



Polymères et élastomères supramoléculaires à fonctions imidazolidone

Philippe Cordier

► To cite this version:

Philippe Cordier. Polymères et élastomères supramoléculaires à fonctions imidazolidone. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00430877

HAL Id: tel-00430877

<https://theses.hal.science/tel-00430877>

Submitted on 10 Nov 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Thèse de Doctorat

Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères

présentée par

Philippe CORDIER

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris 6

**Polymères et élastomères auto-cicatrisants
supramoléculaires à fonctions imidazolidone**

Soutenance prévue le 24 septembre 2007

Devant le jury composé de :

Monique Axelos	Rapporteur
E.W. (Bert) Meijer	Rapporteur
Françoise Brochard-Wyart	
Manuel Hidalgo	
Ludwik Leibler	
François Tournilhac	

Table des matières

Notations	xi
Introduction	1
I Bibliographie	1
1 Elastomères thermoplastiques avec liaison H	3
1.1 Groupements dimérisables	4
1.2 Groupements polyfonctionnels	12
1.3 Polymères fonctionnalisés en bouts de chaînes	18
1.4 Copolymères à blocs et segmentés associés par liaisons H	24
2 Elastomères thermoplastiques sans liaison H	31
2.1 Copolymères à blocs à micro-séparation de phase	32
2.2 Ionomères ou polymères ioniques	36
3 Polymères supramoléculaires par liaisons H	41
3.1 Motif auto-complémentaire	41
3.2 Motif hétéro-complémentaire	42
4 Matériaux et cicatrisation	47
4.1 Cicatrisation assistée	47
4.2 Auto-cicatrisation	49

5	Position de l'étude	53
5.1	Liaisons H et cicatrisation	53
5.2	Position du problème	55
5.3	Choix du squelette et du sticker	55
II	Petites molécules à fonctions imidazolidones	61
6	Petites molécules réactives à fonction imidazolidone	63
6.1	Synthèse d'UDETA	63
6.2	Synthèse de UDETA-OH	66
6.3	Synthèse de UDETA-COOH	70
6.4	Synthèse de UDETA-SH	72
7	Molécules monofonctionnelles à fonction imidazolidone	75
7.1	Synthèse à base de chlorures d'acyle	76
7.2	Synthèse à base d'esters méthyliques	80
8	Amidoethylimidazolidone as a new tool to obtain supramolecular materials	85
9	Supramolecular semi-crystalline polymers	97
10	Réseaux supramoléculaires semi-cristallins	125
10.1	Synthèse	125
10.2	Diffraction des rayons X	127
10.3	Rhéologie	128
III	Elastomères supramoléculaires	135
11	Synthesis of supramolecular rubbers	137
12	Elastic behavior and self-healing of supramolecular rubbers	159

13 Structure and properties of a supramolecular elastomer swollen by water	183
Conclusion	205
 IV Annexes. Polymères greffés par UDETA	 211
A Greffage sur des squelettes PMMA	213
B Greffage sur des squelettes PE	219
C Greffage sur des squelettes PA 11	223
 References	 226

Table des figures

1.1	Dimérisation de 2 phényl-urazoles.	5
1.2	Dimérisation de 2 uréidopyrimidones et de bis-urées	5
1.3	Greffage d'une triazolinedione sur le polybutadiène	6
1.4	Représentation schématique d'une chaîne dans une matrice de stickers	7
1.5	Réticulation par des groupements dimérisants à liaisons H.	8
1.6	Comportement rhéologique de polymères greffés avec des stickers . . .	11
1.7	Association multiple entre la triazoline et l'acide carboxylique.	13
1.8	Groupements phényl-urazoles fonctionnels.	14
1.9	Modèle d'association de 4-carboxyphényl-urazoles proposés par Stadler <i>et al</i>	16
1.10	Formation de domaines organisés pour le polyisobutène 4-carboxyphényl- urazole téléchélique	21
1.11	Formation de domaines organisés pour le polyisobutène 4-carboxyphényl- urazole téléchélique	22
1.12	Ségrégation de phase dans un polyuréthane élastomère thermoplas- tique d'après Colombani.[8]	25
1.13	Structure d'un polyuréthane élastomère thermoplastique	26
2.1	Formule d'un EPDM avant et après sulfonation	38
3.1	Représentation schématique des deux types de motifs possibles pour des associations par liaisons H multiples.	42
3.2	Polymère supramoléculaire cristal-liquide développé par Lehn <i>et al</i> . .	43
3.3	Echelles et réseaux supramoléculaires synthétisées par Griffin <i>et al</i> . .	44

3.4	Calixarènes fonctionnalisées par des urées s'associant pour former des capsules induisant la formation de chaînes polymères.	45
4.1	Schéma de la cicatrisation assistée selon White <i>et al.</i>	48
4.2	Efficacité de la cicatrisation assistée selon White <i>et al.</i>	49
4.3	Réaction de Retro Diels-Alder dans la résine de Chen <i>et al</i>	50
4.4	Mise en évidence visuelle et efficacité de la cicatrisation dans la résine de Wudl <i>et al</i>	51
5.1	Schématisation d'une cicatrisation éventuelle par liaisons H	54
5.2	Schématisation de l'effet de la densité de stickers sur la cicatrisation .	54
5.3	Réaction de Diels-Alder d'acides gras végétaux donnant les dimères d'acides gras.	56
5.4	Groupes fonctionnels à base d'imidazolidone.	57
5.5	Deux rétrosynèses possibles du sticker amidoethylimidazolidone . . .	58
6.1	Spectre RMN du proton d' UDETA	64
6.2	Spectre IR d' UDETA	65
6.3	Fragments caractéristiques du spectre de masse d' UDETA	66
6.4	Impuretés formées de la synthèse d' UDETA	66
6.5	Analyse rétrosynthétique de UDETA-OH	67
6.6	Fragments caractéristiques du spectre de masse d' UDETA-OH . . .	68
6.7	Analyse rétrosynthétique de UDETA-COOH	70
6.8	[Fragments caractéristiques du spectre de masse d' UDETA-COOH-2	71
6.9	Analyse rétrosynthétique de UDETA-SH	73
6.10	Spectres ¹³ C de UDETA-SH	74
7.1	Synthèse de SU0 et la principale impureté <i>N</i> -acyl-urée	77
7.2	Synthèse de SU1 et la principale impureté <i>N</i> -acyl-urée	78
7.3	Synthèse de SUAr	80
7.4	Amidification à partir d'un ester méthylique.	81

7.5	Evolution des bandes à 6550 et 6700 cm ⁻¹ en fonction du temps de réaction entre l'hexylamine et l'hexanoate de méthyle.	82
7.6	Etude cinétique des réactions d'amidification de UDETA et de l'hexylamine avec l'hexanoate de méthyle	83
8.1	Solid state organization of imidazolidone derivatives	87
8.2	Three levels of organization of amidoethylimidazolidone sticker	88
8.3	Rheological behavior of a prototype supramolecular material based on amidoethylimidazolidone stickers	92
9.1	Molecular formulae of compound 1-4	99
9.2	Optical microscopy of UD_1014	105
9.3	Experimental and calculated FTIR of amidoethylimidazolidone in the bulk	107
9.4	Variation of the association constants as a function of temperature . .	110
9.5	X-ray pattern of compound 4 , showing a bilayered structure	111
9.6	Evolution of the 10-30° 2θ pattern as a function of temperature. . . .	112
9.7	Evolution of the crystalline rate of compound 4 as a function of temperature	113
9.8	Rheological behavior of a semi-crystalline supramolecular polymer . .	114
9.9	Bilayer structure of UD_1014 , induced by the presence of <i>loops</i> and <i>bridges</i>	116
9.10	The different packing possibilities of UD_1014	117
10.1	Formule chimique du trimère d'acides gras. Vue schématique d'un réseau formé de molécules bi- et trifonctionnelles.	126
10.2	Evolution de G' avec la température pour UD_1040	129
10.3	Evolution de G' avec la température pour UD_1060	130
10.4	Comportement viscoélastique de UD_1060 au-dessus de T_m	131
11.1	Formulae of a dimer fatty acid DA , the model compound 1 and the intermediate product 2	143

11.2	Population of oligomers as a function of x , Flory's degree of polymerization, and the number of terminal amines.	145
11.3	Possible reactions during the second step of synthesis	147
11.4	Proton's numbering of some intermediates products 2b , 3e , 3f and 3g .	149
11.5	^1H NMR spectra of 2 and 3 in the range 0-5 ppm.	150
11.6	Schematic of the molecules showing the increase of functionality during the second step considering 3a , 3g and 3j as possible stickers. . .	151
11.7	Experimental and calculated of protons H_a to H_e as a function of time.	154
12.1	Schematic representation of the molecular composition of the self-healing supramolecular rubber and of the network formation.	165
12.2	Viscoelastic behavior of 3	166
12.3	Creep-recovery experiments showing that 3 does not flow at 90 °C. . .	167
12.4	Tensile behavior of 3 at 90°C	168
12.5	Viscoelastic behavior of 3d	170
12.6	Evolution of the small angles peak upon swelling with n -dodecane. . .	171
12.7	Poisson ratio measurement and stress-strain curves of UD_1016_m . .	172
12.8	Tensile properties of 3d showing its elastomeric properties	173
12.9	Successive tensile test cycles of 3d	174
12.10	Long time creep experiments in tensile tests for 3d	175
12.11	Evolution of the elongation at break as a function of self-healing time for 4d	177
13.1	Swelling with water at 40°C	188
13.2	Evolution of the visual aspect of the sample during the swelling at 40°C.	189
13.3	Optical micrographs of UD_1016_m at varying places and depth of the sample.	190
13.4	Evolution of the small angles peak upon drying.	192
13.5	Rheological behavior of UD_1016_m in the linear domain	194
13.6	Poisson ratio measurement and stress-strain curves of UD_1016_m . .	196

13.7	Long time creep behaviour during tensile tests	197
13.8	Influence of self-healing time and temperature on the self-healing efficiency.	200
A.1	Micro-extrudeuse DACA utilisée pour les extrusions réactives.	214
A.2	Evolution de la charge lors du greffage d' UDETA sur PMMA10.	215
A.3	Superposition des spectres FTIR de PMMA10 et PMMA10 _g montrant la disparition des bandes caractéristiques des anhydrides lors de l'extrusion	216
A.4	Réaction entre un anhydride et une fonction amine primaire.	216
A.5	Evolution des modules élastiques des PMMA10 et PMMA10 _g en mode tension film du DMA.	217
B.1	Comparaison des spectres IR de L3210 et L3210 _g dans la région 1600-1900 cm ⁻¹	222
B.2	Evolution du module élastique de L3210 et L3210 _g en fonction de la température en mode tension film du DMA.	222

Notations

Liaisons H	Liaisons hydrogène
Sticker	Groupement fonctionnel promoteurs de liaisons H multiples
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse
T_g	Température de transition vitreuse
DMA	Analyse mécanique dynamique
DSC	Analyse enthalpique différentielle
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
RMN ^1H	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
RMN ^{13}C	Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
M_e	Masse entre enchevêtrements
M_c	Masse entre points de réticulation
PB	Polybutadiène
PS	Polystyrène
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PVC	Poly(chlorure de vinyle)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PE	Polyéthylène
PA-11	Polyamide-11
PEB	Copolymère d'éthylène et de butylène

Introduction :

Motivations et enjeux

Depuis un peu plus d'un siècle, les matériaux polymères synthétiques font partie de la réalité quotidienne. Ce succès s'explique par les coûts devenus très faibles mais surtout par les propriétés spécifiques de ces matériaux. De toutes ces propriétés qu'il serait long d'énumérer, retenons tout de même la plus spectaculaire de toutes : l'élasticité caoutchoutique. En effet, hormis les polymères, il n'existe aucun matériau capable de retrouver spontanément sa forme initiale après des déformations de plusieurs centaines de pourcents. A côté de cette propriété unique, ce sont souvent des combinaisons ou compromis de propriétés qui font la spécificité des matériaux polymères. Ainsi, la combinaison entre résistance mécanique, légèreté et facilité de mise en œuvre est à la base d'une foule d'applications. Cependant l'obtention d'un optimum de performances mécaniques requiert la synthèse de polymères de grandes masses, mais en ce cas, la viscosité à l'état fondu est telle que le matériau ne peut être mis en forme que très difficilement. Il est alors nécessaire de rechercher un compromis performance/fluidité.

