1.ii) Projet de recherche

Le but de ces travaux sera donc d'approfondir la compréhension concernant les aspects précédemment mentionnés. La première piste d'amélioration est plutôt d'ordre technique et consiste à améliorer le dispositif expérimental utilisé pour les expériences sur synchrotron en y intégrant un système d'extensométrie optique afin de pouvoir réaliser des essais à vitesse de déformation constante et ainsi pouvoir travailler à « temps de sollicitation constant » mais également pouvoir mesurer la déformation locale de la zone analysée afin de pouvoir analyser le comportement mécanique du matériau à partir de courbes contraintes vraies – déformations vraies. L'autre point, également lié à des aspects techniques et constituant en quelques sortes un verrou, est la caractérisation de la dynamique (macro)moléculaire du polymère sous contrainte et de manière in situ durant la déformation. A ce jour et à ma connaissance, seules très peu de techniques permettent d'avoir accès à ces valeurs, en particulier de manière in-situ. Dans les conditions considérées dans la plupart de nos études, i.e. un étirage du matériau à l'état caoutchoutique à des températures relativement proches de T_g , les temps caractéristiques liés aux différents processus de relaxation macromoléculaire sont très variables et sont de l'ordre de la milliseconde à plusieurs secondes. Par rapport au référentiel présenté sur la Figure III-1 ces temps de relaxations peuvent donc être considérés comme intermédiaires à lents.

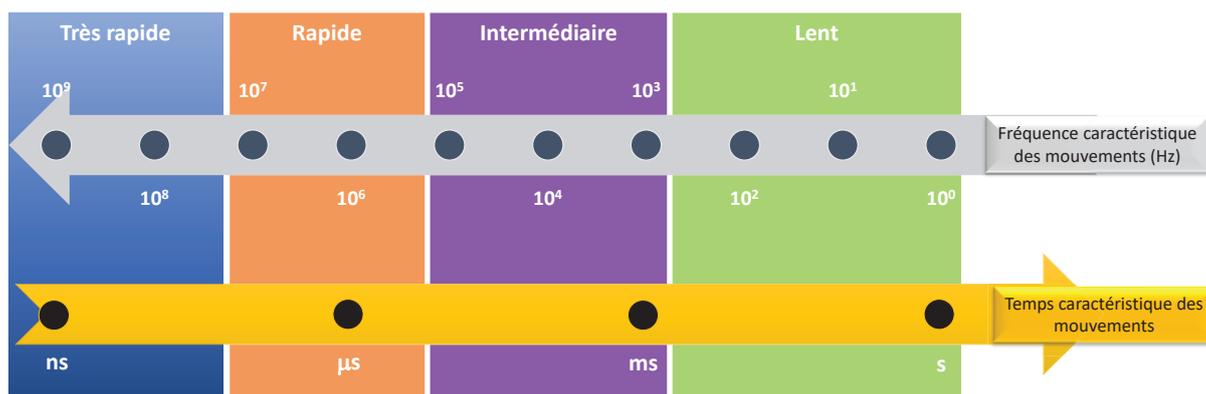


Figure III-1 : Proposition de classifications des mouvements (macro)moléculaires en fonction de leur fréquence ou temps caractéristique.

Cependant ces temps caractéristiques correspondent à des dynamiques macromoléculaires, c'est-à-dire aux temps nécessaires aux mouvements des macromolécules sur des grandes parties de chaînes voire sur leur entièreté. Néanmoins il faut garder à l'esprit que ces mouvements macromoléculaires résultent eux-mêmes de mouvements moléculaires (rotations de liaisons,

vibrations...), plus localisés, qui ont des temps caractéristiques qualifiés de rapides, voire très rapides. Un état de l'art indique que, parmi les rares techniques permettant de déterminer les temps de relaxation (macro)moléculaires in situ, la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS), pourrait permettre de répondre, au moins partiellement à cet objectif^{74,75,76,77,78}. En effet comme le montre la Figure III-2, la QENS permet de caractériser des dynamiques de l'échelle atomique à l'échelle nanométrique. Cependant les échelles de temps accessibles se situent aux niveaux des temps de relaxation courts de l'ordre de la nanoseconde à la centaine de nanosecondes, ce qui peut, par rapport à notre problématique se révéler un facteur limitant, même si certains travaux montrent que cette technique puisse convenir⁷⁹. Une autre limitation/inconvénient du QENS et de manière plus générale des techniques basées sur l'utilisation des neutrons est la nécessité, afin de créer un contraste de diffusion, de modifier chimiquement notre matériau et en particulier de réaliser une substitution isotopique, en général dans le cas des polymères une deutération⁷⁸. Au-delà de la difficulté de réalisation cette substitution isotopique du point de vue de la chimie, une étude préalable serait nécessaire afin de s'assurer que le remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium ne modifie pas, au moins notablement, les comportements observés.

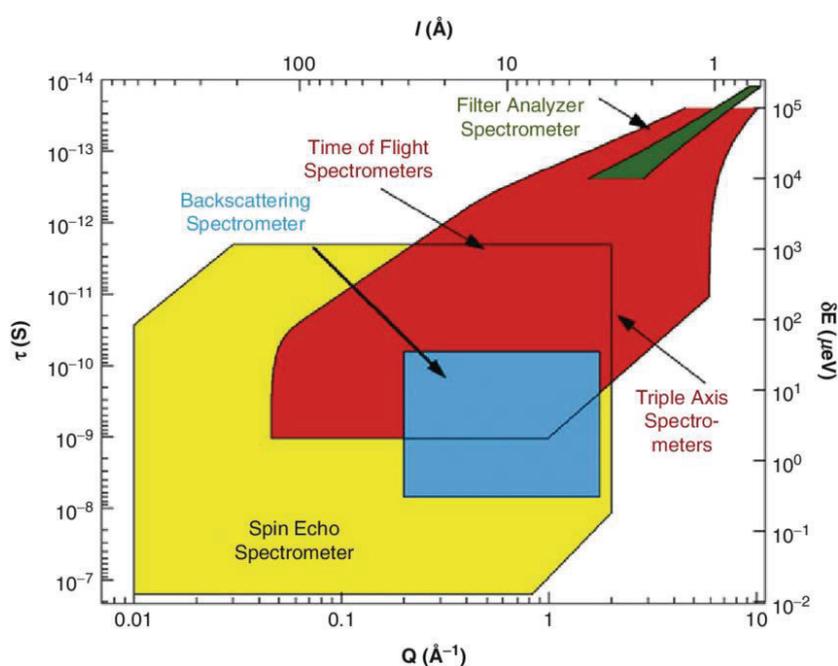


Figure III-2 : Cartographie illustrant les gammes de temps et d'échelles accessibles par différents instruments permettant d'effectuer des expériences QENS.

Même si elle reste une technique encore récente et toujours en développement, la spectroscopie de corrélation des photons X (XPCS – X Ray Photon Correlation Spectroscopy) pourrait également être une technique appropriée, le principal avantage de cette technique étant les temps d'acquisition, beaucoup plus courts qu'en QENS et adaptés aux conditions d'expériences que nous utilisons habituellement. Un autre avantage de l'XPCS est que cette technique ne nécessite pas de modification chimique de l'échantillon. Quelques exemples prometteurs de mesures ont été rapportés dans la littérature et montrent que cette technique est adaptée à l'étude de la dynamique macromoléculaire des polymères⁸⁰ sous forme de gels⁸¹, à l'état fondu⁸² ou

sous forme de solide massif^{83,88,89,90}. Comme le montre la Figure III-3.a, où sont rapportées les dynamiques de temps accessibles en fonction de l'échelle considérée pour différentes techniques de spectroscopies, cette technique est en adéquation avec la problématique tant d'un point de vue temporel (dynamiques accessible de la μs à quelques secondes, cf Figure III-2.b) qu'au point de vue spatial. En particulier les perspectives offertes par les actuels ou futurs développements techniques permettent d'envisager des mesures de dynamiques moléculaires sur gammes de temps allant de la picoseconde à plusieurs dizaines de secondes.

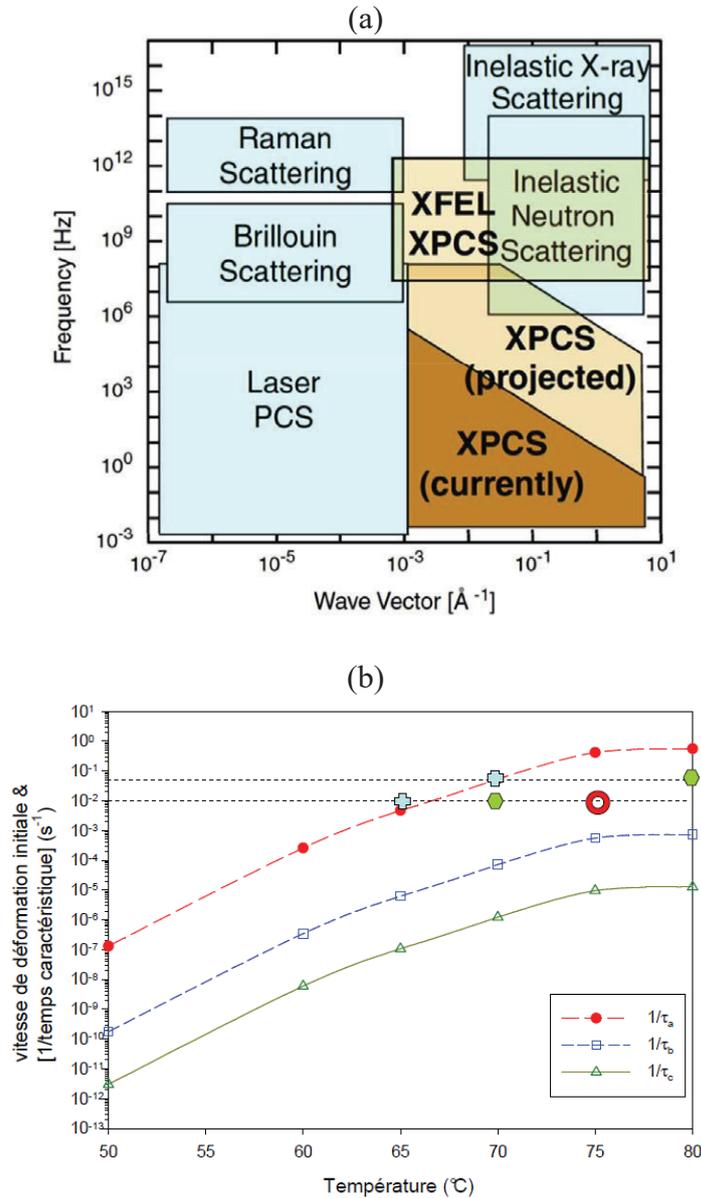


Figure III-3 : (a) cartographie de la gamme espace/temps couverte par la spectroscopie de corrélation de photons X (XPCS) spectroscopie de corrélation de photons (d'après ref[84]) et (b) évolution de l'inverse des temps de relaxations caractéristiques déterminés dans le cas du PLA à différentes températures supérieures à T_g .

Le principe d'une expérience XPCS est illustré sur la Figure III-4. L'XPCS se base sur l'utilisation de la cohérence du faisceau X offerte par rayonnement synchrotron et consiste à analyser précisément les variations d'intensités locales observées sur les clichés SAXS (speckles patterns) obtenues. En effet, lorsque l'échantillon est illuminé grâce à un faisceau X cohérent, les clichés SAXS obtenus sont une représentation dans l'espace réciproque de l'arrangement précis de la position des particules diffusantes dans l'échantillon. Ainsi l'acquisition successive de clichés de diffusion (avec un intervalle de temps Δt déterminé par le temps caractéristique de la dynamique que l'on veut caractériser) permet de déterminer le déplacement spatial des particules diffusantes en fonction du temps et ainsi d'en extraire une courbe de relaxation temporelle permettant d'avoir accès aux temps de relaxation caractéristiques.

