



Politecnico  
di Torino



N°d'ordre NNT : 2023ISAL0103

## **THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON, membre de l'UNIVERSITE DE LYON**

délivré en partenariat international avec  
**Politecnico di Torino**

**Ecole Doctorale N° 034 ED Matériaux de Lyon**  
**Spécialité / discipline de doctorat : Matériaux**

### **Tailoring intermolecular interactions in methacrylate- based copolymers and nanocomposites: Effect on molecular dynamics and thermal properties**

Valentina Cavallo

#### **Abstract**

*Français*

Une corrélation entre l'intensité et la nature des interactions intermoléculaires et les propriétés physiques, comme la conductivité thermique, a été rapportée pour des polymères amorphes. En particulier, une augmentation de la conductivité thermique a été associée à l'ajout d'interactions plus fortes par rapport aux liaisons de Van der Waals faibles, c'est-à-dire des liaisons hydrogène et ioniques. Dans ce travail, une tentative d'adapter la conductivité thermique dans les polymères amorphes a été réalisée par ingénierie des interactions intermoléculaires.

Le poly(méthylméthacrylate) PMMA a été utilisé comme modèle et des copolymères poly(méthylméthacrylate-co-acide méthacrylique) (PMMA-co-MAA) ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire afin d'introduire des liaisons H inter-chaînes et, après neutralisation, des liaisons ioniques. Des copolymères ont été obtenus avec succès jusqu'à 30 % en poids de MAA et caractérisés. Différents comonomères ont été utilisés pour évaluer l'influence d'une unité flexible apportant des liaisons H, le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) ou le 2-carboxyéthylacrylate (CEA). La conductivité thermique a légèrement augmenté en augmentant la teneur en MAA et HEMA, tandis que pour les copolymères CEA, la présence de défauts a empêché la mesure. Le copolymère PMMA-co-MAA a été utilisé comme matrice pour les nanocomposites à base de cellulose afin d'adapter la compatibilité des charges, grâce à la présence de liaisons H entre l'unité MAA et la surface de la cellulose. Des nanofibres de cellulose (CNF) jusqu'à

15 % en poids ont été efficacement dispersées par coulée de solvant dans un mélange de deux solvants (tétrahydrofurane/méthanol). La conduction thermique n'a montré aucun changement significatif après l'introduction des CNF. L'analyse mécanique dynamique (DMA) et la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS) ont été utilisées en combinaison pour caractériser pleinement la dynamique moléculaire du PMMA-co-MAA copolymère suite à l'introduction de liaisons H inter-chaînes et à l'ajout ultérieur de CNF. Une relaxation  $\beta'$  supplémentaire, caractérisée par une énergie d'activation ( $E_a$ ) presque quatre fois plus élevée que le  $E_a(\beta)$ , a été trouvée pour les nanocomposites et attribuée à l'établissement de liaisons H entre les groupes -COOH de la matrice et les groupes hydroxyles du CNF, comme confirmé par les valeurs inférieures trouvées pour le coefficient de dilatation thermique du volume libre et la fragilité du matériau. Ainsi, une étude plus approfondie de la relaxation  $\alpha$  a permis de révéler l'influence du CNF confirmant la présence de liaisons H interfaciales. En effet, malgré les températures de transition vitreuse similaires caractérisant la matrice et les nanocomposites, un décalage de leurs temps de relaxation vers des températures plus élevées a été observé suite à l'ajout de CNF.

Les résultats rapportés dans cette thèse ont mis en évidence que les améliorations de la conductivité thermique obtenues par la modification des interactions entre les chaînes dans les matrices amorphes restent un défi extrêmement complexe.

#### *English*

A correlation between the strength of the intermolecular interactions and physical properties has been reported for amorphous polymers. In particular, an increment of thermal conductivity has been associated to the addition of stronger interactions compared with weak van der Waals, i.e. hydrogen and ionic bonds. In this work, an attempt to tailor thermal conductivity in amorphous polymers has been made by engineering intermolecular interactions.

Poly(methylmethacrylate) PMMA was used as standard and poly(methylmethacrylate-co-methacrylic acid) (PMMA-co-MAA) copolymers were synthesised by free radical copolymerization in order to introduce inter-chain hydrogen bonds and, after neutralisation, ionic bonds. Copolymers were successfully obtained up to 30wt% of MAA and characterized. Also, different comonomers were used to evaluate the influence of a flexible unit bringing H-bonds, 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) or 2-carboxyethylacrylate (CEA). Thermal conductivity slightly increased increasing MAA and HEMA content, while for CEA copolymers the presence of defects prevented the measurement.

Later, PMMA-co-MAA was used as a matrix for cellulose-based nanocomposites to tailor filler compatibility, thanks to the presence of H-bonds between MAA unit and cellulose surface. Cellulose nanofibers (CNF) up to 15wt% were efficiently dispersed by solvent casting in a mixture of two solvents (tetrahydrofuran/methanol). Thermal conduction showed no significant changes following the introduction of CNF.

Dynamic mechanical analysis (DMA) and broadband dielectric spectroscopy (BDS) were used in combination to fully characterize the macromolecular mobility of PMMA-co-MAA following the introduction of inter-chain H-bonds and the subsequent addition of CNF. An additional  $\beta'$ -relaxation, characterized by an activation energy ( $E_a$ ) nearly four times higher than the  $E_a(\beta)$ , was found for the nanocomposites and ascribed to the establishment of H-bonds between the -COOH groups of the matrix and the hydroxyl groups of CNF, as confirmed by the lower values found for the thermal expansion coefficient of the free volume and the fragility of the material. A deeper investigation about the  $\alpha$ -relaxation was able to reveal the influence of CNF confirming the presence of

interfacial H-bonds. Indeed, despite the similar glass transition temperatures characterising the matrix and the nanocomposites, a shift of their relaxation times to higher temperatures was observed following the addition of CNF.

Results reported in this thesis evidenced that the enhancements of thermal conductivity obtainable by the modification of the interchain interactions between chains in amorphous matrices remains an extremely complex challenge.