Une des voies envisageables pour résoudre ce dilemme est d'établir des liens non covalents (par exemple des liaisons H) entre des chaînes polymères de faible masse. Dès 1986, Stadler explore cette idée en greffant des unités phényl-urazole sur des polybutadiènes de faible masse.[1] La différence de propriétés est flagrante. Alors que le polybutadiène de départ est un liquide visqueux, le polymère greffé est un solide viscoélastique. Cependant les liens formés entre phényl-urazoles ne sont pas suffisamment stables pour obtenir des propriétés analogues à celles de polybutadiènes

réticulés.

Depuis lors, des efforts considérables ont été déployés dans le domaine de la chimie supramoléculaire pour obtenir des liens suffisamment stables.[2, 3] Comme ce problème est résolu dans les systèmes naturels (ADN, élastine ...), les premières réalisations optimisées sont des systèmes biomimétiques.[2] Depuis cette date, les ressources de la chimie organique ont été largement utilisées pour mettre au point des systèmes pouvant comporter jusqu'à 4,[4, 5] voire 6 liaisons hydrogène en parallèle.[6] Au vu de ces réalisations sophistiquées, on peut se demander si les méthodes de synthèse peuvent devenir des procédés industriels ou s'il est possible de concevoir des systèmes supramoléculaires plus simples et facilement industrialisables. Le travail présenté ici est bâti suivant ce fil conducteur.

La fabrication d'un matériau entraîne un certain nombre de contraintes en termes de coût, robustesse du procédé, environnement, toxicité, généralement incompatibles avec la situation idéale du chimiste : rendement, pureté, sélectivité. Plutôt que de chercher à s'en rapprocher, la démarche sera de quantifier les écarts par rapport à cet idéal. D'ailleurs, comme on le verra, les réactions secondaires ne sont pas forcément dommageables. Précisément l'un des résultats majeurs de cette étude, l'obtention d'élastomère ayant des propriétés d'auto-cicatrisation a eu lieu dans un système relativement éloigné de ces conditions dites idéales. La deuxième partie du travail concerne l'étude des propriétés mécaniques des matériaux. Dans tous les cas, nous nous sommes attachés à faire le lien avec la structure supramoléculaire.

Première partie

Bibliographie

Chapitre 1

Elastomères thermoplastiques avec liaison hydrogène

Le domaine des élastomères thermoplastiques est vaste et une présentation exhaustive de tous les systèmes sortirait du cadre de cette étude. Dans le cadre de cette thèse, seuls les systèmes basés sur des interactions non covalentes seront discutés. De plus, on fera la distinction entre les systèmes basés sur des interactions par liaison H et les autres systèmes. Les élastomères thermoplastiques vulcanisés (TPV),[7] mélanges de deux polymères dont l'un est réticulé lors de la mise en œuvre, ne seront pas abordés. Enfin, seules seront étudiées les propriétés en masse, et non celle en solution. Les deux premiers chapitres sont basés sur la thèse de Colombani.[8]

Parmi les interactions non covalentes (Tableau 1.1), la liaison H présente des propriétés particulières. Elle est relativement forte, ce qui est essentiel pour avoir un taux d'association élevé. Elle est directionnelle, ce qui évite l'agrégation et permet de contrôler la structuration des polymères modifiés. Dans cette partie, nous distinguerons les systèmes selon le type de fonction promotrice de liaisons H et selon leur position sur la chaîne polymère.

Dans la suite, il nous arrivera de parler d'amélioration de propriétés mécaniques. Par ce jugement de valeur, nous entendons qu'une ou plusieurs des propriétés suivantes, à savoir la contrainte à la rupture, l'élongation à la rupture et le module, est

Interaction	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Directionnalité
Liaison covalente	200-400	Oui
Liaison de coordination	150-400	Oui
Interactions macrocycliques	0-50	Oui
Liaison H	5-120	Oui
Ion-ion	100-350	Non
Ion-dipôle	50-200	Non
Dipôle-dipôle	5-50	Non
Van der Waals	< 5	Non

TAB. 1.1: Interactions non covalentes, énergie et directionnalité. La liaison covalente est indiquée à titre de référence.

augmentée. On parlera également de *stickers* qui sont des groupements fonctionnels capables de s'associer par liaisons H multiples.

1.1 Polymères greffés statistiquement par des groupements dimérisables

1.1.1 Homopolymères

De nombreux groupes ont travaillé sur la réticulation physique d'homopolymères par des groupements à liaisons H s'associant deux par deux. Stadler et de Lucca Freitas furent les premiers en 1986 en utilisant des groupements qui s'associent par deux liaisons H (Figure 1.1).[1]

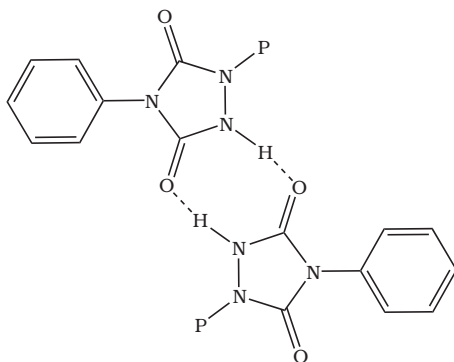


FIG. 1.1: Dimérisation de 2 phényl-urazoles.

Plus récemment, le groupe de Coates [9] a eu recours à des motifs uréidopyrimidone, mis au point par Meijer *et al.*, [4] et celui de Bouteiller [5] à des motifs bisurée. Ces deux motifs s'associent par 4 liaisons H (Figure 1.2(a) et 1.2(b)).

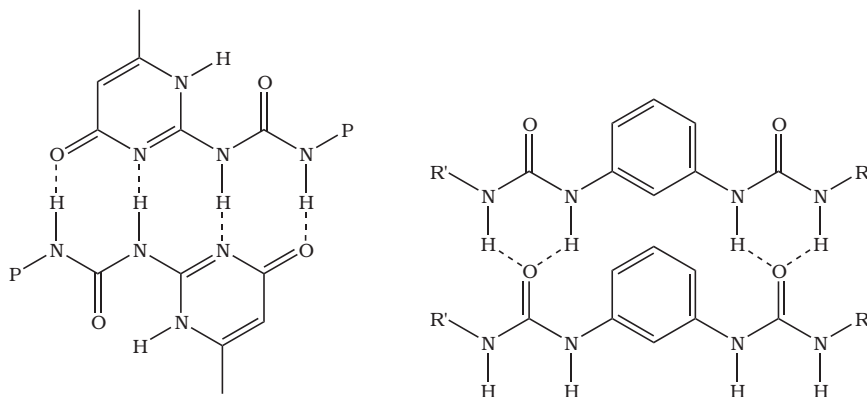


FIG. 1.2: Dimérisation de 2 uréidopyrimidones (a) et de bis-urées (b). [4, 9, 5]

Stadler *et al.* greffent les groupements phényl-urazole sur des chaînes polybutadiène (PB) par une réaction "ène" entre la double liaison d'une triazolinedione et le proton allylique de la chaîne PB (Figure 1.3).

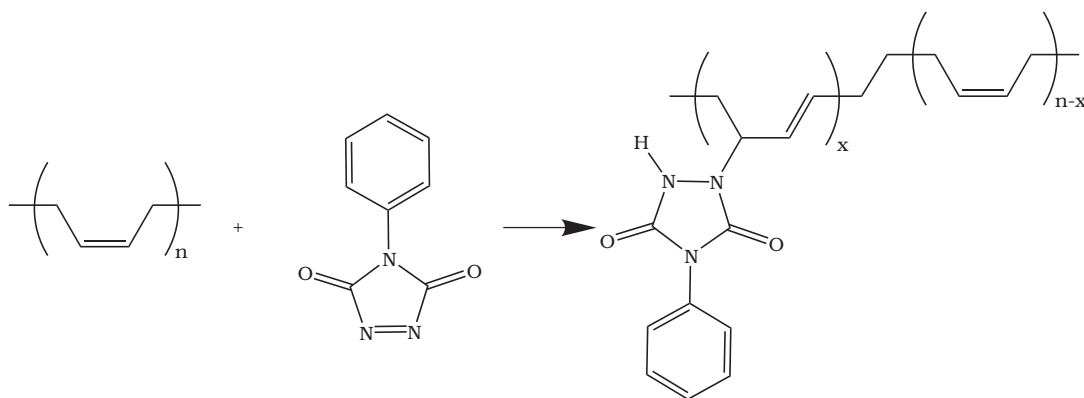


FIG. 1.3: Greffage d'une triazolidione sur le polybutadiène

De leur côté, Coates *et al.* utilisent un monomère vinylique fonctionnalisé par un groupement uréidopyrimidone. Ce monomère est copolymérisé avec l'hex-1-ène par voie Ziegler-Natta. Enfin Bouteiller *et al.* greffent les groupements bisurées sur des chaînes poly(diméthylsiloxane-*co*-amino-*n*-propylméthylsiloxane) (p(DMS-*co*-NH₂)) par addition nucléophile d'une fonction amine pendante des chaînes PDMS sur un mono-urée/mono-isocyanate aromatique.[5] Dans ces études, le squelette est un polymère apolaire ce qui gêne peu l'association des groupements promoteurs de liaisons H. Stadler a démontré par un modèle théorique que l'association de plusieurs groupements dimérisants greffés sur une même chaîne polymère n'atteint pas facilement l'équilibre thermodynamique.[10] Ainsi, lorsque les phényl-urazole sont greffés sur des petites molécules modèles du polybutadiène, comme le squalène, leur constante d'association est de l'ordre de 100 L.mol⁻¹. Par contre, une fois greffées sur des chaînes polybutadiène, la constante d'association n'est plus que de l'ordre de 10 L.mol⁻¹. [11] Cette diminution de la constante d'association peut s'expliquer de la manière suivante. Quand des groupements fonctionnels d'une chaîne sont associés, ils imposent des restrictions topologiques sur les groupements voisins qui ne peuvent plus diffuser librement dans le milieu, ce qui a pour effet de modifier leur comportement associatif. En effet, si certains groupes sont liés, les groupes non associés sont restreints à un certain volume libre (Figure 1.4).