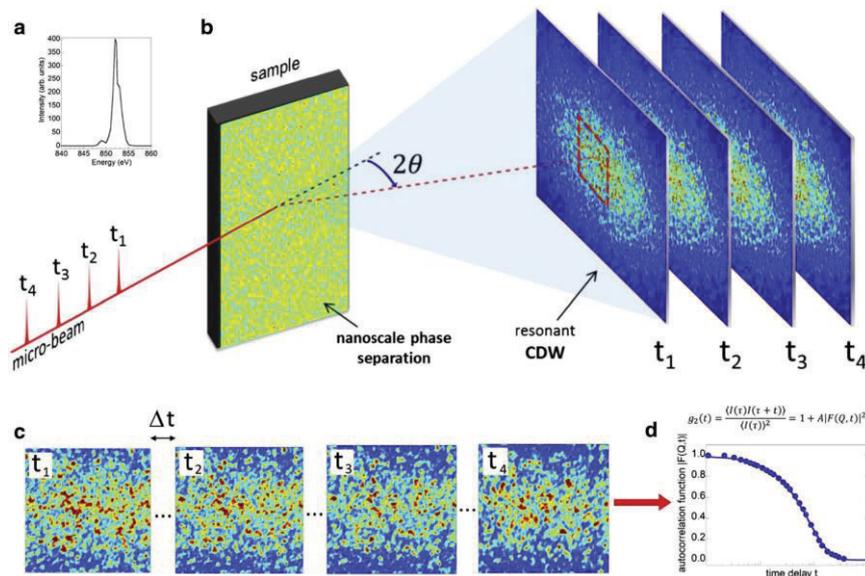


Figure III-4 : Représentation schématique du principe d'une expérience XPCS (d'après [84]).

De par le principe de mesure (i.e. l'acquisition successive de plusieurs clichés SAXS), il apparaît d'ores et déjà que la réalisation de « vrais » essais in situ ne sera pas possible. Néanmoins les temps d'acquisitions cumulés pouvant se réduire à l'ordre de quelques dizaines de secondes il sera possible d'effectuer des expériences « pseudo in situ », considérant que les résultats obtenus ne seront pas une mesure du temps de relaxation à un taux de déformation donné mais plutôt la moyenne du temps de relaxation sur un petit intervalle de déformation (dépendant de la vitesse de déformation imposée). A noter que finalement, la même approximation est faite lors de la réalisation d'essais SAXS-WAXS in situ étant donné que la collecte des clichés n'est jamais instantanée.

L'XPCS a connu un fort développement depuis quelques années, principalement grâce aux upgrades des sources synchrotron^{85,86} qui ont permis d'obtenir des sources X avec un flux cohérent suffisant, en parallèle d'un développement fort des méthodologies d'analyses associées. Le développement de cette technique est continu et de nouvelles perspectives sont (seront) offertes par les nouvelles sources laser à électrons libres et à rayons X (XFEL) avec des avancées en particulier en termes de temps caractéristiques accessibles qui pourront atteindre la femtoseconde⁸⁷. Comme précédemment mentionné, l'état de l'art montre le potentiel de cette technique pour l'étude des dynamiques dans les systèmes polymères⁸⁰, même

si, à ce jour les travaux rapportés sont encore peu nombreux. S'agissant de l'étude des polymères à l'état solide, Hoshino et al.⁸⁸ ont étudié l'effet du cisaillement sur les hétérogénéités dynamiques au voisinage de la température de transition vitreuse. Ils ont ainsi montré que les dynamiques moléculaires étaient accélérées lors de l'application d'un cisaillement. Dans des travaux portant sur l'étude de l'influence de l'étirage sur la mobilité moléculaire dans des élastomères, Ehrburger-Dolle et al.⁸⁹, ont montré que l'étirage induisait une anisotropie des dynamiques moléculaire. Ils ont attribué cette anisotropie de dynamiques à la modification des conformations des chaînes induites par l'étirage, les temps de relaxations les plus longs étant observés pour les chaînes étendues dans la direction de sollicitation. Des conclusions similaires ont été récemment rapportées par Cheng et al. dans le cas de copolymères à blocs sous étirage.⁹⁰ Néanmoins il est à mentionner que dans les études précédemment citées et, plus généralement pour celles menées jusqu'ici, ce n'est pas directement la dynamique des macromolécules qui est mesurée mais plutôt celle d'un traceur qui est ajouté au matériau. Dans la plupart des cas il s'agit de nanoparticules de silice ou d'or, ajoutées en proportions assez faibles (i.e. 1wt%<) afin de faire l'hypothèse que la présence de ces charges ne modifie pas le comportement intrinsèque du matériau. L'XPCS, même si elle est plus adaptée que le QENS en termes de temps d'acquisition, ne permet donc pas de mesurer directement les dynamiques (macro)moléculaires mais plutôt de déterminer l'influence qu'a la modification de la mobilité macromoléculaire de la matrice polymère due à l'étirage sur la mobilité intrinsèque d'une particule utilisée comme traceur. Un avantage notable de cette technique reste néanmoins la possibilité de travailler avec des détecteurs bidimensionnels et ce afin de mettre en évidence les anisotropies en termes de dynamiques qui peuvent être générées au sein du matériau.

Enfin, afin de caractériser la dynamique moléculaire, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) semble également être une technique de choix. En effet la RMN permet d'étudier des processus dynamiques sur des échelles de temps allant de la nanoseconde à la seconde et pour chaque régime de temps tels que ceux définis sur la Figure III-1, des expériences dédiées existent afin de suivre les mouvements (macro)moléculaires associés à ces processus. En particulier, pour des processus lents tels que ceux que nous souhaitons observer, des expériences d'échanges ¹³C sont parfaitement adaptées. Cependant, même si la RMN est adaptée au niveau de la détermination des dynamiques moléculaires elle ne permet pas, comme les techniques précédentes, de réaliser de « vraies » mesures in situ durant la déformation. En effet il est difficile d'implémenter un dispositif de traction instrumenté dans une sonde RMN. Néanmoins, grâce aux développements techniques récents il est néanmoins possible d'analyser les échantillons sous tension lors d'essais interrompus^{91,92,93}.

Cette revue succincte des différentes techniques permettant de mesurer (directement ou indirectement) les dynamiques moléculaires dans les polymères montre qu'il n'y a, à l'heure actuelle, pas de technique « parfaite » et que chacune des techniques précédemment détaillées ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients comme le résume le Tableau III-1. Néanmoins une revue de la littérature montre que ce domaine est très dynamique et que les développements techniques, en particulier pour l'XPCS, évoluent rapidement, conjointement avec les upgrades des grands instruments.

Technique	Gamme de temps caractéristiques accessibles	Avantages	Inconvénients
QENS	De la picoseconde à la microseconde	○ Mesure directe de la dynamique moléculaire	○ Temps d'acquisition longs ○ Nécessite une deutération partielle des macromolécules
XPCS	De la milliseconde à quelques secondes	○ Temps d'acquisition rapide compatible avec la réalisation d'expériences in situ	○ Mesure indirecte de dynamique moléculaire ○ Nécessite l'ajout d'un traceur
RMN	De la nanoseconde à plusieurs secondes	○ Mesure directe de la dynamique moléculaire	○ Temps d'acquisition longs

Tableau III-1 : récapitulatif des gammes de temps, avantages et inconvénients de différentes techniques permettant de mesurer des dynamiques moléculaires.

Pour mener ce projet de recherche il me semble donc nécessaire et opportun de combiner ces différentes techniques, d'une part afin de disposer d'une description/caractérisation la plus complète possible de l'évolution des dynamiques (macro)moléculaires au sein du matériau et, d'autre part, afin d'acquérir une expertise propre à cette problématique s'agissant des biais liés à ces techniques. Par ailleurs afin de pallier aux inconvénients des différentes techniques et pouvoir les comparer entre elles, la mobilité (macro)moléculaire des matériaux non déformés à l'état isotrope sera déterminée à partir de mesures plus standards (à partir de mesures viscoélastiques, rhéologiques, de spectroscopie diélectrique ou par RMN) et ces valeurs serviront de références afin de pouvoir « homogénéiser l'échelle de temps » des différentes valeurs obtenues par les différentes techniques.

Pour réaliser ces expériences, j'aimerais établir des collaborations avec les scientifiques de lignes concernés ainsi qu'avec les groupes de recherche qui ont les compétences et l'expérience dans le domaine afin de mener ce projet de la manière la plus efficace possible. Concernant la réalisation des expériences de mesure de dynamiques moléculaires :

- Les mesures QENS pourront être réalisées sur la ligne IN16B et/ou IN5 de l'ILL. S'agissant de la deutération des matériaux, celle-ci sera effectuée en collaboration avec D. Fournier membre de l'équipe ISP du laboratoire.
- Les mesures XPCS pourront être potentiellement réalisées sur la ligne D2AM de l'ESRF (des tests de mesure de cohérence du faisceau sont prévus et la réalisation d'essais préliminaire est en cours de discussion), ligne sur laquelle j'ai une certaine expérience ou alors sur la ligne ID10A, sur laquelle la réalisation de mesures XPCS est éprouvée. S'agissant de la préparation des échantillons, des nanoparticules d'or ou de silice seront ajoutées en très faibles proportions dans le matériau. Une condition nécessaire étant que la dispersion de ces nanoparticules soit parfaite, i.e. qu'une dispersion unitaire des

nanoparticules soit atteinte, je m'appuierai sur l'expertise de l'équipe ISP pour l'élaboration des matériaux.

- Les mesures RMN seront réalisées en collaboration avec Cédric Lorthioir (LCMCP – Sorbonne-Université/CNRS) pour son expertise de pointe s'agissant de la mesure des dynamiques moléculaires dans les polymères par RMN.

Concernant la réalisation de l'étude, les systèmes modèles envisagés sont le PS, le PLA et le PEF. En effet ce sont des polymères pour lesquels nous avons déjà une bonne compréhension de l'évolution structurale induite par déformation ainsi que des bases de données fournies sur lesquelles nous pourrions nous appuyer. Le PS ne formant pas de phase ordonnée lors de l'étirage, il servira de matériau modèle afin de déterminer précisément l'évolution de la dynamique macromoléculaire en fonction de la déformation sur une large gamme et également de relier les changements de dynamiques observés à l'évolution structurale (orientation de la phase amorphe) et au comportement mécanique du matériau. L'étude du PLA et du PEF permettra quant à elle d'approfondir les relations entre la nature de la phase induite, la dynamique macromoléculaire et les conditions de sollicitations. En outre il s'agira ici de confirmer et d'affiner l'hypothèse selon laquelle la formation d'une phase mésomorphe dans le polymère a pour origine la non-relaxation totale des macromolécules (i.e. « un temps de sollicitation » comparable au temps de relaxation).

III.2) Axe 2 : Synthèse et développements d'élastomère thermoplastiques synthétisés par chain-shuttling.

III.2.i) Positionnement du projet.

Les élastomères thermoplastiques (TPE : ThermoPlastic Elastomer) sont des matériaux combinant les propriétés élastiques des matériaux élastomères à une facilité de mise en œuvre par des moyens conventionnels de la plasturgie, liée à leur caractère thermoplastique. Les TPEs que l'on appellera ici de « 1^{ère} génération », ont été introduits il y a maintenant 80 ans environ et sont le plus souvent des copolymères de structure di- ou tri-blocs constitués d'un « bloc mou » qui apporte le caractère déformable et d'un (ou deux) « bloc(s) dur(s) » qui apporte(nt) la rigidité au matériau. Néanmoins, la variété des microstructures réalisables avec ce type de structure de chaîne reste limitée, principalement en raison du fait que les blocs respectifs sont constitués d'homopolymères et également parce que le type de monomère utilisé détermine les propriétés de base des polymères. Ainsi, le principal paramètre ajustable concernant la microstructure de ces TPEs de 1^{ère} génération est la taille des blocs du copolymère, qui régit la nanostructuration du matériau ce qui constitue une limite majeure en vue d'obtenir un matériau aux propriétés adaptées.

Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux de recherche ont été menés afin d'améliorer et adapter les propriétés physico-chimiques des polymères afin d'obtenir des matériaux « à façon » dont les propriétés correspondent parfaitement à leur application. Les développements récents en chimie des polymères ont permis des avancées notables pour

atteindre cet objectif, donnant accès à des matériaux toujours plus performants aux propriétés relativement bien contrôlées. Cependant, même si des développements remarquables ont été réalisés en ce qui concerne l'adaptation des propriétés des polymères, un contrôle fin de ces dernières reste toujours un défi. De plus le concept de base de ces TPE, à savoir l'utilisation de copolymères di- ou tri-blocs a maintenant atteint ses limites⁹⁴. Ainsi, depuis quelques années, quelques groupes de recherche cherchent à développer des TPEs de 2nde génération. Ces TPEs seraient des matériaux dont la « composition » et la nano-architecture seraient parfaitement contrôlée et qui présenteraient donc des propriétés modulables à façon. A titre d'exemple, Bates et ses collaborateurs proposent d'utiliser des copolymères multiblocs⁹⁴ avec des blocs de différentes natures afin de moduler et ajuster les propriétés du matériau. Parmi toutes les méthodes de synthèse utilisées afin d'obtenir ces nouveaux TPE, la copolymérisation par chain-shuttling se révèle être une méthode moderne et originale permettant, en une étape, de synthétiser des copolymères multiblocs de type $[AB]_n$, les blocs A et B étant composés de blocs statistiques dont la composition peut être contrôlée. De manière très schématique la copolymérisation par chain-shuttling est présentée sur la Figure III-5.

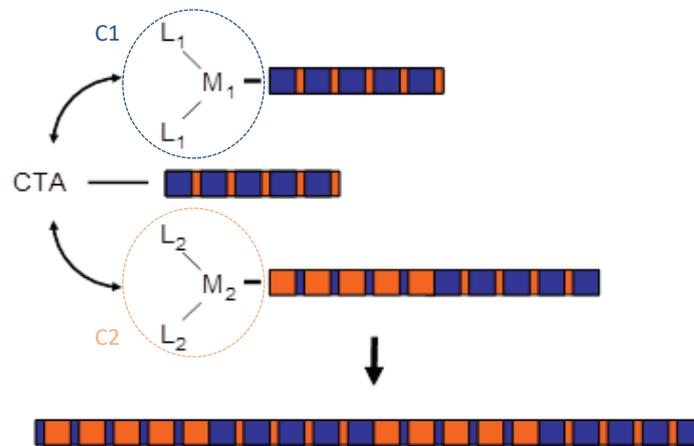


Figure III-5: représentation schématique de la polymérisation par chain-shuttling. (L_1 et L_2 représentent les ligands, M_1 et M_2 les métaux de coordination et CTA l'agent de transfert qui permet d'alterner les types de blocs en croissance lors de la polymérisation de la chaîne).

Dans l'exemple présenté, deux systèmes catalytiques (C1 & C2) et deux monomères (A et B) sont mis en présence d'un agent de transfert (CTA). Le premier catalyseur assure la formation d'un bloc de copolymère statistique riche en monomère A alors que le second système catalytique assure la formation d'un bloc de copolymère statistique riche en polymère B. Le rôle de l'agent de transfert est de transférer de manière régulière les blocs formés sur une chaîne macromoléculaire en croissance, menant ainsi à la formation d'un copolymère multiblocs thermoplastique.

Ainsi les propriétés d'un tel TPE seront conférées par :

- un premier bloc (bloc mou), généralement amorphe et caoutchoutique à température ambiante, qui conférera le caractère élastomérique au matériau.
- un second bloc (bloc dur) généralement semi-cristallin, qui assurera la tenue mécanique du matériau à température ambiante tout en permettant sa mise en œuvre pour des températures supérieures à la température de fusion de ce bloc.

Il apparaît donc qu'en jouant sur les concentrations des différents constituants, la réactivité des catalyseurs, l'activité de l'agent de transfert, il est possible de modifier à façon le design macromoléculaire entraînant une variation de la microstructure et donc des propriétés des matériaux. Les premiers TPE synthétisés par chain-shuttling sont des systèmes éthylène-octène⁹⁵. Ainsi le copolymère multiblocs synthétisé est composé, d'un bloc statistique riche en éthylène et capable de cristalliser et d'un second bloc riche en octène, amorphe, apportant le caractère d'élastomère. Plus récemment, au travers d'une collaboration avec l'équipe Méthodologies en Catalyse de Polymérisation de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (Université de Lille), de nouveaux TPEs à base d'isoprène et de Styène⁹⁶ ou d'isoprène *cis* et d'isoprène *trans*⁹⁷ ont été synthétisés via cette méthode. L'originalité de ces matériaux, contrairement aux rares exemples présents dans la littérature, est que les deux blocs formés sont amorphes, la rigidité du matériau étant assurée par le bloc riche en styène, vitreux à l'état caoutchoutique. Comparés aux TPEs éthylène-octène, ces TPEs sont transparents et ils présentent également une plus grande variabilité de leurs propriétés thermiques sur une gamme plus étendue.

III.2.ii) Projet de recherche

Cette thématique de recherche a été initiée dans le cadre d'une collaboration avec Philippe Zinck (UCCS – Université de Lille) avec l'obtention d'une preuve de concept de cette méthode de synthèse dans le cas de systèmes isoprène-styrène⁹⁶, et sera développée dans le cadre du projet PLANAVETTE « Copolymérisation statistique par navette d'esters cycliques, une voie d'accès à de nouveaux copolymères multiblocs à base de PLA » (ANR – PRC, 2022-2026). L'objectif de ce projet est de pouvoir parfaitement contrôler et comprendre la réaction de synthèse par chain-shuttling afin d'obtenir des copolymères multiblocs dont les compositions de blocs seront parfaitement contrôlées. Dans ce cadre je m'intéresserai à la caractérisation de l'organisation (micro)structurale et des propriétés de ces nouveaux matériaux. Mon objectif est de développer une expertise dans le domaine des élastomères thermoplastiques et de la caractérisation des copolymères à blocs nanostructurés. En effet je n'ai jusqu'ici travaillé quasi uniquement qu'avec des thermoplastiques et j'aimerai élargir mes compétences et m'attaquer à des matériaux complexes mais au travers desquels je pourrais valoriser mon expérience acquise.

D'un point de vue scientifique, l'idée est de caractériser et comprendre comment se nanostructurent ces structures multiblocs et voir quelle est l'influence de cette architecture macromoléculaire originale par comparaison aux copolymères di- ou tri-blocs plus « classiques ». S'agissant de la caractérisation micro/nano-structurale, l'objectif de l'étude sera d'obtenir une description multi-échelle du matériau (de l'échelle atomique à la centaine de nanomètres) en combinant plusieurs techniques complémentaires à savoir, le WAXS, le SAXS et la microscopie à force atomique (technique qui permet de compléter et étayer l'analyse SAXS). Un point clé concernant la structure sera de déterminer dans quelle mesure il est possible d'obtenir des structures multiblocs régulières et homogènes (en termes de tailles et compositions des blocs). Du point de vue des propriétés, l'objectif est de caractériser leurs comportements thermique et mécanique de manière approfondie. Il sera ainsi possible d'établir les relations entre synthèse – (nano)structure et propriétés thermomécaniques de ce nouveau type de matériaux d'appréhender l'intérêt de la structure multiblocs.

III.3) Axe 3 : Synthèse et développements de TPE recyclables et aux propriétés mécaniques ajustables.

Préambule : Ce dernier axe de mon projet de recherche est le fruit de longues heures de réflexion et d'autant de discussions enrichissantes avec mes collègues d'autres disciplines. Il a mérité beaucoup d'attention et de temps car il représente pour moi « la preuve » que je suis capable de « diriger des recherches ». En effet, je m'étais personnellement fixée une condition pour défendre mon HDR : avoir une (bonne) idée. La lecture de ces lignes peut amener à faire sourire car, non pas que je n'ai jamais d'idées, mais je tenais, en défendant mon HDR, à présenter quelque chose de nouveau, d'original que j'aurai moi-même réfléchi et développé. Comme je l'ai mentionné dans le chapitre précédent, travailler sur une thématique caractérisation / relations structure-propriétés n'est, à mon sens, pas toujours une place facile car pour caractériser il faut un matériau et je trouve que les appels à projets actuels, au moins dans notre domaine, ne permettent pas facilement de se positionner comme porteur de projet avec un sujet sur les relations structure-propriétés. En effet, au temps des TRL, de l'impact sociétal du projet, du nombre d'emplois créés..., vendre un projet sur la mesure de l'évolution des dynamiques (macro)moléculaires induite par étirage n'est pas très fructueux en termes de financement... (cela a pu parfois me froisser dans ma vie de chercheur...).

Cet axe de mon projet de recherche a donc une importance toute particulière pour moi car i) c'est moi qui ai eu l'idée originelle (même si elle a été grandement améliorée grâce à mes collègues) et ii) elle me permet de développer une nouvelle thématique avec une approche interdisciplinaire permettant de traiter le sujet depuis la synthèse du matériau jusqu'à son application.

III.3.i) Positionnement du projet

Même si elle est innovante et versatile, l'approche présentée précédemment possède une limite majeure due aux propriétés finales du matériau qui seront gouvernées par sa microstructure, ajoutée aux difficultés liées aux aspects synthèse du matériau⁹⁸. En effet une microstructure donnée conduira à un matériau donné avec des propriétés données. Dans un contexte actuel de développer des matériaux dits « intelligents » ou « multifonctionnels », la possibilité de contrôler finement et à façon les propriétés d'un matériau se révèle primordiale.

En outre, une approche proposée pour adapter les propriétés d'un matériau, même si elle n'a que peu été appliquée jusqu'à présent au domaine des TPEs, consiste en la réticulation contrôlée et réversible du matériau⁹⁹. En particulier, depuis quelques années, des approches de chimie supramoléculaire permettant une réticulation réversible ont été largement utilisées pour modifier les propriétés des polymères^{100,101,102,103} ou leur conférer de nouvelles propriétés telle que celle d'auto-réparation¹⁰⁴. Un exemple remarquable de l'application de cette stratégie s'est concrétisé en 2011 avec l'introduction d'une nouvelle classe de matériaux, à savoir les vitrimères^{105,106}. Au même titre que les TPE, les vitrimères ont la propriété remarquable de pouvoir être traités thermiquement à l'état liquide sans perdre l'intégrité du réseau grâce à la présence de liaisons chimiques échangeables, conduisant à des réticulations dynamiques. En outre, l'une des principales caractéristiques de ce type de matériaux est leur capacité d'auto-

guérison. Néanmoins, même si prometteuse, cette approche présente l'inconvénient d'être «régie par la chimie» au sens où le réseau de réticulation, et par conséquent les propriétés des matériaux, sont directement régis par la synthèse (car la « concentration de liaisons dynamiques » est constante pour un matériau donné à une température donnée). En d'autres mots cette « concentration de liaisons dynamiques » constante fixe les propriétés mécaniques du matériau qui, par conséquent, ne sont pas adaptables une fois le matériau synthétisé.

Dans le cadre de ce projet de recherche, j'aimerais développer une nouvelle approche, basée sur l'utilisation de copolymères à blocs mais alliant les avantages des vitrimères. Comme l'illustre le schéma de la Figure III-6, l'approche envisagée dans ce projet est basée sur une combinaison des deux approches précédemment évoquées. Elle consiste à synthétiser des copolymères triblocs, pour entre autre bénéficier des aspects d'autoassemblage, qui peuvent par ailleurs être, à la demande, réticulé indépendamment et de manière réversible.

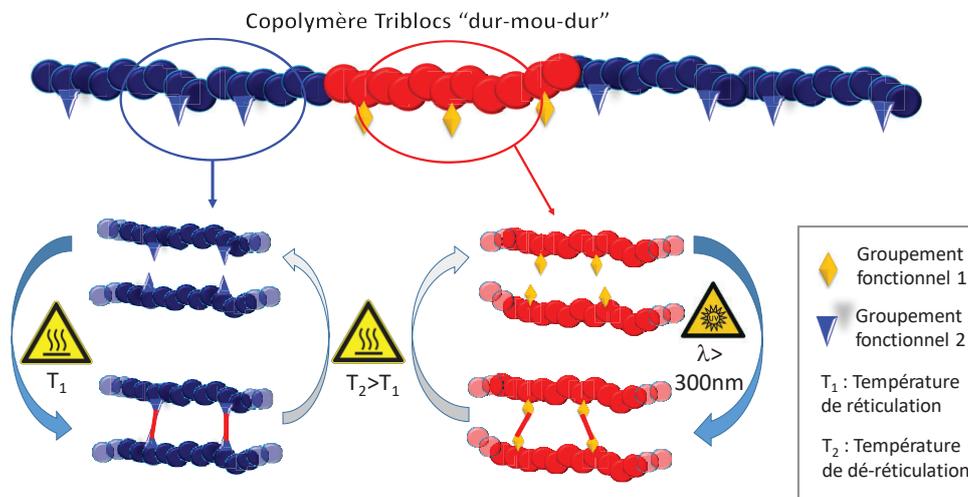


Figure III-6 : Représentation schématique de l'approche proposée pour élaborer une nouvelle classe de TPE. Chaque type de bloc (i.e. « dur » ou « mou ») peut être indépendamment réticulé au degré de réticulation souhaité le matériau peut être dé-réticulé lorsqu'il est porté à l'état fondu.