Pour l'uréidopyrimidone ou les bisurées, le modèle théorique de Stadler reste ap-

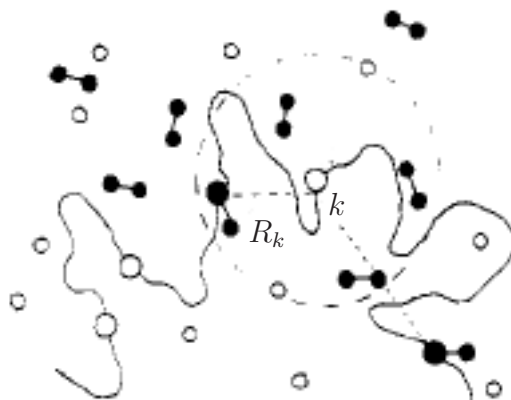


FIG. 1.4: Représentation schématique d'une chaîne dans une matrice de stickers libres (○) et de stickers associés (●). Les grands cercles correspondent aux stickers de la chaîne alors que les petits sont ceux attachés à la matrice. Si $k - 1$ stickers sont associés alors le $k^{\text{ème}}$ est restreint au volume V_k défini par la distance R_k jusqu'au sticker associé le plus proche.[10]

plicable, et on s'attend aussi à une diminution de la constante d'association du groupement uréidopyrimidone lorsqu'elle est greffée sur le poly(hex-1-ène). L'abaissement devrait même être plus important dans le cas des motifs uréidopyrimidone, puisque selon Stadler l'abaissement est d'autant plus important que la constante d'association est élevée ; pour le motif uréidopyrimidone elle est de 10^7 dans le chloroforme.[4] Toutefois, nous n'avons trouvé aucune référence concernant la mesure de la constante d'association de l'uréidopyrimidone dans une matrice polymère. Malgré cet effet anti-coopératif, ces systèmes sont comparables à des polymères réticulés chimiquement où les liaisons fortes et irréversibles réparties le long du squelette sont remplacées par des liaisons H multiples et réversibles (Figure 1.5).

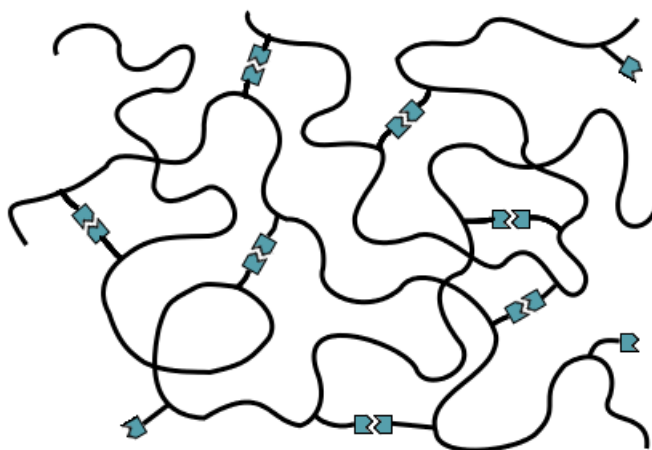


FIG. 1.5: Réticulation par des groupements dimérisants à liaisons H.

Dans tous les cas, le greffage de stickers améliore les propriétés mécaniques. Dans le cas du poly(hex-1-ène) décrit par Coates *et al.*, [9] les polymères greffés et non-greffés sont tous les deux solides. On peut donc comparer leurs comportements en traction uniaxiale. Avec seulement 2% molaire de motifs uréidopyrimidone greffés sur un polymère de $M_n=35000 \text{ g.mol}^{-1}$, l'élongation à la rupture passe de 190 à 350 % et dans le même temps la contrainte à la rupture de 1 à 4 MPa. Quand la masse du poly(hex-1-ène) de départ augmente, l'amélioration est encore plus sensible. Ceci est probablement lié à l'augmentation des interactions interchaînes et du nombre d'enchevêtrements. Les polymères modifiés sont solubles dans le toluène et le chloroforme et ne sont donc pas réticulés chimiquement, ce qui permet d'affirmer que l'amélioration observée est due aux interactions réversibles.

De leur côté, les PDMS modifiés par les bisurées sont des élastomères alors que leurs homologues non greffés sont des liquides visqueux.[5] Les PDMS greffés ont une élongation à la rupture de l'ordre de 350 % avec une contrainte d'environ 4 MPa. Les polymères greffés sont solubles dans le THF. L'analyse SEC dans ce solvant montrent que les masses molaires des précurseurs et des polymères modifiés sont identiques. L'amélioration des propriétés n'est donc pas le fruit d'une augmentation de masse ni de réticulation chimique.

Enfin, les PB modifiés par des phényl-urazoles ne sont pas des solides mais des

liquides viscoélastiques. Ceci est dû à deux choses :

- aux précurseurs qui sont des liquides viscoélastiques même pour des masses de $50\,000\text{ g.mol}^{-1}$,
- à la faible constante d’association des phényl-urazoles.

Cependant, la modification des PB par ces groupements phényl-urazoles s’accompagne d’une différence notable des propriétés rhéologiques de ces polymères. Premièrement, quand le taux de phényl-urazole augmente de 0 à 8 % molaire, la longueur et la valeur du module plateau d’élasticité caoutchoutique augmentent avec le taux de modification.[1, 12] De plus, dans la zone terminale d’écoulement, la pente du module élastique en fonction de la fréquence est plus faible que la valeur théorique, qui est de 2 pour un homopolymère. Enfin dans la zone d’écoulement, la viscosité des polymères modifiés augmente avec le taux de modification et la fréquence en deçà de laquelle le comportement reste newtonien est de plus en plus basse.[12]

Ces observations suggèrent la formation d’un réseau tridimensionnel réversible issu de l’association réversible des phényl-urazoles.[13, 14] Ainsi, la longueur et la distribution des masses molaires des polybutadiènes paraissent virtuellement augmentées par la dimérisation des groupements urazoles. Le paramètre important dans la modification des propriétés est le nombre de motifs dimérisants par chaîne, et non pas la concentration totale en motifs dimérisants.[12] En effet, c’est le nombre de points de réticulation physique par chaîne qui influence très fortement les propriétés rhéologiques et celui-ci est directement relié au nombre de stickers qu’elle porte.

Stadler *et al.* ont également étudié la réversibilité du de l’association du système, en fonction de la température et de la déformation. L’étude FTIR en température d’un polybutadiène greffé par des phényl-urazoles montre que la constante de dimérisation des groupements associatifs diminue à l’échauffement, et donc que le réseau tridimensionnel devient de plus en plus faible.[15] Etant donné qu’il s’agit d’un équilibre thermodynamique, ce résultat était *a priori* attendu. Cependant la chute est beaucoup plus importante qu’une simple diminution selon une loi d’Arrhénius.

De plus, au cours d’expériences de fluage à des taux de déformation élevés, le

comportement des polymères sort du régime linéaire. Le module élastique décroît continûment tant que la déformation est maintenue, phénomène classique pour un polymère enchevêtré à l'état fondu. Le comportement des polybutadiènes modifiés par des phényl-urazoles indique que l'application de grandes déformations dissocie les dimères formés.[16] Cependant, une fois le système au repos, les dimères se reforment et les propriétés mécaniques initiales sont recouvrées.

Le greffage de groupements s'associant par liaisons H sur des polymères fortement apolaires améliore significativement les propriétés mécaniques. Cette amélioration peut être attribuée à la formation d'un réseau tridimensionnel réticulé par des interactions temporaires et réversibles. De plus, l'amélioration des propriétés mécaniques peut être contrôlée en jouant sur le nombre de groupements dimérisants par chaîne. Enfin, la constante de dimérisation des groupements associatifs impliqués peut être un moyen de contrôler la force du réseau formé, ce qui permet de choisir un seuil de déclenchabilité en fonction de l'application visée.

1.1.2 La reptation collante

Contrairement à un réseau réticulé chimiquement, les réseaux formés par des stickers à liaisons H ne sont pas permanents. Le principe d'équivalence temps-température n'est alors pas applicable.[17, 18, 19, 20, 21] Leibler *et al.* furent les premiers à proposer une modélisation théorique pour expliquer cette non-équivalence temps-température.[17] A des échelles de temps plus courtes que le temps de vie des stickers associés τ , le réseau est indiscernable d'un réseau permanent. Cependant, pour des temps plus grands que τ , la structure du réseau change puisque les stickers se dissocient et peuvent se réassocier avec d'autres stickers libres. Donc, au contraire d'un réseau permanent, les chaînes peuvent diffuser dans le réseau réversible et relaxer la contrainte. Le comportement rhéologique peut alors être schématisé comme dans la Figure 1.6.

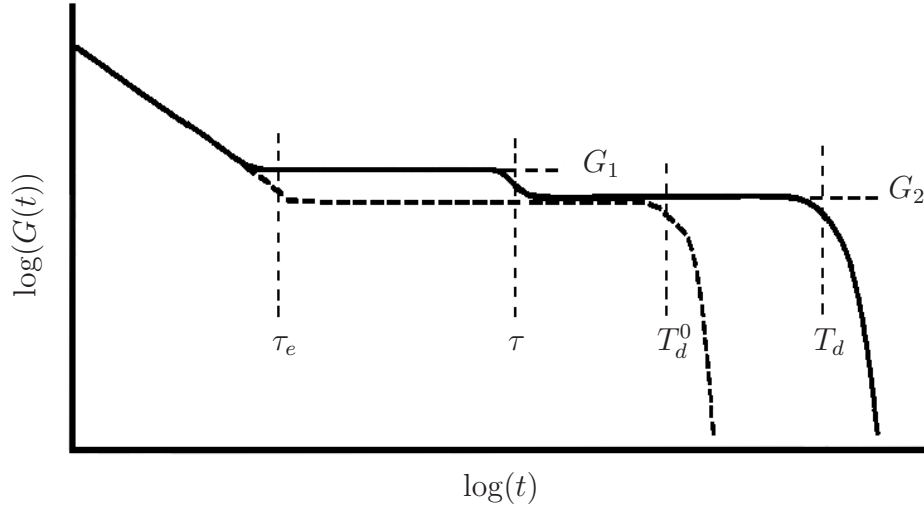


FIG. 1.6: Comportement rhéologique de polymères greffés avec des stickers selon Leibler *et al.*[17]

Dans la théorie de l'élasticité caoutchoutique, le module est le produit de la densité du nombre de points élastiquement actifs par kT , qui est l'énergie stockée dans chacun de ses points. Dans le cas d'un polymère classique non réticulé, les points élastiquement actifs sont les enchevêtrements. Dans le cas de polymère greffés par des stickers, les stickers associés jouent également ce rôle.

Pour un temps $\tau_e < t < \tau$, où τ_e est le temps de Rouse d'un enchevêtrement, τ le temps de vie des stickers associés, le système se comporte comme si les stickers étaient des points de réticulation permanents. La densité de points élastiquement actifs est alors égale à :

$$c \cdot \left(\frac{1}{N_e} + \frac{p}{N_s} \right)$$

où N_e est le nombre de monomères entre enchevêtrements, N_s le nombre de monomères entre stickers, p la proportion de stickers associés et c la concentration en monomères. Le module vaut donc

$$G = G_1 = cRT \cdot \left(\frac{1}{N_e} + \frac{p}{N_s} \right)$$

Pour $t > \tau$ les stickers sont ouverts et la contrainte qu'ils stockaient est relaxée. Le système se comporte alors comme une chaîne polymère enchevêtrée sans stickers.