Dans une première approche le système envisagé se compose de deux « blocs durs » situés aux extrémités du copolymères qui sont réticulables thermiquement à l'aide d'une réaction de type Diels-Alder. Le bloc central sera quant à lui de type « mou » et sensible à une réticulation réversible par rayonnement UV. Ainsi, selon cette approche, le degré de réticulation des deux blocs pourra être contrôlé indépendamment. Il sera donc possible de moduler les propriétés de chaque bloc indépendamment et ainsi de contrôler, par exemple, l'étirabilité du bloc élastomère ainsi que la rigidité et la (les) température (s) de transition du bloc dur.

Un avantage principal de cette approche est que le degré de réticulation de chaque bloc peut être contrôlé précisément en faisant varier le temps d'exposition et / ou l'intensité des stimuli du fait que les réactions de réticulation à l'état solide ont une cinétique relativement lente. De plus, un autre avantage de cette approche est que le caractère réversible des processus impliqués, permet de modifier ces propriétés dans le temps si nécessaire. En d'autres termes, le même matériau dont les propriétés ont été ajustées pour une application donnée peut être «reprogrammé» et réutilisé, après recyclage par exemple, pour d'autres applications nécessitant

d'autres propriétés. Cette approche rompt donc totalement avec celles développées jusqu'à présent pour obtenir ce type de matériaux notamment en ce qui concerne le fait que les propriétés du matériau ne sont pas directement régies par sa microstructure initiale mais plutôt par un déclencheur photo et / ou thermique. Par conséquent, cette méthode est beaucoup plus flexible et avantageuse que les méthodes existantes. En effet, les propriétés de ces matériaux seront évolutives et facilement modulables au cours de sa durée de vie, contrairement aux TPE actuels où leur physico-chimie, déterminée lors de leur synthèse, « fixe leurs propriétés » tout au long de leur durée d'utilisation. L'autre originalité du concept est d'utiliser des liaisons covalentes comme liaisons de réticulation. L'intérêt est d'obtenir des forces de cohésion entre macromolécules plus importantes que pour les liaisons généralement utilisées dans ce type de systèmes qui sont plutôt de types liaison hydrogène.

Une autre originalité proposée est, comme l'illustre la Figure III-7.a, l'utilisation de complexes métal-ligands (CML) pour former ces copolymères à blocs. Les CML utilisés seront sélectifs afin de pouvoir obtenir la structure de chaîne voulue et éviter la formation de chaînes d'homopolymères. Ainsi, à l'état fondu, le matériau se présentera sous formes d'un mélange de blocs indépendants qui adopteront une structure de copolymères tri-blocs lors du refroidissement. A noter que, comme pour les réactions de réticulation réversibles précédemment mentionnées, la formation des CML est réversible et est pilotée par la température.

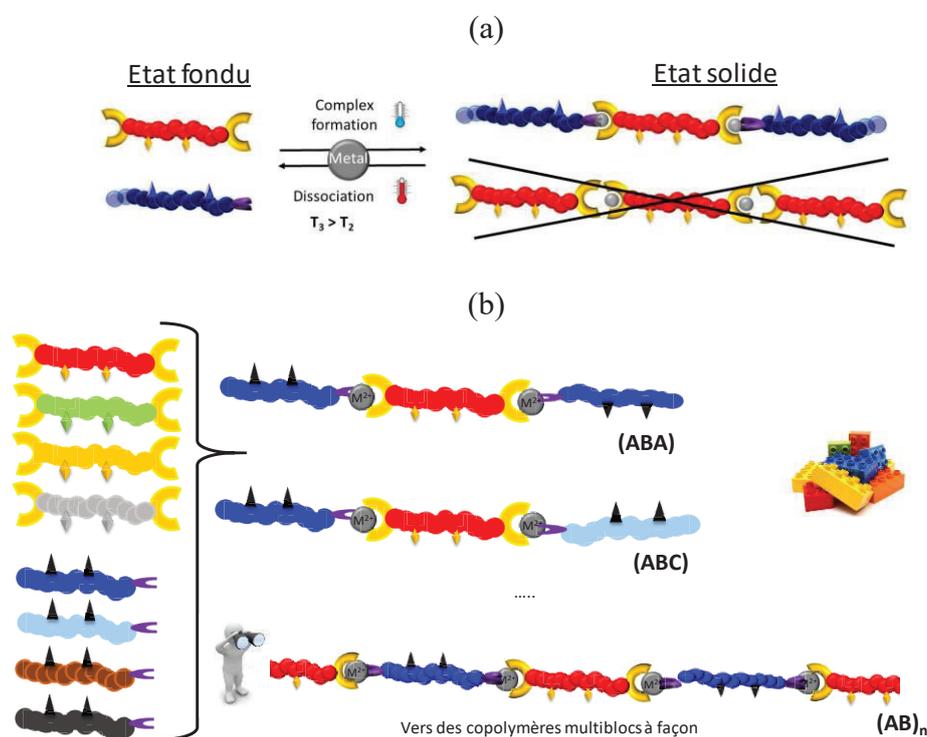


Figure III-7 : (a) représentation schématique de l'assemblage des copolymères triblocs en fonction de la température et (b) illustration de la versatilité de l'utilisation de la chimie métallosupramoléculaire pour la formation de copolymères à blocs.

L'intérêt de l'utilisation de complexes métal-ligand (CML) pour former les TPE est d'offrir, comme l'illustre la Figure III-8.b, une versatilité considérable dans la constitution des TPE et

dans les microstructures associées, et ainsi couvrir une gamme de propriétés atteignables très importante. En outre les constantes d'association de ces complexes sont généralement très élevées et supérieures à 10^6 M^{-1} et la formation de copolymères à blocs via l'utilisation de CML a déjà été rapportée dans la littérature^{107,108}. De plus le caractère réversible des réactions d'association fait qu'à l'état fondu le matériau présentera une viscosité faible permettant ainsi d'envisager des procédés de mise en forme de type injection.

En résumé, les trois avantages majeurs de cette approche sont que :

- un même TPE peut être utilisé pour différentes applications en ajustant ses propriétés via le contrôle de son degré de réticulation.
- Les deux types de réactions de réticulation mises en jeu (chauffage et irradiations UV) sont réversibles par un simple et même processus, la température (cf Figure III-6). Ainsi le matériau pourra être déréticulé en le chauffant à des températures usuellement utilisées lors de son process, ce qui permet de recycler le matériau facilement et de le réemployer pour une autre application par exemple. En d'autres termes, le même matériau dont les propriétés ont été ajustées/ « programmées » pour une application donnée pourrait être plus facilement « reprogrammé » pour être exploité dans d'autres applications qui nécessiteraient des propriétés différentes.
- L'application des stimuli peut être localisée ce qui permet, comme l'illustre la Figure III-8, de pouvoir faire varier localement le degré de réticulation du matériau et donc ses propriétés. Ainsi des matériaux à gradients de propriétés pourront être élaborés ouvrant ainsi un nouveau champ d'application aux TPE. En particulier il est question ici des propriétés mécaniques des matériaux avec des variations possibles de l'étirabilité, la rigidité, le coefficient d'amortissement, le coefficient d'adhésion ou encore le module de compressibilité.

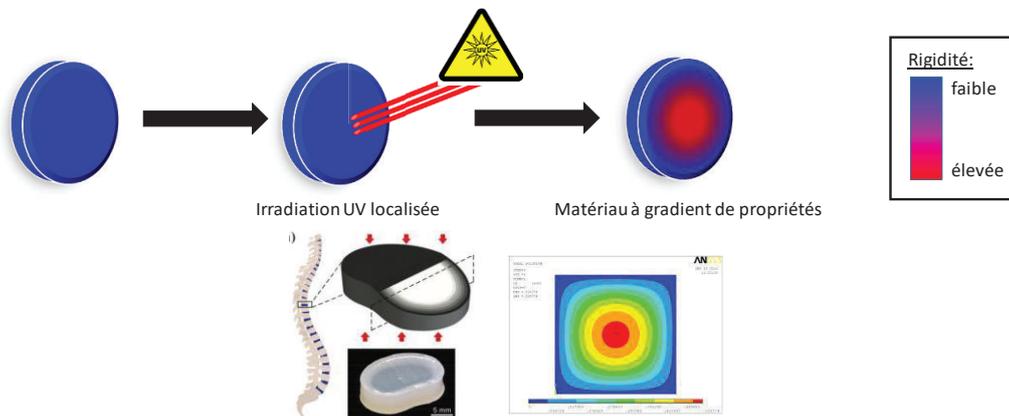


Figure III-8 : Illustration de la localisation de l'application du stimuli induisant un gradient du degré de réticulation du matériau et par conséquent une modification locale de ses propriétés.

III.3.ii) Projet de recherche à court termeConsortium mis en place :

Cet axe de mon projet de recherche sera développé en collaboration avec, d'une part David Fournier (UMET-ISP, Univ Lille) qui est spécialiste des méthodes de polymérisation contrôlées et dans la synthèse et la caractérisation de polymères multi-stimulables et/ou fonctionnels^{109,110,111} et, d'autre part, Stephen Schrettl (Adolph Merkle Institute – Univ Fribourg – Suisse) qui a les compétences nécessaires s'agissant de la synthèse et de la caractérisation de polymères supramoléculaires formés par des réactions de complexation métal-ligands^{112,113}.

Synthèse des matériaux :Auto-assemblage de copolymères à blocs par interactions supramoléculaires :

Comme précédemment mentionné, les interactions supramoléculaires directionnelles (ou autrement dit sélectives) ont été largement utilisées pour la formation et l'assemblage contrôlé de copolymères à blocs^{114,115}. Ainsi des TPE à base de poly(styrène-*b*-isoprène), des copolymères triblocs ABC plus complexes ou même des pentablocs ABCBA ont été synthétisés de cette manière¹¹⁶. Cependant, l'utilisation d'un même ligand sur les blocs de construction individuels peut entraîner des problèmes de sélectivité qui conduisent à l'assemblage d'homopolymères entre eux plutôt qu'à l'assemblage de copolymères à blocs. Li et al. ont récemment rapporté que l'utilisation de complexes hétéroleptiques permet de pallier cet inconvénient¹¹⁶. En effet, la grande sélectivité de certaines combinaisons ligand/ions métalliques, en particulier des complexes à base de 2,6-bis(1'-méthyl benzimidazolyl) pyridine avec des ions M^{2+} (cf Figure III-9), peut être exploitée pour préparer des copolymères à blocs métallosupramoléculaires. Ainsi, la formation de complexes homoleptiques (qui pourraient conduire à l'assemblage d'homopolymères) est empêchée lorsque des ligands stériquement encombrés sont utilisés (tels que les groupements *t*-Bu sur la Figure III-9), conduisant ainsi à la formation sélective de CML hétéroleptiques et de fait à des copolymères à blocs de composition parfaitement contrôlée.

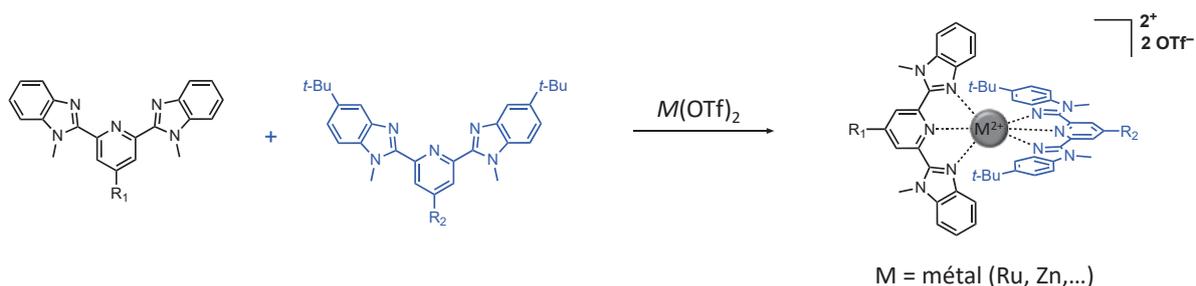


Figure III-9 : Représentation des deux dérivés différents du ligand 2,6-bis(1'-méthyl benzimidazolyl) pyridine envisagés pour l'étude. L'introduction, par exemple, de substituants tertbutyles conduit à une formation préférentielle des complexes hétéroleptiques et permettre la formation des copolymères à blocs. Si nécessaire, différents substituants peuvent être ancrés sur les ligands (R1, R2 = différents homopolymères).

Synthèse des blocs « durs et mous » :

S'agissant du « bloc dur », le premier système élaboré sera un bloc poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) fonctionnalisé avec des groupements furanes et maléimides (réticulables thermiquement). Pour le bloc « mou » un bloc Polycaprolactone (PCL) fonctionnalisé avec des groupements anthracène pendants (réticulables par irradiations UV) sera synthétisé en premier. Le choix de la nature de ces deux blocs est guidé par le fait que les synthèses mises en jeu sont maîtrisées par les membres du consortium et que des résultats préliminaires encourageants ont déjà été obtenus avec ces deux systèmes.

Les synthèses des blocs « durs » et « mous » sont représentées schématiquement sur les Figure III-10 et Figure III-11 respectivement. La partie en lien avec le greffage des ligands aux extrémités des blocs durs et mous sera assurée et supervisée par le Dr. Schrettl. Ces blocs fonctionnalisés seront ensuite caractérisés finement. Un intérêt particulier sera porté à l'efficacité des réactions de réticulation induites par chauffage ou irradiations UV ainsi que sur la réversibilité de ces réactions (en cas de d'efficacité non suffisantes, d'autres groupements fonctionnels sont possibles et seront testés (ex : coumarine, groupements urée-amine,...)).

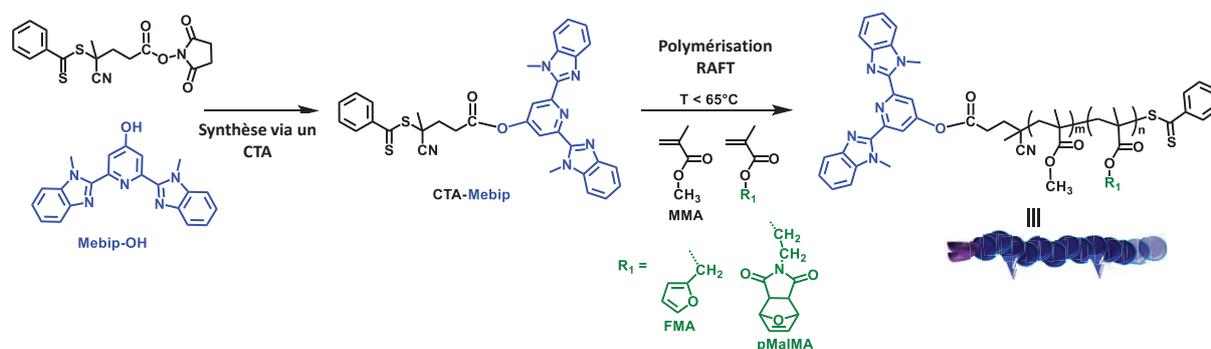


Figure III-10 : Représentation schématique (a) de la synthèse des blocs « durs ». (Un agent de transfert de chaîne (CTA) fonctionnalisé par un ligand sera préparé à partir d'un dérivé disponible dans le commerce et la polymérisation RAFT en présence du CTA porteur de ligand sera utilisée pour préparer des poly(méthacrylate de méthyle) comportant des fragments furane ou maléimide comme groupes pendants)

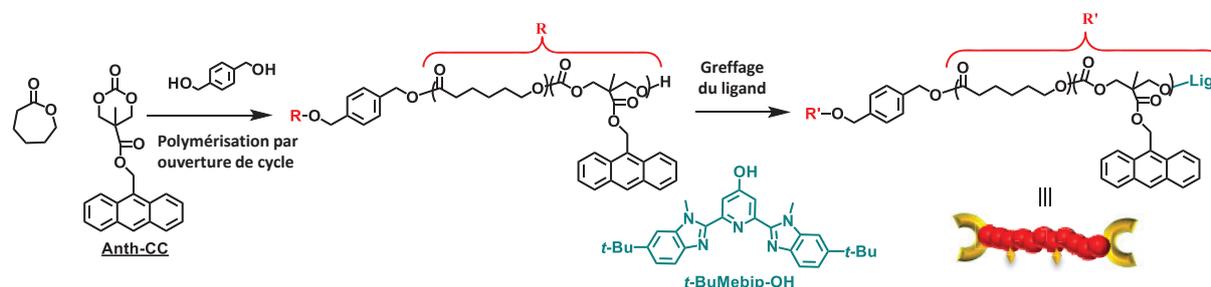


Figure III-11 : Représentation schématique de la synthèse du bloc « mou ». (Une copolymérisation par ouverture de cycle à partir de 1,4-benzène-di-méthanol comme amorceur bifonctionnel sera réalisée pour accéder à la polycaprolactone téléchélienne avec des groupes latéraux anthracène et des fonctions hydroxyles terminales. Les ligands seront introduits aux extrémités par une réaction de Mitsunobu).

Elaboration et caractérisation des TPEs :

La seconde phase du projet, phase où mon implication sera majeure, porte quant à elle sur l'élaboration des TPE et leur caractérisation fine, tant en termes de structure (de l'échelle atomique à nanométrique) que de propriétés thermomécaniques. En outre les TPE seront élaborés par micro-extrusion (i.e. dans des conditions comparables aux conditions industrielles) afin de montrer l'applicabilité du concept en industrie. La structure de ces matériaux sera ensuite caractérisée de l'échelle atomique (par diffraction des rayons X) à l'échelle nanométrique (par diffusion des rayons X aux petits angles et microscopie électronique). Enfin les propriétés mécaniques de ces matériaux seront caractérisées de manière approfondie via des tests statiques (traction, compression) mais également cycliques afin de caractériser le comportement élastomère des matériaux. Dans cette partie du projet, un intérêt particulier sera porté à l'étude de l'influence du degré de réticulation sur les propriétés mécaniques du matériau (relations caractéristiques des stimuli – degré de réticulation – propriétés mécaniques). Enfin, la capacité à générer des matériaux à gradients de propriétés à partir de ces matériaux sera également étudiée. Pour cela les stimuli seront appliqués localement sur le matériau et les propriétés mécaniques résultantes seront notamment mesurées par micro-indentation.

L'objectif avec ce premier système est d'obtenir, à court terme, une preuve de concept afin de valider la pertinence de l'approche. En effet, même si ce type de réaction de réticulation réversible a été largement étudié et a montré leur efficacité dans le cas de polymères en solution ou d'hydrogels, le cas de polymères solides/massifs reste peu étudié. Ainsi, le fait que la matière soit à l'état condensée aura sans nul doute un impact, à minima, sur les cinétiques de ces réactions. Ainsi d'autres groupements fonctionnels pourront être amenés à être utilisés si besoin.

Dans cette première étape du projet, il sera donc principalement question de :

- déterminer les cinétiques de réticulation dé-réticulation en fonction des paramètres des stimuli (température, intensité du faisceau, temps d'exposition...)
- évaluer l'influence du taux de réticulation sur les propriétés thermomécaniques du matériau.
- étudier la réversibilité des cycles de réticulation-déréticulation.
- optimiser la nanostructuration du matériau et de voir comment celle-ci impacte les propriétés du matériau.

Ce projet de recherche débutera de manière concrète en octobre 2022 grâce à l'obtention d'un co-financement de thèse état-région.

III.3.iii) Projet de recherche à moyen terme

Une fois cette preuve de concept obtenue et le potentiel des matériaux appréhendé, j'aimerais développer cette thématique au sein du laboratoire mais également de manière plus large. Ainsi, à moyen terme, j'aimerais d'une part aller explorer des structures plus complexes de copolymères et d'autre part, utiliser d'autres types de stimuli afin de générer la réticulation réversible au sein du matériau.

S'agissant du premier point l'idée est d'évoluer vers des structures de copolymères à blocs de type ABC ce qui pourrait permettre de modifier et adapter encore plus finement le

comportement mécanique et du matériau et, à plus long terme, de s'orienter vers des structures multiblocs qui, comme l'illustre le schéma précédent présenté sur la Figure III-7.b devraient être « facilement » accessibles grâce à l'utilisation des CML qui, à l'instar des briques Léo[®] devraient permettre d'obtenir des structures de chaînes complexes et originales.

Concernant l'utilisation d'autres types de stimuli afin de générer les réactions de réticulation réversibles, l'objectif est de pouvoir utiliser le type de stimuli le plus adéquat par rapport à l'application visée. En effet l'utilisation d'un stimulus tel que le rayonnement UV pour une application dans le domaine du biomédical n'est certainement pas le plus adapté et probablement qu'une stimulation via un rayonnement magnétique serait plus appropriée. Ainsi développer des TPE sensibles à des rayonnements de type magnétique, infra-rouge, ultrasons ou électriques seront des voies à explorer¹¹⁷.

Par ailleurs, au-delà d'une réticulation du matériau induite par des stimuli externes, une autre perspective de développement intéressante pourrait être d'aller vers une autostimulation du matériau pour induire la réaction de réticulation réversible. Dans de récents travaux conjoints, Sagara, Weder et leurs collaborateurs ont montré que le greffage de cyclophane supramoléculaire mécanophores dans une matrice élastomère polyuréthane permettait d'obtenir un matériau présentant une réponse lumineuse à une sollicitation mécanique^{118,119}. En d'autres mots, comme l'illustre la Figure III-12.a, ce type de matériau est capable d'émettre un rayonnement lumineux lors d'une sollicitation mécanique, ceci étant dû à un changement conformationnel du groupement mécanophore lié à l'étirage. A noter que cette réaction est réversible et qu'un signal lumineux de longueur d'onde différente est également émis lors de la décharge du matériau à cause du changement conformationnel inverse du mécanophore.