Le module vaut alors :

$$G = G_2 = cRT \cdot \frac{1}{N_e}$$

De plus la présence de stickers augmente le temps de relaxation terminal T_d par rapport à celui d'une chaîne sans sticker qui vaut T_d^0 . En effet T_d est à mettre en relation avec le coefficient de diffusion de la chaîne dans la matrice. Quand un sticker s'ouvre, la présence d'autres stickers fermés sur la chaîne limite le déplacement du sticker dans le tube de reptation. La diffusion de la chaîne est donc ralentie et le temps de relaxation terminal s'en trouve allongé.

1.1.3 Copolymères à blocs

Les copolymères à blocs en général seront examinés au chapitre 2. Nous ne parlerons ici que de ceux qui s'associent par liaisons H. Stadler *et al.* ont synthétisé des copolymères diblocs greffés comportant un bloc poly(1,4-butadiène) et un bloc poly(1,4-isoprène).[22] Le greffage de phényl-urazoles (Figure 1.3) se fait presque exclusivement sur le bloc polyisoprène. Le copolymère subit une micro-séparation de phase entre le bloc polyisoprène associé par liaisons H et le bloc polybutadiène non associé. Cette ségrégation de phase est identifiable par la présence d'une T_g pour chacun des deux blocs dès que le taux de phényl-urazole est supérieur à 2% molaire. Dans ce système, une phase souple non associée est renforcée par une autre phase souple, associée par liaisons H. Cependant, le plateau caoutchoutique ne dépasse pas 80°C. Au-delà de cette température, les phényl-urazoles n'étant plus suffisamment associés, la phase isoprène n'assure plus alors une cohésion suffisante pour le matériau.

1.2 Polymères greffés statistiquement par des groupements polyfonctionnels

La partie précédente a montré l'intérêt de groupements dimérisants par liaisons H dans le renforcement des propriétés mécaniques des polymères. Toutefois, il est

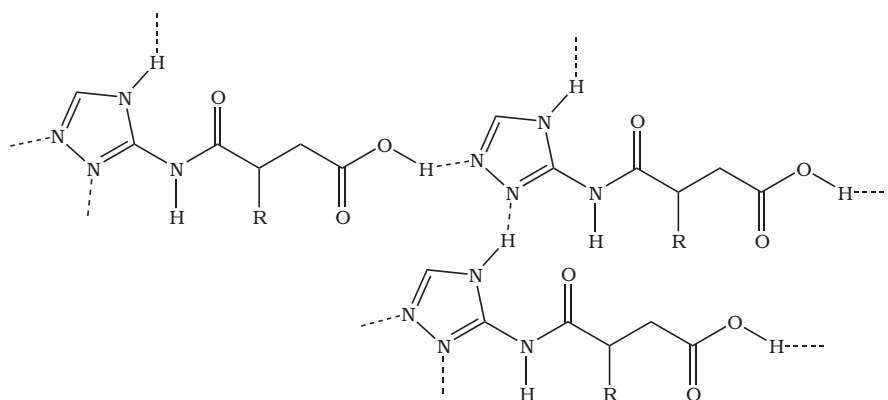


FIG. 1.7: Association multiple entre la triazoline et l'acide carboxylique.

possible d'améliorer ces propriétés des polymères, non plus en greffant des groupements dimérisants, mais en greffant des groupements capables de s'associer de façon multiple, formant ainsi des points de réticulation physique multifonctionnels.

1.2.1 Polyisoprène modifié par des triazolines

Chino *et al.* ont greffé la 3-amino-1,2,4-triazole sur un polyisoprène maléisé.[23] La réaction de greffage ouvre l'anhydride maléique pour donner à un groupement acide carboxylique, capable de s'associer par liaisons H avec une triazoline greffée sur un autre groupement acide (Figure 1.7).

L'étude DSC du polymère modifié indique que sa T_g est proche de celle son homologue de départ et qu'une transition du 1^{er} ordre est visible vers 185°C. Ceci pourrait indiquer que l'association par liaisons H dans le matériau provoque une micro-séparation de phase entre la matrice polymère et les zones associées. Cependant, le matériau est un réseau réticulé par des liaisons faibles. Il possède des propriétés mécaniques très différentes de celles de son précurseur non modifié. Un polyisoprène non greffé de faible masse moléculaire, liquide à température ambiante, devient solide après modification par quelques pour cent de triazoline, tout en gardant la capacité d'être remis en forme à chaud. L'amélioration des propriétés mécaniques est plus importante que dans le cas des groupements phényl-urazole qui ne s'associent qu'en formant des dimères. Plus quantitativement, ceci se traduit par l'apparition d'un

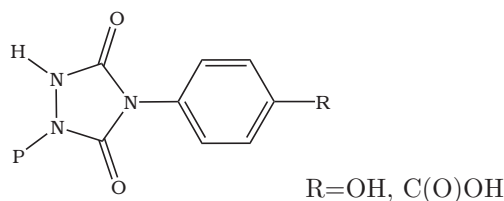


FIG. 1.8: Groupements phényl-urazoles fonctionnels.

plateau d'élasticité caoutchoutique, avec une zone d'écoulement commençant vers $+50^{\circ}\text{C}$.

Avec un polyisoprène de départ plus long ($\sim 400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), les propriétés de traction du polymère ont pu être étudiées avant et après modification. La contrainte à la rupture augmente avec le taux de triazoline greffée, même si l'élongation à la rupture ne varie pas de façon significative. Ainsi, la contrainte à la rupture augmente de 4 à 16 MPa quand le taux de triazoline passe de 1.5 % à 5.7%.

1.2.2 Polybutadiène greffé avec des hydroxy- et des carboxyphényl-urazoles

Suite aux précédents résultats obtenus avec les phényles urazoles, Stadler a eu l'idée de renforcer l'association de ce type de groupements en ajoutant d'autres fonctions promotrices de liaisons H. Ainsi, des fonctions alcool ou acide en particulier ont été ajoutées aux phényl-urazoles (Figure 1.8). L'ajout de ces fonctions supplémentaires modifie considérablement les propriétés rhéologiques des polymères greffés, par la formation de points de réticulation multiples. En effet, alors que la viscosité d'un polybutadiène greffé par 1% molaire de phényl-urazoles est multipliée par 15 par rapport au polymère non modifié, l'utilisation d'un 4-hydroxyphényl-urazole la multiplie par 20 000.[25] De plus, l'étendue du plateau caoutchoutique ainsi que la température d'écoulement du matériau augmentent beaucoup plus avec le 4-carboxyphényl-urazole qu'avec les phényl-urazoles. Alors que ces derniers sont des liquides viscoélastiques, les dérivés de carboxyphényl-urazoles ont un comportement d'élastomère.

1.2.3 Ségrégation de phase dans le PB-g-4-carboxyphényl-urazoles

Le système basé sur le 4-carboxyphényl-urazole, le plus actif au niveau des propriétés rhéologiques, a été étudié plus en détail par l'équipe de Stadler. Tout d'abord, l'importance de la fonction acide carboxylique a été démontré. Lorsque cette fonction est remplacée par une fonction ester, les propriétés mécaniques du polymère sont similaires à celles obtenues avec les phényl-urazoles.[26] L'apparition de propriétés de type élastomère dans les polymères modifiés par des 4-carboxyphényl-urazoles est donc sûrement liée à une association supplémentaire due aux fonctions acide carboxylique. La diffusion des rayons X aux petits angles indique la présence d'une organisation régulière dans ces systèmes par la présence d'un pic de diffraction.[27] En outre, la T_g du polymère est peu modifiée par l'ajout de stickers 4-carboxyphényl-urazole alors qu'elle est augmentée très significativement avec des phényl-urazoles.[26] Ces deux observations indiquent que les 4-carboxyphényl-urazoles s'organisent dans le matériau en formant une structure ordonnée séparée de la matrice polymère. Ceci améliore considérablement les propriétés mécaniques du matériau à température ambiante en créant des points de réticulation physique par agrégation. La structure ordonnée formée par les 4-carboxyphényl-urazoles a d'abord été attribuée essentiellement à la dimérisation d'acides carboxyliques d'une part et d'urazoles d'autre part.[28, 29] Des études ultérieures ont montré qu'une "liaison H" supplémentaire est réalisée entre le C-H aromatique du phényle et le C=O libre de l'urazole, conduisant à la formation de domaines bien définis (Figure 1.9).[30] Cette explication est plus en accord avec le fait que les 3-carboxyphényl-urazoles donnent des matériaux aux propriétés mécaniques similaires à celles des polymères obtenus avec des phényl-urazoles, et donc moins bonnes que celles de matériaux modifiés par des 4-carboxyphényl-urazoles.[31] En effet, la liaison H avec le C-H aromatique n'est pas possible pour les 3-carboxyphényl-urazoles empêchant la formation de la microstructure ordonnée.

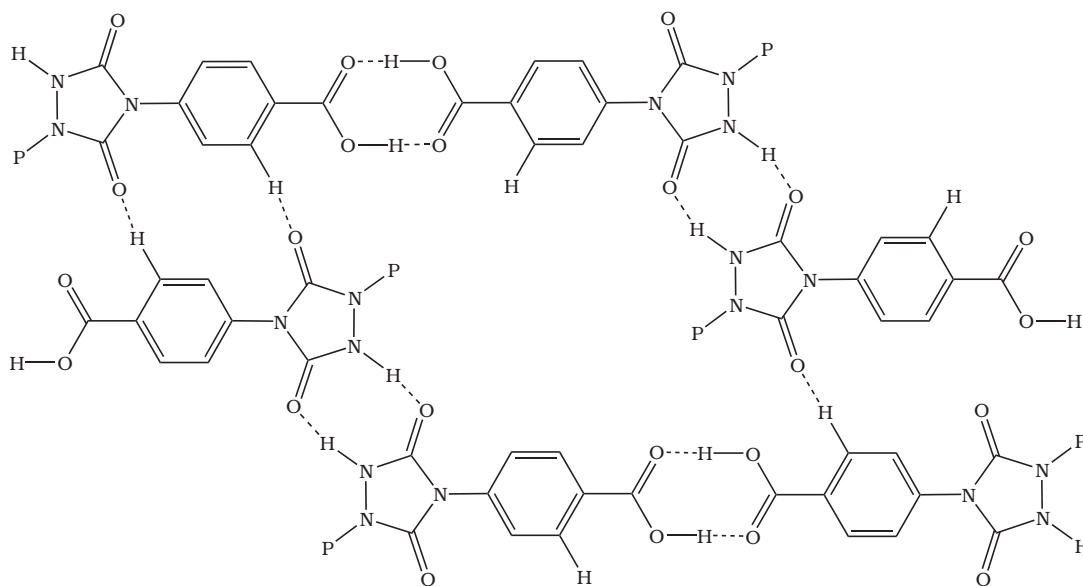


FIG. 1.9: Modèle d'association de 4-carboxyphényl-urazoles proposé par Stadler *et al.*[30]

1.2.4 Comportement en température des PB greffés par des carboxyphényl-urazoles

L'évolution du système en fonction de la température montre que la structure ordonnée subsiste jusqu'à environ 80°C. En effet, le pic de diffraction des rayons X aux petits angles disparaît petit à petit entre 70 et 95°C.[29] De plus, une étude en température par FTIR indique qu'au-delà de 80°C, les C=O s'associent par liaisons H de la même façon que dans les phényl-urazoles. En-dessous de cette température, d'autres types de liaisons H sont détectés, preuve d'une organisation différente.[33] Aux alentours de 80°C, on note la présence d'une transition entre un état biréfringent et un état isotrope, transition observée également en DSC par la présence d'un endotherme. Tous ces changements de comportement ont lieu vers la même température et correspondent à la destruction de la microstructure observée à température ambiante. Stadler précise toutefois que cette structure n'est pas cristalline mais simplement ordonnée. La transition ordre-désordre observée en DSC vers 80°C est toutefois assimilable à une transition du 1^{er} ordre, puisque la destruction des agrégats est coopérative et se fait donc sur une faible échelle de température.

Au-dessus de 80°C, le comportement mécanique du polymère est radicalement différent, ce qui confirme que les propriétés mécaniques à température ambiante sont liées à la présence de cette microstructure ordonnée. En effet, au-delà de 80°C, le comportement rhéologique du polymère est similaire à celui des systèmes basés sur les phényl-urazoles. En-dessous de 80°C, le comportement rhéologique est plus complexe à cause la présence d'agrégats, pour lesquels le principe d'équivalence temps-température n'est pas applicable. Une fois la microstructure détruite, au-delà de 80°C, l'association des molécules est alors le résultat de l'équilibre de dimérisation entre groupements urazoles.[32] Le système carboxyphényl-urazole devient alors similaire au système phényl-urazole puisqu'il est régi par le même équilibre de dimérisation.

Endépit de la terminologie utilisée par ces auteurs, les résultats expérimentaux (transition du premier ordre à une température bien définie, signaux de diffraction, position particulière de $\nu(\text{C=O})$ en-dessous de la transition) concordent pour affirmer que la structure à basse température est de type semi-cristalline. Dans la suite de ce travail, nous aurons l'occasion d'étudier en détail un polymère supramoléculaire semi-cristallin.

1.2.5 Modélisation des PB greffés par des carboxyphényl-urazoles

De manière à mieux comprendre l'évolution des 4-carboxyphényl-urazoles dans des structures ordonnées, Stadler *et al.* ont synthétisé une petite molécule modèle, le squalène greffé avec une seule fonction 4-carboxyphényl-urazole, afin de comparer son comportement à celui des PB greffés.[29] Cette étude par DSC et SAXS révèle que l'organisation interne et la taille des domaines ordonnés augmentent pour des taux de 4-carboxyphényl-urazole croissants, tant que ceux-ci restent faibles. Par contre, l'effet inverse est observé quand la masse molaire du polymère croît à cause de la gêne stérique ajoutée. En outre, la formation de domaines ordonnés dans le polymère est toujours moins favorisée que dans la petite molécule modèle.

En effet, seule une fraction des 4-carboxyphényl-urazoles est incorporée dans des domaines organisés, le reste étant dispersé dans la matrice polymère. La fraction dispersée augmente avec la masse molaire du polymère. La fraction dispersée est au moins de 10 % si l'on considère qu'elle est nulle dans la petite molécule modèle. Enfin, des cycles successifs lors d'expériences de traction montrent que lors d'un étirement important des PB modifiés par des 4-carboxyphényl-urazoles, on note la présence d'une phase de *strain-softening*. En outre, les propriétés mécaniques du polymère modifié par les 4-carboxyphényl-urazoles étirés redeviennent, après quelques jours, les mêmes qu'avant étirement. Ceci indique probablement que l'étirement de ce matériau détruit les domaines ordonnés, qui malgré tout se reforment avec le temps.[34] La reformation de structures ordonnées est d'ailleurs activée par la chaleur, ainsi qu'on peut l'observer par DSC et SAXS.

Les petites molécules s'associant de façon multiple et non sous simple forme de dimères sont encore plus favorables à l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères que les groupements dimérisant par liaisons H. Ceci est dû à la formation de structures ordonnées micro-séparées de la matrice polymère dans le cas de Stadler *et al.*, et probablement aussi dans le cas de Chino *et al.*. Cette structure donne naissance à des points de réticulation multiples qui sont beaucoup plus résistants qu'avec des groupements dimérisants. Toutefois, la microstructure organisée formée par les 4-carboxyphényl-urazoles est détruite vers 80°C et le système devient comparable à celui obtenu avec des phényl-urazoles puisqu'il est alors régi par le même équilibre de dimérisation.

1.3 Polymères fonctionnalisés en bouts de chaînes

Les réactions de greffage dans les systèmes décrits précédemment sont réalisées sur des groupements fonctionnels portés le long des chaînes polymères. D'autres auteurs ont préféré utiliser des polymères fonctionnalisés à une ou plusieurs extrémités des chaînes, ce qui permet d'atteindre des taux de fonctionnalisation très faibles pour des polymères de masses molaires élevées. De plus, la structure de tels polymères

est plus régulière que celles de polymères greffés, ce qui peut faciliter l'organisation des molécules associées par liaisons H. Ici encore, les systèmes les plus étudiés sont ceux basés sur le motif uréidopyrimidone ou sur l'association des 4-carboxyphényl-urazoles en domaines organisés.

1.3.1 Groupement dimérisant à une extrémité

Long *et al.* [35] ont modifié la fonction hydroxy terminale de polystyrènes, polyisoprènes ainsi que des copolymères polyisoprène-*b*-polystyrène par une fonction uréidopyrimidone. Grâce à la constante de dimérisation élevée de l'uréidopyrimidone, les propriétés rhéologiques de ces polymères sont améliorées de façon significative malgré la présence d'une seule fonction par chaîne. En particulier, la viscosité à température ambiante d'un polyisoprène de masse 5 800 g.mol⁻¹ terminé par une fonction uréidopyrimidone est plus de 100 fois supérieure à celle du même polymère terminé par une fonction non associative.

En outre, la viscosité de ce polymère diminue très fortement avec la température jusqu'à atteindre celle du polymère non associatif vers 80°C. Enfin, bien que les polymères modifiés ne possèdent qu'une fonction par chaîne, leur viscosité à température ambiante et leurs transitions thermiques suggèrent qu'une agrégation entre motifs d'uréidopyrimidone a lieu en plus de la dimérisation de ces molécules. En effet s'il s'agissait d'une dimérisation simple, le matériau se comporterait comme un polymère dont la masse molaire virtuelle serait 2*5800=11600 g.mol⁻¹. La masse entre enchevêtrements, M_e , d'un pI non stéréorégulier est de l'ordre de 6000 g. Au dessus de M_e , la viscosité suit la loi suivante :

$$\eta(M) = \eta(M_e) \cdot \left(\frac{M}{M_e} \right)^{3.4}$$

La viscosité devrait donc être environ 10 fois plus élevée et non 100 fois plus élevée comme c'est le cas.

1.3.2 Groupement dimérisant aux deux extrémités

Une amélioration encore plus significative des propriétés mécaniques des polymères modifiés est observée lorsque ce sont les deux extrémités qui sont fonctionnalisées par une uréidopyrimidone. Meijer *et al.* ont greffé ces stickers soit sur des copolymères d'éthylène et de butylène,[36, 37] ou sur des polysiloxanes.[38] Dans les deux cas, alors que les polymères de départ de faibles masses sont des fluides newtoniens, on dénote la présence d'un plateau d'élasticité caoutchoutique après le greffage des uréidopyrimidones. En outre, la viscosité des polymères modifiés augmente considérablement. Ainsi, à 40 °C, la viscosité du copolymère d'éthylène et de butylène non modifié est de 10 Pa·s, alors que celle du copolymère greffé est de $2 \cdot 10^6$ Pa·s.[36] La variation négligeable de la T_g des polymères les plus longs après modification ainsi que l'apparition d'un pic de fusion non attribuable à la fusion du squelette polymère indiquent une ségrégation de phase dans ces matériaux.[38] Toutefois, la fusion détectée par DSC a lieu au-dessous de la température ambiante et il n'y a donc pas de phase cristalline température ambiante. Le comportement mécanique du polymère à 25°C est donc uniquement le résultat de la dimérisation des uréidopyrimidones en bouts de chaînes. Cette dimérisation conduit à la croissance de chaînes selon un processus analogue à celui d'une polycondensation par interactions faibles de chaînes polymères. Les chaînes réversibles formées sont beaucoup plus grandes que le polymère initial, ce qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques. En outre, comme dans le cas d'une polycondensation classique, la présence d'impuretés monofonctionnelles semble limiter fortement le degré de polymérisation des chaînes associées [38] et les propriétés mécaniques des polymères modifiés.

1.3.3 Groupements multifonctionnels à un ou deux bouts

Stadler *et al.* ont fonctionnalisé des polyisobutylènes en greffant des fonctions 4-carboxyphényl-urazoles à une seule,[30] ou à chacune des extrémités.[39] Comme nous l'avons déjà vu, ces groupements s'associent par liaisons H et forment des

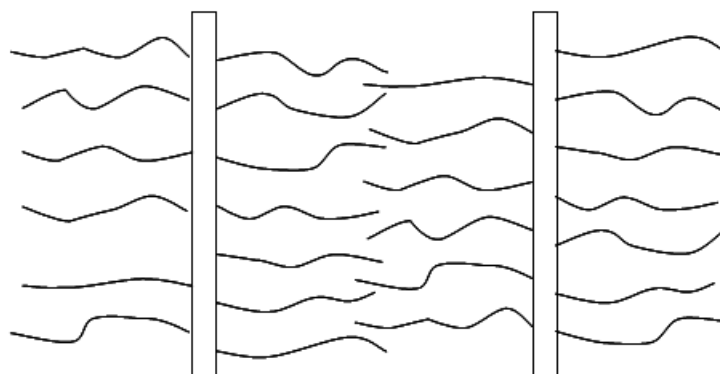


FIG. 1.10: Formation de domaines organisés pour le polyisobutène 4-carboxyphényl-urazole hémi-téléchélique.[30]

domaines organisés. L'organisation est moins perturbée par l'encombrement des chaînes lorsque celles-ci sont fonctionnalisées aux extrémités. Dans ce cas, le taux de 4-carboxyphényl-urazoles impliqués dans la formation de domaines organisés est de 95%, ce qui est supérieur à ce que l'on observait dans le cas des polymères greffés. En outre, l'organisation étant plus parfaite, les domaines sont détruits à plus haute température, supérieure à 105°C contre 80°C pour les polymères greffés. La diffraction des rayons X aux petits angles ainsi que la microscopie électronique à transmission montrent que ces domaines s'organisent sous forme de feuillets bidimensionnels. Lorsque les polyisobutylènes ne comportent qu'une fonction par chaîne (hémi-téléchéliques), les feuillets s'empilent les uns sur les autres et sont espacés par deux fois la longueur d'une chaîne étirée (Figure 1.10).