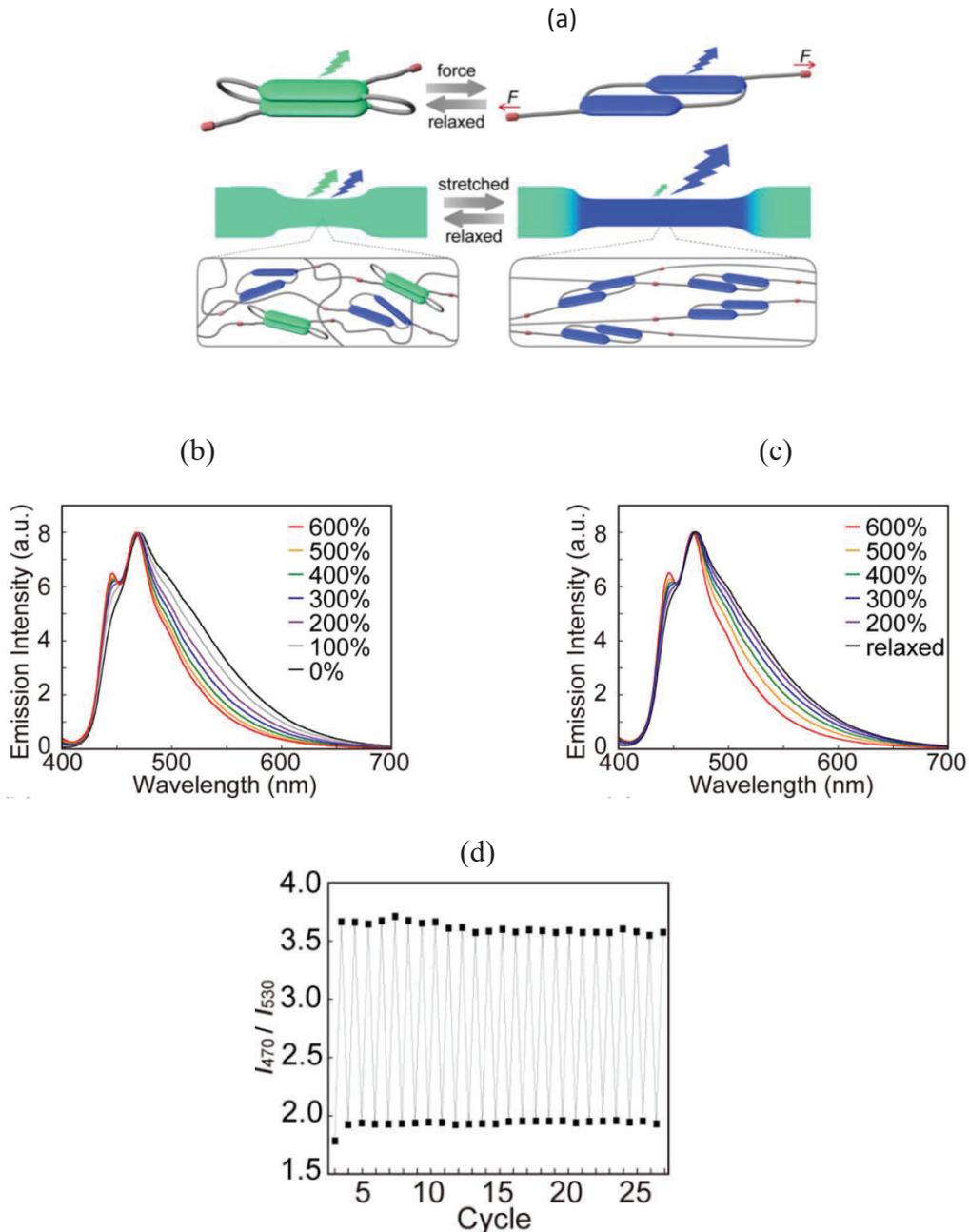


Figure III-12 : (a) illustration du phénomène de luminescence induit lors de l'étirage du matériau, spectres de photoluminescence enregistrés lors (b) de la charge et (c) de la décharge du matériau et (d) évolution de l'intensité lumineuse émise en fonction du nombre de cycles charge-décharge appliqués. (d'après ref [118])

Cette émission lumineuse et la réversibilité du phénomène sont clairement mises en évidence sur les Figure III-12.b-d. Ainsi, moyennant la mise au point d'un composé mécanophore présentant une bande d'émission aux alentours de 365nm (qui correspond à la longueur d'onde nécessaire pour induire la photo-dimérisation de l'anthracène), il serait possible d'obtenir un matériau pour lequel la stimulation induisant la réticulation du bloc mou serait autogénérée par le matériau lui-même lors de sa déformation, donnant ainsi naissance à des matériaux auto-renforçant avec des propriétés mécaniques améliorées. Enfin la dernière piste de développement concerne la nature des monomères utilisés. En effet dans un contexte de développement de

matériaux plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de monomères biosourcés (ex : polylactide, polybutylène succinate...) fait sens de même que l'utilisation de monomères donnant lieu à des matériaux biocompatibles en vue de l'utilisation de ces derniers comme matériaux à gradient de propriétés dans le domaine du biomédical.

Conclusion

Ces quinze dernières années consacrées à la recherche ont été très riches tant sur un plan scientifique, qu'humain et ça a été un réel plaisir et un exercice bénéfique que celui de rédiger ce manuscrit. Au-delà de m'éviter dans le futur à chaque fois que je croise quelqu'un dans le couloir la question « alors tu la passes quand ton HDR ? », j'ai beaucoup apprécié l'exercice de la rédaction du projet de recherche qui permet de se projeter et d'innover, mais également celle du résumé des activités menées qui permet de voir que l'on a pu faire avancer un peu la science (enfin je l'espère). Même si ce manuscrit ne le retranscrit pas totalement, je me suis intéressé depuis mon arrivée dans le monde de la recherche à de très nombreux sujets qui sont tous sources d'enrichissement et auxquels sont également associés tout autant de rencontre qui font, à mon sens, la beauté et la force de la recherche.

J'aimerai, durant les prochaines années, continuer à mener mes travaux de recherche de la même manière que ce que j'ai pu faire jusqu'à maintenant c'est-à-dire de manière équilibrée entre le fondamental et l'appliqué, en collaborant, et avec plein d'énergie et de dynamisme, le tout en continuant à m'investir dans l'enseignement et à aider mes étudiants à devenir ingénieurs et réaliser leur projet professionnel.

J'espère, à travers ce manuscrit, avoir démontré que je réunissais les conditions attendues pour prétendre défendre mon habilitation à diriger des recherches tant en termes d'autonomie et de maturité scientifique que de capacité d'encadrement.

Références

Références

-
- ¹ Lin, Y.; Chen, W.; Meng, L.; Wang, D.; Li, L.
Recent Advances in Post-Stretching Processing of Polymer Films with in Situ Synchrotron Radiation X-Ray Scattering.
SOFT MATTER, 2020, 16 (15), 3599–3612.
<https://doi.org/10.1039/c9sm02554e>.
- ² Xu, S.; Zhou, J.; Pan, P.
Structural Evolutions of Initially Amorphous Polymers during Near-T-g Stretching: A Minireview of Recent Progresses.
MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, 2022, 223 (2).
<https://doi.org/10.1002/macp.202100427>.
- ³ Zhang, Y.; Ben Jar, P.; Xue, S.; Li, L.
Quantification of Strain-Induced Damage in Semi-Crystalline Polymers: A Review.
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 2019, 54 (1), 62–82.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2859-2>.
- ⁴ Kramer E., Berger L.
Fundamental Processes of Craze Growth and Fracture.
Advances in polymer science, 2006, Vol91/92
<https://doi.org/10.1007/BFb0018018>.
- ⁵ Kramer, E.J.
Craze fibril formation and breakdown.
Polym Eng Sci, 1984, 24: 761-769.
<https://doi.org/10.1002/pen.760241006>
- ⁶ Li, J.C.M.
Behavior and properties of shear bands.
Polym Eng Sci, 1984, 24: 750-760.
<https://doi.org/10.1002/pen.760241005>
- ⁷ Li, J.C.M., Wu, J.B.C.
Pressure and normal stress effects in shear yielding.
J Mater Sci 11, 1976, 445–457.
<https://doi.org/10.1007/BF00540925>
- ⁸ Argon A.S., Hannoosh J.G.
Initiation of crazes in polystyrene,
The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1977, 36:5, 1195-1216,
<https://doi.org/10.1080/14786437708239789>
- ⁹ Argon A.S., Salama M.M.
Growth of crazes in glassy polymers,
The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 1977, 36:5, 1217-1234,
<https://doi.org/10.1080/14786437708239790>
- ¹⁰ Kambour R.P.
Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers
Polymer, 1964, Vol5, 143-155
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(64\)90128-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(64)90128-4)

- ¹¹ Wu J.B.C., Li J.C.M.
Slip processes in the deformation of Polystyrene
J Mater Sci, 1976, 11, 434–444.
<https://doi.org/10.1007/BF00540924>
- ¹² Argon A. S., Hannoosh J. G.
Initiation of crazes in Polystyrene.
Philos Mag, 1977, 36(5), 1195-1216.
<https://doi.org/10.1080/14786437708239789>
- ¹³ Donald, A. M.
The effect of temperature on crazing mechanisms in polystyrene.
Journal of Materials Science, 1985, 20(7), 2630-2638.
<https://doi.org/10.1007/BF00556095>
- ¹⁴ Donald, A.M., Kramer, E.J., Kambour, R.P.
Interaction of crazes with pre-existing shear bands in glassy polymers.
J Mater Sci, 1982, 17, 1739–1744.
<https://doi.org/10.1007/BF00540802>
- ¹⁵ G'Sell C., Hiver J. M., Dahoun A.
Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking.
International Journal of Solids and Structures, 2002, 39(13-14), 3857-3872.
[https://doi.org/10.1016/S0020-7683\(02\)00184-1](https://doi.org/10.1016/S0020-7683(02)00184-1)
- ¹⁶ Arias M.L., Frontini P.M., Williams R.J.J.,
Analysis of the damage zone around the crack tip for two rubber-modified epoxy matrices exhibiting different toughenability,
Polymer, 2003, Volume 44, Issue 5, 1537-1546,
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00829-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00829-7)
- ¹⁷ Nielsen L.E., Buchdahl R.
Mechanical Properties of Oriented Polystyrene Film
Journal of Applied Physics, 1950, 21, 488-493
<https://doi.org/10.1063/1.1699691>
- ¹⁸ Velazquez-Infante, J.C., Gamez-Perez, J., Franco-Urquiza, E.A., Santana, O.O., Carrasco, F. and LI Maspoch, M.
Effect of the unidirectional drawing on the thermal and mechanical properties of PLA films with different L-isomer content.
J. Appl. Polym. Sci., 2013, 127: 2661-2669.
<https://doi-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1002/app.37546>
- ¹⁹ Choi K.J., Spruiell J.E., White J.L.
Structure development in biaxially stretched polystyrene film: Part II. Theoretical analysis of orientation development.
Polym Eng Sci, 1989, 29: 1524-1527.
<https://doi.org/10.1002/pen.760292106>
- ²⁰ Zhang, X. and Ajji, A.
Biaxial orientation behavior of polystyrene: Orientation and properties.
J. Appl. Polym. Sci., 2003, 89: 487-496.
<https://doi-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1002/app.12268>

- ²¹ Jariyasakoolroj P., Tashiro K., Wang H., Yamamoto H., Chinsirikul W., Kerddonfag N., Chirachanchai S. Isotropically small crystalline lamellae induced by high biaxial-stretching rate as a key microstructure for super-tough polylactide film. *Polymer (United Kingdom)*, 2015, 68, 234-245
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.006>
- ²² Argon A. S. Physical basis of distortional and dilational plastic flow in glassy polymers. *Journal of Macromolecular Science*, 1973, Part B, 8(3-4), 573-596.
<https://doi.org/10.1080/00222347308201637>
- ²³ Kramer E.J. Microscopic and molecular fundamentals of crazing. In: Kausch, H.H. (eds), 1983, *Crazing in Polymers. Advances in Polymer Science*, vol 52-53. Springer, Berlin, Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/BFb0024055>
- ²⁴ Kramer E.J., Berger L.L. Fundamental processes of craze growth and fracture. In: Kausch, H.H. (eds), 1990, *Crazing in Polymers Vol. 2. Advances in Polymer Science*, vol 91/92. Springer, Berlin, Heidelberg.
<https://doi.org/10.1007/BFb0018018>
- ²⁵ Yashiro K., Ito T., Tomita Y., Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension *International Journal of Mechanical Sciences*, 2003, Volume 45, Issue 11, 1863-1876.
<https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2003.11.001>.
- ²⁶ Blundell, D. J., Mahendrasingam, A., Martin, C., Fuller, W., MacKerron, D. H., Harvie, J. L., Riekkel, C. Orientation prior to crystallisation during drawing of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 2000, 41(21), 7793-7802.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00128-2)
- ²⁷ Mahendrasingam, A., Blundell, D. J., Martin, C., Fuller, W., MacKerron, D. H., Harvie, J. L., Riekkel, C. Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) during fast drawing. *Polymer*, 2000, 41(21), 7803-7814.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00129-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00129-4)
- ²⁸ Mahendrasingam, A., Blundell, D. J., Wright, A. K., Urban, V., Narayanan, T., Fuller, W. Observations of structure development during crystallisation of oriented poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 2003, 44(19), 5915-5925.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00542-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00542-1)
- ²⁹ Middleton, A. C., Duckett, R. A., Ward, I. M., Mahendrasingam, A., Martin, C. Real-time FTIR and WAXS studies of drawing behavior of poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(10), 1825-1837.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010307\)79:10<1825::AID-APP110>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010307)79:10<1825::AID-APP110>3.0.CO;2-S)
- ³⁰ Mahendrasingam, A., Martin, C., Fuller, W., Blundell, D. J., Oldman, R. J., MacKerron, D. H., Riekkel, C. Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 2000, 41(3), 1217-1221.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00461-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00461-9)