Si les polymères sont téléchéliques, les feuillets sont reliés les uns aux autres par les chaînes. Comme dans le cas des polybutadiènes greffés le long de la chaîne, les agrégats formés jouent alors le rôle de points de réticulation physique, ce qui permet l'apparition d'un plateau d'élasticité caoutchoutique jusqu'à destruction des domaines ordonnés. L'avantage de ce système réside dans la stabilité accrue des domaines jusqu'à plus de 105°C, ce qui améliore considérablement les propriétés rhéologiques des polymères jusqu'à cette température. Au-delà, le matériau s'écoule car les liaisons H ne suffisent plus à assurer la cohésion du matériau. Ces exemples montrent qu'avec une ou deux fonctions auto-associatives par chaîne, les propriétés

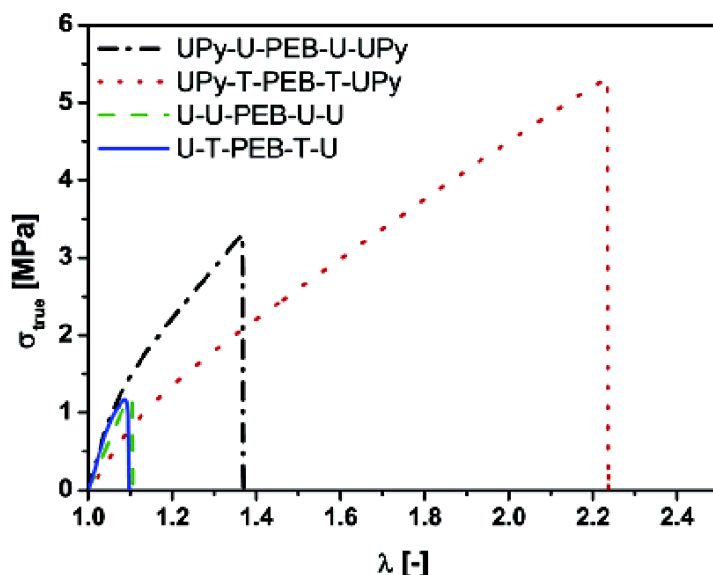


FIG. 1.11: Comparaison des propriétés mécaniques entre un PEB greffé par un groupement urée/uréidopyrimidone et un groupement uréthane/uréidopyrimidone.[40]

mécaniques des matériaux sont améliorées de façon significative par l'augmentation virtuelle de la masse des chaînes polymères.

Plus récemment, Meijer *et al.* ont greffé sur des copolymères d'éthylène-butylène des stickers portant des groupements uréidopyrimidone ainsi qu'une autre fonction urée ou uréthane.[40] L'ajout de la fonction urée/uréthane a pour effet d'augmenter le module ainsi que de décaler la fréquence de relaxation terminale vers les plus basses fréquences par rapport aux copolymères modifiés avec les seules uréidopyrimidones (Figure 1.11). De plus la résistance au fluage est très nettement améliorée par l'ajout de ces fonctions urée/uréthane.

1.3.4 Groupements dimérisant à trois extrémités

Afin d'obtenir un réseau physique tridimensionnel sans ségrégation de phase, Meijer *et al.* ont eu l'idée d'utiliser un polymère en étoile possédant trois extrémités de chaînes fonctionnalisées chacune par une uréidopyrimidone.[41] Ainsi, même avec un polymère assez polaire comme le poly(oxyde d'éthylène)-co-(oxyde de propylène) qui est un liquide newtonien peu visqueux avant modification, le greffage d'uréido-

pyrimidones donne un matériau présentant un plateau d'élasticité caoutchoutique. Contrairement aux polyisobutènes α, ω -(4-carboxyphényl-urazole) décrits par Stadler *et al.*, ces polymères présentent un comportement rhéologique simple et pas de ségrégation de phase. Pourtant, ce matériau possède un plateau d'élasticité caoutchoutique dont le module est bien supérieur à celui du même polymère de départ réticulé par liaisons covalentes. Ceci est interprété par le fait que la dimérisation des uréidopyrimidones forme un réseau thermodynamique plus parfait, dans le sens où tous les bouts de chaînes sont fonctionnalisés et peuvent donc s'associer. Dans le cas de la réticulation chimique, le point de gel est atteint bien avant que la réaction soit totale. Au-delà du point de gel, la cinétique de réaction est beaucoup plus lente, ce qui empêche que tous les bouts de chaînes aient pu réagir. Dans le cas du réseau covalent, la distance entre points de réticulation est donc plus élevée et donc le module élastique est plus faible :

$$G' = \frac{\rho RT}{M_c}$$

Il est toutefois intéressant de noter que le même polymère modifié par des fonctions mono-urée possède un plateau d'élasticité caoutchoutique dont le module est légèrement plus élevé que celui du polymère fonctionnalisé par des uréidopyrimidones et une transition vers l'écoulement plus lente.[41] Ceci est très probablement dû au fait que les mono-urées s'associent de façon multiple et présentent une ségrégation de phase, améliorant d'autant plus ses propriétés mécaniques. Le squelette étant hydrophile, le polymère utilisé par Meijer *et al.* peut absorber une quantité non négligeable d'eau, ce qui a pour effet de diminuer très nettement le module du plateau caoutchoutique, l'eau entrant en compétition avec les liaisons H des uréidopyrimidones. La fonctionnalisation des extrémités de chaînes de polymères par des groupements s'associant par liaisons H est une alternative intéressante au greffage le long du squelette. En effet, l'organisation des motifs associatifs est alors plus favorable que dans le cas de polymères modifiés le long de la chaîne, ce qui permet d'améliorer encore les propriétés mécaniques. Un réseau physique suffisamment résistant pour apporter de bonnes propriétés mécaniques au polymère peut alors être obtenu soit par combinaison de l'association par liaisons H et d'une ségrégation de phase, soit

par utilisation de polymères ayant au moins 3 extrémités de chaînes fonctionnalisées par des fonctions dimérisantes.

1.4 Copolymères à blocs et segmentés associés par liaisons H

Les polymères segmentés sont des polymères linéaires multi-blocs comportant un grand nombre de blocs et ayant en général un indice de polymolécularité élevé.[42] Parmi ces polymères, les polyuréthannes, les polyurées, les polyesters et les polyamides sont tous obtenus par polyaddition ou polycondensation et les motifs de répétition sont unis par des groupements promoteurs de liaison H. Grâce à ces fonctions et en choisissant bien les différents segments de ces polymères, des élastomères thermoplastiques peuvent être obtenus. Dans cette partie, seuls les polyuréthannes et les polyurées seront examinés, mais les polyesters et les polyamides peuvent avoir un comportement similaire.[7]

1.4.1 Composition chimique des polyuréthannes

Les polyuréthannes sont des polymères segmentés obtenus par polyaddition d'un diol avec un diisocyanate.[7, 43] Les élastomères thermoplastiques de type polyuréthane sont obtenus par polymérisation d'un oligomère hydroxy-téléchélique (typiquement 600 à 4 000 g.mol⁻¹) de faible T_g avec un diisocyanate.[7, 44] Le polymère souple choisi est souvent un polyéther ou un polyester, même si d'autres polymères de faible T_g peuvent être employés. La longueur des segments rigides peut être augmentée par l'utilisation d'un diol court (60 à 400 g.mol⁻¹) appelé extenseur de chaînes comme le 1,4-butanediol. Il peut être incorporé au polyuréthane final directement lors de la polyaddition entre le diol long et le diisocyanate ou par la méthode dite de pré-polymère.[45] Dans ce second cas, l'extenseur de chaînes réagit d'abord avec un léger excès de diisocyanate pour obtenir un segment rigide isocyanato-téléchélique. Le diol long est ensuite ajouté pour obtenir le polyuréthane

final.

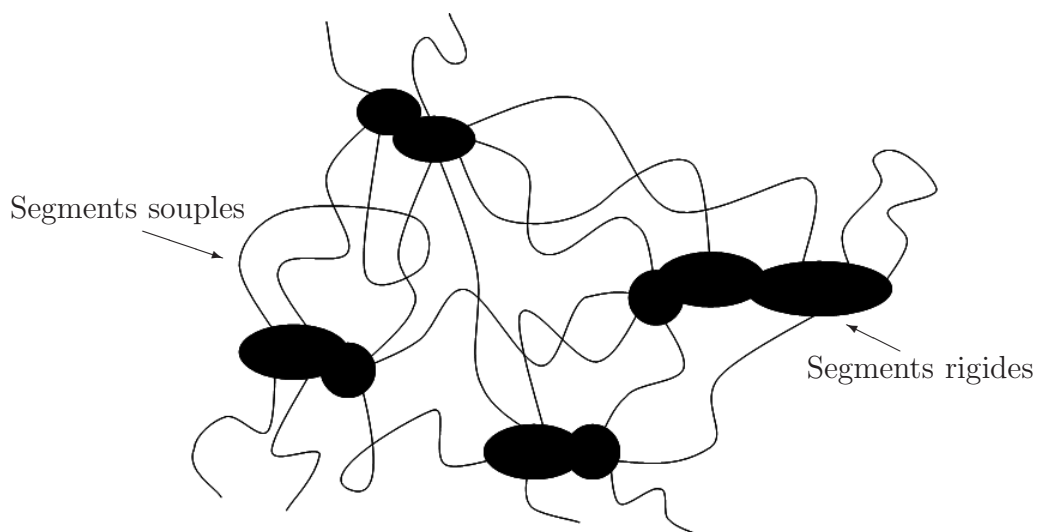


FIG. 1.12: Ségrégation de phase dans un polyuréthane élastomère thermoplastique d'après Colombani.[8]

Les segments rigides formés par le diisocyanate et l'extenseur court comportent un nombre important de fonctions uréthane qui s'associent entre elles par liaisons H. Grâce à cette association et à la régularité des segments rigides composés souvent de molécules bien définies plutôt que d'oligomères polydisperses, la partie rigide est en général cristallisée. De plus, les segments rigides et souples sont souvent incompatibles, ce qui entraîne une ségrégation de phase dans le polymère final. Les zones rigides dispersées dans la matrice souple jouent ainsi à la fois le rôle de charge et de points de réticulation physique réversibles dans le polymère (Figure 1.12). Les propriétés mécaniques du matériau résultant sont typiques de celles d'un élastomère réticulé et chargé à température ambiante. Mais le polymère est facile à mettre en forme à haute température lorsque les domaines cristallisés sont fondus.

A titre d'exemple, le polymère présenté sur la Figure 1.13 s'écoule vers 140°C. Lors d'expériences de traction uniaxiale à température ambiante, le matériau possède une elongation à la rupture de 650% et une contrainte à la rupture de 40 MPa.

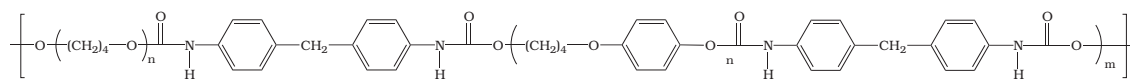


FIG. 1.13: Structure d'un polyuréthane élastomère thermoplastique.[44]

Les propriétés mécaniques des polyuréthanes dépendent bien évidemment de celles de chacun des segments, mais surtout du degré de ségrégation entre les deux phases.[46] En effet, les systèmes étudiés ne contiennent pas deux phases parfaitement séparées, mais plutôt certaines zones où la ségrégation est totale et d'autres où l'un des deux des types de segments est majoritaire mais pas seul.[47, 48] En général, plus la ségrégation de phase est importante, meilleures sont les propriétés mécaniques.[46] En effet, lors d'une ségrégation de phase importante, la température de transition vitreuse de la phase souple est voisine de celle de l'homopolymère correspondant, conférant ainsi une souplesse importante au matériau. En outre, puisqu'elle contient peu d'impuretés, la partie rigide est alors très bien organisée, favorisant ainsi la formation de liaisons H et une bonne cristallisation. La grande cohésion de la phase rigide lui confère des effets de charge et de réticulant physique très importants. Le degré de séparation de phase est donc tout naturellement évalué en comparant par DSC la T_g de l'homopolymère constituant le segment souple avec celle du même polymère intégré dans le polyuréthane. Pour une ségrégation de phase totale, les deux valeurs sont égales. De même, le point de fusion et l'enthalpie de fusion de la phase rigide diminuent lorsque les deux phases sont partiellement miscibles. Plusieurs stratégies peuvent être employées pour favoriser la ségrégation de phase.

1.4.2 Influence des liaisons H dans le bloc rigide

Tout d'abord, plusieurs auteurs ont montré que la structure des segments rigides influence la ségrégation de phase. L'utilisation d'extenseurs de chaînes de type diamine plutôt que diol est très favorable et accroît la séparation de phase. Des fonctions urée sont alors formées dans la phase rigide en plus des fonctions uréthane présentes au niveau des jonctions entre segments souples et rigides. Les polymères ob-

tenus sont appelés polyuréthane-urées. Des études par IRTF, permettant d'évaluer la quantité de C=O libres et liés dans le polymère, montrent que les fonctions urée sont fortement associées dans le polymère, alors que l'association des fonctions uréthane est beaucoup plus faible. Il en résulte une plus grande cohésion de la phase rigide, une augmentation de sa température de fusion et une amélioration des propriétés mécaniques du matériau.[45, 49, 46] Il est en outre possible de synthétiser non plus des polyuréthanes ou des polyuréthane-urées, [50] mais simplement des polyurées.[51, 52, 53] L'association très forte des urées par rapport aux uréthanes permet d'obtenir de très bonnes propriétés mécaniques même avec de faibles proportions de phase rigide. En outre, les températures auxquelles le matériau s'écoule deviennent assez élevées pour les polyurées (supérieure à 200°C).[53]

1.4.3 Influence de la régularité du bloc rigide

Lorsque plusieurs types d'extenseurs de chaînes sont utilisés en quantités proches dans un même polymère, l'organisation de la phase rigide est moins régulière.[45] La cohésion est moins bonne et la ségrégation de phase diminue, provoquant une dégradation des propriétés mécaniques. Au contraire, avec un extenseur de chaînes unique ou au moins majoritaire, l'organisation de la phase rigide est améliorée, ainsi que la ségrégation de phase et les propriétés mécaniques. Enfin, Wolf *et al.* [43] ont remarqué, grâce à l'étude cristallographique de composés modèles, que les extenseurs linéaires ayant un nombre pair d'atomes de carbone sont plus favorables à la formation des liaisons H entre uréthanes que les extenseurs ayant un nombre impair d'atomes de carbone. Les parties rigides obtenues avec des extenseurs à nombre de carbone pair ont un point de fusion plus élevé que leurs analogues avec extenseurs impairs.

1.4.4 Influence du segment souple

La ségrégation de phase dépend aussi fortement de la nature et de la structure des segments souples. En effet, lorsque la longueur du polymère formant le segment

souple augmente, l'incompatibilité entre les deux phases est accrue, ce qui augmente la ségrégation de phase.[44, 45, 49] La composition du segment souple a aussi un impact important sur le degré de compatibilité entre les phases.[44, 45, 46] Quand des segments assez polaires sont utilisés, en particuliers les polyéthers, ceux-ci sont capables de former des liaisons H avec les fonctions uréthane du polymère, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement les interactions entre phases rigide et souple. A l'inverse, un segment souple de type PDMS n'a que très peu d'interactions avec la phase rigide et ne forme pas de liaisons H. Les propriétés mécaniques d'un polyuréthane à base de PDMS sont bien supérieures à celles d'un polymère de même segment rigide mais avec un segment souple polyéther.[46]

1.4.5 Influence de la proportion de segments rigides

La ségrégation entre les deux phases n'est pas le seul paramètre important. Une augmentation de la proportion de segments rigides s'accompagne d'une augmentation de la température de fusion de la phase rigide, et d'une amélioration des propriétés mécaniques du matériau.[44] Toutefois, l'étude de la T_g de la phase souple montre que celle-ci augmente aussi avec le taux de segments rigides. Il est donc nécessaire de conserver des taux de phase rigide suffisamment faibles pour que le matériau garde des propriétés caoutchoutiques. Par exemple, Lee *et al.* ont étudié des systèmes comportant des segments très rigides et des segments souples composés de poly(oxytetraméthylène).[54] Pour ces échantillons, des élastomères thermoplastiques sont obtenus pour un taux de phase rigide inférieur à 35% en masse. Au-delà, on obtient plutôt des polymères thermoplastiques assez rigides. Les polyuréthanes, les polyuréthane-urées et les polyurées sont des polymères de masses molaires élevées contenant une phase souple réticulée physiquement et comportant une phase rigide associée par liaisons H et en général cristalline. Le module élastique est élevé, comme dans un élastomère chargé, de par la présence d'une certaine fraction volumique de phase rigide.[57] Le degré de ségrégation de phase ainsi que les propriétés des phases souple et rigide donnent à ces matériaux un comportement mécanique typique d'élastomères réticulés et chargés à température ambiante.

Toutefois, la fusion des phases rigides à des températures élevées permet de les mettre en œuvre facilement. Ces polymères, simples de fabrication, représentent ainsi une des classes les plus anciennes de polymères segmentés. En outre, la palette de précurseurs de segments souples et rigides permet de varier considérablement les propriétés mécaniques à température ambiante de ces polymères, ainsi que la température de mise en œuvre.

Chapitre 2

Elastomères thermoplastiques sans liaison hydrogène

Les systèmes précédents ont montré l'intérêt des liaisons H pour obtenir des élastomères thermoplastiques. Toutefois, d'autres types d'interactions faibles peuvent mener à de tels matériaux intéressants sans avoir recours aux de liaisons H. Les copolymères à blocs contenant des blocs rigides et des blocs souples, dont la ségrégation de phase mène à une amélioration des propriétés mécaniques, constituent un exemple très connu. On trouve également les ionomères, dont les ions portés par la chaîne réticulent le matériau en formant des agrégats. Ces deux systèmes étant parmi les plus anciens élastomères thermoplastiques, une revue exhaustive de tous les exemples serait très difficile. De plus, cette thèse concerne surtout les systèmes à base de liaisons H. Nous n'allons donc pas nous étendre dans cette partie mais plutôt essayer de présenter les caractéristiques essentielles de ces systèmes.

2.1 Copolymères à blocs à micro-séparation de phase

2.1.1 Principe

Comme nous l'avons vu dans les précédentes parties, les matériaux présentant une partie souple et une partie rigide dans des phases distinctes peuvent bénéficier des propriétés des deux phases et ainsi présenter un comportement élastomère à température ambiante et être mis en forme facilement à plus haute température. La ségrégation de phase entre deux blocs A et B d'un copolymère à blocs A-*b*-B a en effet lieu si l'enthalpie libre de mélange par unité de volume $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ entre les deux blocs n'est pas favorable, c'est-à-dire positive. L'enthalpie idéale de mélange ΔH_m est en général positive pour des polymères de nature différente et diminue si leur structure est proche ou s'il existe des interactions entre blocs (liaisons H par exemple). L'entropie de mélange ΔS_m est positive (sauf dans le cas de mélanges présentant une LCST) également mais tend vers zéro lorsque la masse molaire du polymère considéré augmente. Donc, plus les blocs sont longs et de nature différente, plus la ségrégation de phase sera favorisée. De nombreux copolymères à blocs avec des blocs rigides et souples donnent lieu à des élastomères thermoplastiques sans autre phénomène que la ségrégation de phase.

Parmi les plus classiques et les plus étudiés, on trouve les copolymères triblocs de type polystyrène-*b*-polydiène-*b*-polystyrène qui représentent le sujet principal de cette partie.[7] Les blocs sont en général polymérisés par voie anionique comme pour le polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polystyrène (S-B-S), ou le polystyrène-*b*-polyisoprène-*b*-polystyrène (S-I-S), mais aussi par voie cationique pour le polystyrène-*b*-polyisobutène-*b*-polystyrène (S-*i*B-S).[55] Ce type de polymérisation permet un bon contrôle des masses et de l'architecture des triblocs. A cause de cette structure à trois blocs, le bloc polydiène mou est assujéti aux extrémités par le polystyrène organisé en phase rigide ($T_g \sim 100^\circ\text{C}$).[7, 58] Le matériau se comporte comme un

élastomère réticulé et chargé¹ tant que la ségrégation de phase persiste et que le polystyrène reste rigide. Le polystyrène agit en effet à la fois comme réticulant physique et comme charge. Les propriétés mécaniques de ces matériaux à température ambiante sont similaires à celles du caoutchouc naturel réticulé et bien supérieures à celles d'un copolymère statistique styrène-butadiène réticulé. Au contraire, les copolymères à blocs de type B-S-B (polybutadiène-*b*-polystyrène-*b*-polybutadiène) ou S-B (polystyrène-*b*-polybutadiène) présentent des propriétés mécaniques inférieures car les segments mous ne sont pas figés par les domaines rigides comme pour les S-B-S.

2.1.2 La ségrégation de phase

La ségrégation de phase entre blocs est mise en évidence par diffusion de rayons X, DSC, DMA et microscopie électronique à transmission. La DSC et la DMA permettent en effet d'observer deux T_g pour ces matériaux, l'une à basse température pour le bloc mou (~ -80 °C pour le polybutadiène), et l'autre à plus haute température pour les blocs rigides (~ 100 °C). L'observation de deux T_g proches de celles des homopolymères correspondants est la preuve d'une ségrégation de phase totale. La diffusion de rayons X permet d'identifier et de caractériser un ordre à longue distance, alors que la microscopie électronique permet d'observer les différents domaines en teintant les phases polyisoprène ou polybutadiène à l'aide de tetra-oxyde d'osmium.[42] Ces méthodes ont permis de montrer que l'organisation des phases rigides et souples dépend des fractions volumiques des différents blocs.[7, 59] Lorsque le polystyrène (bloc A rigide) et le polydiène (bloc B souple) sont en proportions voisines, on observe une structure lamellaire. Quand le taux de polystyrène diminue, les lamelles se transforment en cylindres de polystyrène organisés en système hexagonal dans une matrice polydiène. Enfin, si le taux de polystyrène diminue tou-

¹Un élastomère chargé est un élastomère auquel on a ajouté des charges minérales, comme de la silice, et qui permettent d'améliorer les propriétés : augmenter le module et la contrainte à la rupture, améliorer la résistance aux frottements. La formulation de charges permet de répondre à des applications particulières

jours, les cylindres cèdent la place à des sphères rigides dans une matrice souple. Les domaines formés dans chaque cas sont si petits que les S-B-S sont transparents. En outre, l'organisation des cylindres ou des lamelles est assez régulière pour qu'un ordre à longue distance puisse être observé par rayons X.