- ³² Mulligan, J., Cakmak, M.
Nonlinear mechano-optical behavior of uniaxially stretched poly(lactic acid): Dynamic phase behavior.
Macromolecules, 2005, 38(6), 2333-2344.
<https://doi.org/10.1021/ma048794f>
- ³³ Doi M., Edwards S.F.
The theory of polymer dynamics.
Oxford University Press, 1986
- ³⁴ Oultache, A. K., Kong, X., Pellerin, C., Brisson, J., Pézolet, M., Prud'homme, R. E.
Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate).
Polymer, 2001, 42(21), 9051-9058.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00397-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00397-4)
- ³⁵ Keum J.K., Kim J., Lee S.M., Song H.H., Son Y.K., Choi J., Im S.S.
Crystallization and Transient Mesophase Structure in Cold-Drawn PET Fibers
Macromolecules, 2003, 36 (26), 9873-9878
<https://doi.org/10.1021/ma034694j>
- ³⁶ Allegra, G., Meille, S.V.
Pre-Crystalline, High-Entropy Aggregates: A Role in Polymer Crystallization?.
In: Allegra, G. (eds) Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III.
Advances in Polymer Science, vol 191. Springer, Berlin, Heidelberg.
https://doi.org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1007/12_009
- ³⁷ Kawakami D., Hsiao B.S., Burger C., Ran S., Avila-Orta C., Sics I., Kikutani T., Jacob K.I., Chu B.
Deformation-Induced Phase Transition and Superstructure Formation in Poly(ethylene terephthalate)
Macromolecules, 2005, 38 (1), 91-103
<https://doi.org/10.1021/ma049333x>
- ³⁸ Mahendrasingam, A., Blundell, D. J., Martin, C., Urban, V., Narayanan, T., Fuller, W.
Time resolved WAXS study of the role of mesophase in oriented crystallisation of poly(ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolymers.
Polymer, 2005, 46(16), 6044-6049.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.091>
- ³⁹ Urayama, H., Moon, S.-I. and Kimura, Y.
Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D-Unit Sequences: Importance of the Helical Nature of the L-Sequenced Segments.
Macromol. Mater. Eng., 2003, 288: 137-143.
<https://doi.org/10.1002/mame.200390006>
- ⁴⁰ Peterlin, A.
Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene.
Journal of Materials Science, 1971, 6(6), 490-508.
<https://doi.org/10.1007/BF00550305>
- ⁴¹ Bowden P.B., Schultz J.M.
Review : deformation mechanisms in crystalline polymers
Polymer Materials and Sciences, 1974, 2034-2051
<https://doi.org/10.1007/BF00540553>
- ⁴² Humbert, S.; Lame, O.; Chenal, J.; Rochas, C.; Vigier, G.
Small Strain Behavior of Polyethylene: In Situ SAXS Measurements.
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 2010, 48 (13), 1535-1542.
<https://doi.org/10.1002/polb.22024>

-
- ⁴³ Xiong, B.; Lame, O.; Chenal, J.; Men, Y.; Seguela, R.; Vigier, G.
Critical Stress and Thermal Activation of Crystal Plasticity in Polyethylene: Influence of Crystal Microstructure and Chain Topology.
POLYMER, 2017, 118, 192–200.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.011>.
- ⁴⁴ Xiong, B., O. Lame, J. M. Chenal, C. Rochas, R. Seguela
On the strain-induced fibrillar microstructure of polyethylene: Influence of chemical structure, initial morphology and draw temperature
Express Polymer Letters, 2016, 10: 311-323.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.29>
- ⁴⁵ Xiong, B.; Lame, O.; Chenal, J.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G.
In-Situ SAXS Study of the Mesoscale Deformation of Polyethylene in the Pre-Yield Strain Domain: Influence of Microstructure and Temperature.
POLYMER, 2014, 55 (5), 1223–1227.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.02.004>.
- ⁴⁶ C.Thomas, R.Seguela, F.Detrez, V.Miri, C.Vanmansart
Plastic deformation of spherulitic semi-crystalline polymers: An in situ AFM study of polybutene under tensile drawing
POLYMER, 2009, 50 (15) , pp.3714-3723
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.023>
- ⁴⁷ C. Millot, R. Séguéla, O. Lame, L.-A. Fillot, C. Rochas, and P. Sotta
Tensile Deformation of Bulk Polyamide 6 in the Preyield Strain Range. Micro–Macro Strain Relationships via in Situ SAXS and WAXS
Macromolecules, 2017, 50 (4), 1541-1553
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02471>
- ⁴⁸ Xiong, B.; Lame, O.; Seguela, R.; Men, Y.
Micro/Macro-Stress Relationship and Local Stress Distribution in Polyethylene Spherulites upon Uniaxial Stretching in the Small Strain Domain.
POLYMER, 2018, 140, 215–224.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.052>.
- ⁴⁹ Flory, P., Yoon, D.
Molecular morphology in semicrystalline polymers.
Nature, 1978, 272, 226–229.
<https://doi.org/10.1038/272226a0>
- ⁵⁰ Chen, X.; Zhang, W.; Ye, K.; Meng, L.; Lv, F.; Cao, T.; Wan, C.; Chen, X.; Li, L.
Stretch-Induced Melting and Recrystallization of Polyethylene-Plasticizer Film Studied by In Situ X-Ray Scattering: A Thermodynamic Point of View.
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 2018, 56 (22), 1521–1528.
<https://doi.org/10.1002/polb.24740>.
- ⁵¹ Seguela R.
Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization
E-Polymers, 2007, n°032
<https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.382>
- ⁵² Stoclet, G., Seguela, R., Vanmansart, C., Rochas, C., & Lefebvre, J.M.
WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing.
Polymer, 2012, 53(2), 519-528.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.11.063>

- ⁵³ Giannelis, E.P.
Polymer Layered Silicate Nanocomposites.
Adv. Mater., 1996, 8: 29-35.
<https://doi.org/10.1002/adma.19960080104>
- ⁵⁴ Maryam Sepehr, Leszek A. Utracki, Xiaoxia Zheng, Charles A. Wilkie
Polystyrenes with macro-intercalated organoclay. Part I. Compounding and characterization,
Polymer, 2005, Volume 46, Issue 25, 11557-11568,
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.014>.
- ⁵⁵ H.A. Stretz, D.R. Paul,
Properties and morphology of nanocomposites based on styrenic polymers. Part I: Styrene-acrylonitrile copolymers,
Polymer, 2006, Volume 47, Issue 24, 8123-8136,
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.049>.
- ⁵⁶ Bok Nam Jang, Dongyan Wang, and Charles A. Wilkie
Relationship between the Solubility Parameter of Polymers and the Clay Dispersion in Polymer/Clay Nanocomposites and the Role of the Surfactant.
Macromolecules, 2005, 38 (15), 6533-6543
<https://doi.org/10.1021/ma0508909>
- ⁵⁷ Akbari, A.; Talebanfard, S.; Hassan, A.
The Effect of the Structure of Clay and Clay Modifier on Polystyrene-Clay Nanocomposite Morphology: A Review.
POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, 2010, 49 (14), 1433–1444.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2010.496407>.
- ⁵⁸ Mittal, V.
Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review.
MATERIALS, 2009, 2 (3), 992–1057.
<https://doi.org/10.3390/ma2030992>.
- ⁵⁹ Ray S.S., Bousmina M.
Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world
Progress in Materials Science, 2005, Volume 50, Issue 8, 962-1079,
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
- ⁶⁰ Ray, S.S. and Okamoto, M.
Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites.
Macromol. Rapid Commun., 2003, n24: 815-840.
<https://doi.org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1002/marc.200300008>
- ⁶¹ Wen, X., Lin, Y., Han, C., Zhang, K., Ran, X., Li, Y., Dong, L.
Thermomechanical and optical properties of biodegradable poly(L-lactide)/silica nanocomposites by melt compounding.
Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6), 3379-3388.
<https://doi.org/10.1002/app.30896>
- ⁶² G. LeBourvellec, L. Monnerie, J.P. Jarry,
Amorphous orientation and induced crystallization in uniaxially stretched poly(ethylene terephthalate glycol),
Polymer, 1986, Volume 27, Issue 6, 856-860,
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90294-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90294-6).

- ⁶³ Stoclet G., Seguela R., Lefebvre J.M., Rochas C.
New Insights on the Strain-Induced Mesophase of Poly(d,l-lactide): In Situ WAXS and DSC Study of the Thermo-Mechanical Stability
Macromolecules 2010 43 (17), 7228-7237
<https://doi.org/10.1021/ma101430c>
- ⁶⁴ Rabiej, M.; Rabiej, S.
Modeling of Polymer Structure with the Use of SAXSDAT Computer Program;
Stroz, D., Dercz, G., Eds.; 2013; Vol. 203–204, pp 185–188.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.203-204.185>.
- ⁶⁵ Rabiej, S.; Rabiej, M.
SAXS and WAXD, Time Resolved Investigations of the Morphology of Polyethylenes
Stroz, D., Karolus, M., Eds.; 2010; Vol. 163, pp 27–30.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.163.27>.
- ⁶⁶ Hsiao B.S., Gardner K.H., Wu D.Q., Chu B.
Time-resolved X-ray study of poly(aryl ether ether ketone) crystallization and melting behaviour: 1. Crystallization,
Polymer, 1993, Volume 34, Issue 19, 3986-3995,
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90658-W](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90658-W).
- ⁶⁷ Verma R., Marand H., Hsiao B.
Morphological Changes during Secondary Crystallization and Subsequent Melting in Poly(ether ether ketone) as Studied by Real Time Small Angle X-ray Scattering
Macromolecules, 1996, 29 (24), 7767-7775
<https://doi.org/10.1021/ma951727o>
- ⁶⁸ Marand H., Prasad A.
On the observation of a new morphology in poly(arylene ether ether ketone). A further examination of the double endothermic behavior of poly(arylene ether ether ketone)
Macromolecules, 1992, 25 (6), 1731-1736
<https://doi.org/10.1021/ma00032a017>
- ⁶⁹ Makke, A., Lame, O., Perez, M., Barrat, J.L.
Influence of tie and loop molecules on the mechanical properties of lamellar block copolymers.
Macromolecules, 2012, 45(20), 8445-8452.
<https://doi.org/10.1021/ma301286y>
- ⁷⁰ Louisy, E., Fontaine, G., Gaucher, V., Bonnet, F., Stoclet, G.
Comparative studies of thermal and mechanical properties of macrocyclic versus linear polylactide.
Polymer Bulletin, 2021, 78, 3763-3783.
<https://doi.org/10.1007/s00289-020-03290-5>
- ⁷¹ Kricheldorf, H.R.
Cyclic polymers: Synthetic strategies and physical properties.
J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2010, 48: 251-284.
<https://doi-org.ressources-electroniques.univ-lille.fr/10.1002/pola.23755>
- ⁷² Doi, Y., Matsubara, K., Ohta, Y., Nakano, T., Kawaguchi, D., Takahashi, Y., Matsushita, Y.
Melt rheology of ring polystyrenes with ultrahigh purity.
Macromolecules, 2015, 48(9), 3140-3147.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00076>

- ⁷³ Bonnet, F.; Stoffelbach, F.; Fontaine, G.; Bourbigot, S.
Continuous Cyclo-Polymerisation of L-Lactide by Reactive Extrusion Using Atoxic Metal-Based Catalysts: Easy Access to Well-Defined Polylactide Macrocycles.
RSC ADVANCES, 2015, 5 (40), 31303–31310.
<https://doi.org/10.1039/c4ra16634e>.
- ⁷⁴ Colmenero, J., Arbe, A.
Recent progress on polymer dynamics by neutron scattering: From simple polymers to complex materials.
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013, 51(2), 87-113.
<https://doi.org/10.1002/polb.23178>
- ⁷⁵ Zanotti, J.M., Smith, L. J., Price, D. L., Saboungi, M.
Inelastic neutron scattering as a probe of dynamics under confinement. the case of a PEO polymer melt.
Annales De Chimie: Science Des Materiaux, 2005, 30(4), 353-364.
<https://doi.org/10.3166/acsm.30.353-364>
- ⁷⁶ Colmenero, J.; Arbe, A.
Recent Progress on Polymer Dynamics by Neutron Scattering: From Simple Polymers to Complex Materials.
JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 2013, 51 (2), 87–113.
<https://doi.org/10.1002/polb.23178>.
- ⁷⁷ Madhusudan Tyagi, Suresh M. Chathoth
Quasielastic Neutron Scattering: An Advanced Technique for Studying the Relaxation Processes in Condensed Matter
In: Kumar, C. (eds), 2016, X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization. Springer, Berlin, Heidelberg
https://doi.org/10.1007/978-3-662-48606-1_14
- ⁷⁸ Genix, A.; Oberdisse, J.
Structure and Dynamics of Polymer Nanocomposites Studied by X-Ray and Neutron Scattering Techniques.
CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, 2015, 20 (4), 293–303.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.002>.
- ⁷⁹ Senses, E.; Tyagi, M.; Natarajan, B.; Narayanan, S.; Faraone, A.
Chain Dynamics and Nanoparticle Motion in Attractive Polymer Nanocomposites Subjected to Large Deformations.
SOFT MATTER, 2017, 13 (43), 7922–7929.
<https://doi.org/10.1039/c7sm01009e>.
- ⁸⁰ Nogales A., Fluerasu A.
X ray photon correlation spectroscopy for the study of polymer dynamics.
European Polymer Journal, 2016, 81, 494-504.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.032>
- ⁸¹ Jain, A.; Schulz, F.; Lokteva, I.; Frenzel, L.; Grubel, G.; Lehmkuhler, F.
Anisotropic and Heterogeneous Dynamics in an Aging Colloidal Gel.
SOFT MATTER, 2020, 16 (11), 2864–2872.
<https://doi.org/10.1039/c9sm02230a>.
- ⁸² Leheny, R.
XPCS: Nanoscale Motion and Rheology.
CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, 2012, 17 (1), 3–12.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.11.002>.

- ⁸³ Ehrburger-Dolle, F.; Morfin, I.; Bley, F.; Livet, F.; Heinrich, G.; Richter, S.; Piche, L.; Sutton, M. XPCS Investigation of the Dynamics of Filler Particles in Stretched Filled Elastomers. *MACROMOLECULES*, 2012, 45 (21), 8691–8701. <https://doi.org/10.1021/ma3013674>.
- ⁸⁴ Su, G.; Cordova, I.; Brady, M.; Prendergast, D.; Wang, C. Combining Theory and Experiment for X-Ray Absorption Spectroscopy and Resonant X-Ray Scattering Characterization of Polymers. *POLYMER*, 2016, 99, 782–796. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.068>.
- ⁸⁵ Sandy, A.; Zhang, Q.; Lurio, L. Hard X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Methods for Materials Studies. In *ANNUAL REVIEW OF MATERIALS RESEARCH, VOL 48*; Clarke, D., Ed.; 2018; Vol. 48, pp 167–190. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070317-124334>.
- ⁸⁶ Zhang, Q.; Dufresne, E.; Sandy, A. Dynamics in Hard Condensed Matter Probed by X-Ray Photon Correlation Spectroscopy: Present and Beyond. *CURRENT OPINION IN SOLID STATE & MATERIALS SCIENCE*, 2018, 22 (5), 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.06.002>.
- ⁸⁷ Lehmkuhler, F.; Roseker, W.; Grubel, G. From Femtoseconds to Hours-Measuring Dynamics over 18 Orders of Magnitude with Coherent X-Rays. *APPLIED SCIENCES-BASEL*, 2021, 11 (13). <https://doi.org/10.3390/app11136179>.
- ⁸⁸ Hoshino, T.; Fujinami, S.; Nakatani, T.; Kohmura, Y. Dynamical Heterogeneity near Glass Transition Temperature under Shear Conditions. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 2020, 124 (11). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.118004>.
- ⁸⁹ Ehrburger-Dolle, F., Morfin, I., Bley, F., Livet, F., Heinrich, G., Chushkin, Y., Sutton, M. Anisotropic and heterogeneous dynamics in stretched elastomer nanocomposites. *Soft Matter*, 2019, 15(18), 3796–3806. <https://doi.org/10.1039/c8sm02289e>
- ⁹⁰ Cheng, C.; Kamitani, K.; Masuda, S.; Uno, K.; Dechnarong, N.; Hoshino, T.; Kojio, K.; Takahara, A. Dynamics of Matrix-Free Nanocomposites Consisting of Block Copolymer-Grafted Silica Nanoparticles under Elongation Evaluated through X-Ray Photon Correlation Spectroscopy. *POLYMER*, 2021, 229. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124003>.
- ⁹¹ Lin, W.; Bian, M.; Yang, G.; Chen, Q. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber as Studied by High-Resolution Solid-State C-13 NMR Spectroscopy. *POLYMER*, 2004, 45 (14), 4939–4943. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.04.064>.
- ⁹² Schmidt, A.; Veeman, W.; Litvinov, V.; Gabrielse, W. NMR Investigations of In-Situ Stretched Block Copolymers of Poly(Butylene Terephthalate) and Poly(Tetramethylene Oxide). *MACROMOLECULES*, 1998, 31 (5), 1652–1660. <https://doi.org/10.1021/ma9714676>.

- ⁹³ Xia, Z.; Wang, Y.; Gong, K.; Chen, W.
An in Situ Stretching Instrument Combined with Low Field Nuclear Magnetic Resonance (NMR): Rheo-Spin NMR.
REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 2022, 93 (3).
<https://doi.org/10.1063/5.0080767>.
- ⁹⁴ Bates, F. S., Hillmyer, M. A., Lodge, T. P., Bates, C. M., Delaney, K. T., & Fredrickson, G. H.
Multiblock polymers: Panacea or dandora's box?
Science, 2012, 336(6080), 434-440.
<https://doi.org/10.1126/science.1215368>
- ⁹⁵ Arriola, D.; Carnahan, E.; Hustad, P.; Kuhlman, R.; Wenzel, T.
Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization.
SCIENCE, 2006, 312 (5774), 714–719.
<https://doi.org/10.1126/science.1125268>.
- ⁹⁶ Valente, A.; Stoclet, G.; Bonnet, F.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Zinck, P.
Isoprene- Styrene Chain Shuttling Copolymerization Mediated by a Lanthanide Half- Sandwich Complex and a Lanthanidocene: Straightforward Access to a New Type of Thermoplastic Elastomers.
ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 2014, 53 (18), 4638–4641.
<https://doi.org/10.1002/anie.201311057>.
- ⁹⁷ Phuphuak, Y.; Bonnet, F.; Stoclet, G.; Bria, M.; Zinck, P.
Isoprene Chain Shuttling Polymerisation between Cis and Trans Regulating Catalysts: Straightforward Access to a New Material.
CHEMICAL COMMUNICATIONS, 2017, 53 (38), 5330–5333.
<https://doi.org/10.1039/c7cc01016h>.
- ⁹⁸ Zinck, P.
Unexpected Reactivities in Chain Shuttling Copolymerizations.
POLYMER INTERNATIONAL, 2016, 65 (1), 11–15.
<https://doi.org/10.1002/pi.5026>.
- ⁹⁹ Voorhaar, L.; Hoogenboom, R.
Supramolecular Polymer Networks: Hydrogels and Bulk Materials.
CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 2016, 45 (14), 4013–4031.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00130k>.
- ¹⁰⁰ Hayashi M. Tournilhac F.
Thermal stability enhancement of hydrogen bonded semicrystalline thermoplastics achieved by combination of aramide chemistry and supramolecular chemistry.
Polym. Chem., 2017, 8, 461
<https://doi.org/10.1039/c6py01833e>
- ¹⁰¹ Yao, X.; Liu, D.; Yeh, H.
Mechanical Properties and Gradient Variations of Polymers under Ultraviolet Radiation.
JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2007, 106 (5), 3253–3258.
<https://doi.org/10.1002/app.26995>.
- ¹⁰² Khare, E.; Holten-Andersen, N.; Buehler, M.
Transition-Metal Coordinate Bonds for Bioinspired Macromolecules with Tunable Mechanical Properties.
NATURE REVIEWS MATERIALS, 2021, 6 (5), 421–436.
<https://doi.org/10.1038/s41578-020-00270-z>.

- ¹⁰³ Zhao, J.; Narita, T.; Creton, C.
Dual Crosslink Hydrogels with Metal-Ligand Coordination Bonds: Tunable Dynamics and Mechanics Under Large Deformation.
SELF-HEALING AND SELF-RECOVERING HYDROGELS; Creton, C., Okay, O., Eds.; 2020; Vol. 285, pp 1–20.
https://doi.org/10.1007/12_2020_62.
- ¹⁰⁴ Yang, Y.; Urban, M.
Self-Healing Polymeric Materials.
CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 2013, 42 (17), 7446–7467.
<https://doi.org/10.1039/c3cs60109a>.
- ¹⁰⁵ Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolay, R.; Leibler, L.; Winne, J.; Du Prez, F.
Vinylogous Urethane Vitrimers.
ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2015, 25 (16), 2451–2457.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201404553>.
- ¹⁰⁶ Denissen, W.; Winne, J.; Du Prez, F.
Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity.
CHEMICAL SCIENCE, 2016, 7 (1), 30–38.
<https://doi.org/10.1039/c5sc02223a>.
- ¹⁰⁷ Yang, S.; Ambade, A.; Weck, M.
Main-Chain Supramolecular Block Copolymers.
CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 2011, 40 (1), 129–137.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00073f>.
- ¹⁰⁸ Winter, A.; Schubert, U.
Synthesis and Characterization of Metallo-Supramolecular Polymers.
CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 2016, 45 (19), 5311–5357.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00182c>.
- ¹⁰⁹ Laquievre A.; Barrau, S.; Fournier, D.; Stoclet, G.; Woisel, P.; Lefebvre, J.
Thermally Reversible Crosslinked Copolymers: Solution and Bulk Behavior.
POLYMER, 2017, 117, 342–353.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.042>.
- ¹¹⁰ Coumes, F.; Woisel, P.; Fournier, D.
Facile Access to Multistimuli-Responsive Self-Assembled Block Copolymers via a Catechol/Boronic Acid Ligation.
MACROMOLECULES, 2016, 49 (23), 8925–8932.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01889>.
- ¹¹¹ Fournier, D.; Du Prez, F.
“Click” Chemistry as a Promising Tool for Side-Chain Functionalization of Polyurethanes.
MACROMOLECULES, 2008, 41 (13), 4622–4630.
<https://doi.org/10.1021/ma800189z>.
- ¹¹² Herbert, K.; Schrettl, S.; Rowan, S.; Weder, C.
50th Anniversary Perspective: Solid-State Multistimuli, Multiresponsive Polymeric Materials.
MACROMOLECULES, 2017, 50 (22), 8845–8870.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01607>.
- ¹¹³ Neumann, L.; Oveisi, E.; Petzold, A.; Style, R.; Thurn-Albrecht, T.; Weder, C.; Schrettl, S.
Dynamics and Healing Behavior of Metallosupramolecular Polymers.
SCIENCE ADVANCES, 2021, 7 (18).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.abe4154>.

- ¹¹⁴ Klok, H.; Lecommandoux, S.
Supramolecular Materials via Block Copolymer Self-Assembly.
ADVANCED MATERIALS, 2001, 13 (16), 1217–1229.
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200108\)13:16<1217::AID-ADMA1217>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200108)13:16<1217::AID-ADMA1217>3.0.CO;2-D).
- ¹¹⁵ Wilson, A.
Non-Covalent Polymer Assembly Using Arrays of Hydrogen-Bonds.
SOFT MATTER, 2007, 3 (4), 409–425.
<https://doi.org/10.1039/b612566b>.
- ¹¹⁶ Li, H.; Wei, W.; Xiong, H.
Metallo-Supramolecular Complexes Mediated Thermoplastic Elastomeric Block Copolymer.
POLYMER, 2014, 55 (22), 5739–5745.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.032>.
- ¹¹⁷ Manouras, T.; Vamvakaki, M.
Field Responsive Materials: Photo-, Electro-, Magnetic- and Ultrasound-Sensitive Polymers.
POLYMER CHEMISTRY, 2017, 8 (1), 74–96.
<https://doi.org/10.1039/c6py01455k>.
- ¹¹⁸ Sagara, Y.; Traeger, H.; Li, J.; Okado, Y.; Schrettl, S.; Tamaoki, N.; Weder, C.
Mechanically Responsive Luminescent Polymers Based on Supramolecular Cyclophane Mechanophores.
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2021, 143 (14), 5519–5525.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c01328>.
- ¹¹⁹ Traeger, H.; Sagara, Y.; Berrocal, J.; Schrettl, S.; Weder, C.
Strain-Correlated Mechanochromism in Different Polyurethanes Featuring a Supramolecular Mechanophore.
POLYMER CHEMISTRY, 2022, 13, 2860–2869.
<https://doi.org/10.1039/d2py00218c>.