2.1.3 Paramètres influençant les propriétés mécaniques

Il est clair que les propriétés des S-B-S dépendent considérablement de leur morphologie. En outre, la réticulation physique est plus efficace si le polydiène est correctement figé par les domaines de polystyrène. Le taux de chaque polymère influence donc considérablement la morphologie, et par conséquent les propriétés mécaniques. Par exemple, les propriétés de traction (module et contrainte à la rupture) sont améliorées lorsque le taux de polystyrène augmente. Toutefois d'autres paramètres influencent les propriétés mécaniques. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la masse molaire des blocs, si elle est suffisante, n'a que peu d'effet sur les propriétés mécaniques à taux de polystyrène constant. Les modèles combinés de Mooney-Rivlin traitant de l'élasticité caoutchoutique et de Guth-Smallwood concernant l'effet de la charge, ont permis de montrer que le module élastique des copolymères à blocs de type S-*b*-X-*b*-S, où X est un polydiène, dépend de la masse entre enchevêtrements du polydiène.[7] Ainsi, dès que cette masse entre enchevêtrements est atteinte, les propriétés mécaniques n'évoluent plus à taux de polystyrène constant, même si la masse du polydiène augmente. Les S-IB-S avec un polyisobutène comme bloc souple possèdent ainsi des propriétés mécaniques relativement faibles car la masse entre enchevêtrements du polyisobutène est élevée ($8\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), alors que les S-B-S ont de très bonnes propriétés car la masse entre enchevêtrements du polybutadiène est de $1\,700\text{ g/mol}$. La température de transition vitreuse de chaque homopolymère a aussi un rôle crucial pour les propriétés en température comme nous allons le voir, mais aussi pour les propriétés mécaniques à température ambiante. Ainsi, la contrainte à la rupture d'un poly(α -methylstyène)-*b*-polybutadiène-*b*-poly(α -methylstyène) est deux fois plus grande que celle du S-B-S correspondant grâce à la T_g très élevée (180°C) du poly(α -methylstyène).[49, 7]

2.1.4 Comportement en température

A plus haute température, les copolymères triblocs à ségrégation de phase peuvent être mis en forme car la phase rigide se ramollit et n'assure plus la cohésion du matériau. Ainsi, au-delà de la T_g du polystyrène, les S-B-S deviennent des fluides viscoélastiques. Pour améliorer la tenue thermique de ces systèmes, des dérivés du polystyrène de T_g plus élevée comme le poly(α -méthylstyrène) sont utilisés.[56] Dans ce cas, le polymère conserve de bonnes propriétés mécaniques à plus haute température. Bien que les copolymères triblocs puissent être mis en forme aux alentours de la T_g du bloc rigide, leur viscosité à l'état fondu est bien supérieure à celle de copolymères statistiques du même type, et leur comportement est fortement non-newtonien. Ceci est dû au fait que la ségrégation de phase persiste à haute température. Même si l'enthalpie libre de mélange ΔG_m diminue quand la température augmente, elle peut rester positive pour des températures assez élevées. La persistance de la séparation de phase est à l'origine de l'augmentation de la viscosité du polymère et de son comportement rhéofluidifiant. En effet, pour que le polymère puisse s'écouler, il faut que les chaînes de polystyrène soient entraînées hors de leurs domaines vers ceux du polydiène. Du fait de l'incompatibilité des blocs, un apport d'énergie supplémentaire est nécessaire et ceci se traduit par une augmentation de la viscosité. Ainsi, plus le polydiène est incompatible avec le polystyrène et plus la viscosité à l'état fondu est importante.

2.1.5 Autres exemples que les S-B-S

Outre les copolymères triblocs de type S-*b*-X-*b*-S linéaires, où X est un polydiène, il est possible d'utiliser des architectures plus complexes comme des copolymères segmentés -(S-B)_{*n*}-, des polymères en étoiles (S-B)_{*n*}-X où X est le cœur multi-fonctionnel de l'étoile,[7] ou encore des architectures ramifiées.[58] Ces structures apportent des propriétés mécaniques similaires à celles de triblocs linéaires classiques. Toutefois, les proportions de chaque bloc pour lesquelles les différentes morphologies existent varient par rapport aux triblocs linéaires à cause de l'asymétrie apportée par ces

structures originales.[51] En outre, les points d'attache du polydiène avec la partie styrénique sont plus nombreux que dans les triblocs, ce qui renforce la réticulation physique et donc les propriétés mécaniques des matériaux. Les copolymères triblocs et les autres systèmes multiblocs à ségrégation de phase permettent donc d'obtenir des élastomères thermoplastiques simplement grâce à la réticulation physique de la phase souple par la phase rigide qui sert aussi de charge. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont conservées jusqu'à ce que le bloc rigide ramollisse permettant l'écoulement du polymère. Il est donc possible de contrôler les températures d'utilisation de ces matériaux en utilisant des blocs rigides de T_g plus ou moins élevée. Les propriétés à température ambiante dépendent essentiellement du taux de phase rigide, donc de la morphologie, mais aussi des caractéristiques du bloc souple comme la masse entre enchevêtrements.

2.2 Ionomères ou polymères ioniques

Cette partie est basée sur une revue très complète écrite par Antony et De.[60]

2.2.1 Principe

Les ionomères sont des polymères comportant un faible taux de fonctions ioniques. Ces polymères sont en général obtenus par copolymérisation d'un monomère ionique ou dont la neutralisation conduit à un ion, avec un autre monomère hydrophobe. Cette méthode est utilisée dans le cas de l'acide acrylique par exemple qui sera neutralisé en sel d'acrylate. Une alternative consiste à modifier un polymère déjà synthétisé pour créer les fonctions ioniques. Des fonctions sulfonates sont ainsi ajoutées sur le polystyrène et l'EPDM en particulier. Cette méthode est indiquée pour des concentrations en ions très faibles. Les ions portés par les chaînes polymères s'agrègent à température ambiante autour des contre-ions. Le système est ainsi réticulé physiquement par les agrégats, ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques à température ambiante.

L'association se fait d'abord en multiplets, c'est-à-dire que quelques ions s'as-

socient autour de contre-ions par l'intermédiaire des forces électrostatiques. La formation de multiplets est favorisée lorsque les interactions entre paires d'ions augmentent, ce qui dépend entre autres de la taille et donc du type d'ions et de contre-ions, mais aussi de la faiblesse de la constante diélectrique du polymère. En outre, lorsque la concentration en ions augmente, ceux-ci sont de plus en plus proches les uns des autres, ce qui favorise leur association. Enfin, plus la T_g du polymère est basse et plus le mouvement des ions est facilité, ce qui favorise la formation des multiplets. Autour des multiplets, la mobilité des chaînes diminue puisque leur mouvement est limité par des points de réticulation physique. Lorsque la proportion de multiplets augmente, des zones continues de faible mobilité, contenant une grande quantité de multiplets ainsi que des segments de chaînes assez rigides, se forment. Si ces zones de faible mobilité sont assez grandes pour avoir leur propre T_g , elles forment ce que l'on appelle des gros agrégats ou "clusters".

La présence de ces clusters, qui sont des zones de ségrégation de phase, peut être mise en évidence par SAXS ou DMA. Leur formation est favorisée lorsque la quantité de multiplets augmente, mais aussi lorsque la T_g du polymère de départ est plus basse. A haute température, le matériau devient plus facile à mettre en forme grâce à la diminution des interactions ioniques. Toutefois, contrairement aux élastomères thermoplastiques basés sur des liaisons H, les ionomères restent très visqueux, car certains points de réticulation par liaisons ioniques subsistent à haute température. L'ajout de plastifiants est donc nécessaire pour atteindre une viscosité suffisamment faible. Ces plastifiants peuvent agir soit sur le squelette du polymère en diminuant sa T_g , soit sur les agrégats ioniques en défavorisant leur association. Des études ont montré que la plastification de la partie ionique est bien plus efficace que celle du squelette pour diminuer la viscosité des polymères. Les sels métalliques, et en particulier le stéarate de zinc, sont de très intéressants plastifiants. En effet, le stéarate de zinc est solide à température ambiante et joue le rôle de charge, renforçant ainsi le polymère. A plus haute température, il fond et entre en compétition avec l'association des agrégats ioniques, ce qui diminue fortement la viscosité du polymère.

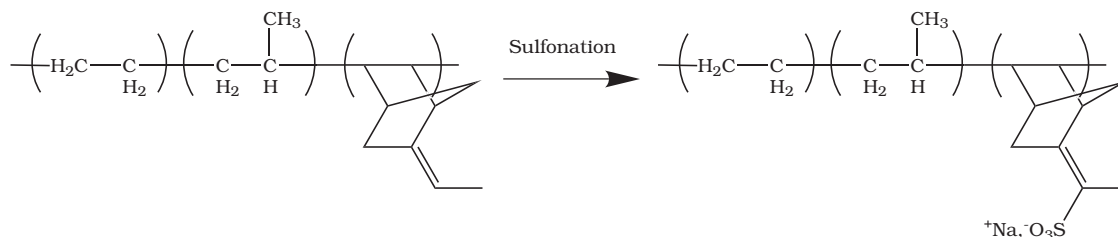


FIG. 2.1: Formule d'un EPDM avant et après sulfonation

2.2.2 Un ionomère classique : l'EPDM sulfoné

Les ionomères élastomères thermoplastiques les plus connus sont ceux basés sur des sulfonates ou des carboxylates. En outre, les polymères choisis peuvent porter des ions le long de la chaîne, comme les copolymères de polystyrène sulfoné et polyisoprène par exemple, ou en bout de chaîne dans le cas de polymères téléchéliques. Dans le cas de polymères contenant des ions le long de la chaîne, ces derniers peuvent être répartis de façon aléatoire (copolymérisation ou greffage statistique), ou régiosélective (par exemple : copolymères à blocs styrène-*b*-(éthylène-co-butène)-*b*-styrène où seule les blocs polystyrène sont sulfonées).

Parmi les ionomères décrits dans la littérature, nous avons choisi de prendre comme exemple l'EPDM sulfoné préparé dans les années 1970 par Exxon et Uniroyal, car cet ionomère commercial possède des propriétés mécaniques remarquables. L'EPDM est un copolymère d'éthylène, de propylène, et d'un monomère diénique non conjugué, le 5-éthylidène-2-norbornène (Figure 2.1). La fonctionnalisation d'un EPDM par des sulfonates modifie considérablement les propriétés mécaniques du matériau grâce aux interactions ioniques entre les chaînes décrites précédemment.

Un élastomère thermoplastique est obtenu pour un rapport éthylène/propylène de 75/25. En effet, le polymère de départ présente un pseudo-plateau caoutchoutique près de la température ambiante, et tend vers un écoulement visqueux très rapidement aux environs de 100°C. Par contre, lorsque le taux de sulfonation augmente, le plateau caoutchoutique devient bien défini et se prolonge au-delà de 150°C. En outre, la hauteur du plateau caoutchoutique augmente avec le taux de sulfonation. Des tests de traction à température ambiante montrent que l'élongation à la rupture

de l'EPDM non modifié est de 1000 % pour une contrainte de 11 MPa. Après sulfonation et neutralisation par un sel de zinc l'élongation passe à 700 % et la contrainte à 23 MPa. Même si l'élongation à la rupture est abaissée, la contrainte à la rupture est plus que doublée.

Il faut souligner que les propriétés mécaniques de cet EPDM sulfoné et neutralisé par un sel de zinc sont dues non seulement à la formation de clusters, mais aussi à des zones cristallines de polyéthylène. En effet, l'analyse dynamique mécanique de ces matériaux montre l'existence d'une T_g vers 26°C, aussi observée pour le polymère non modifié. En outre, un pic de $\tan(\delta)$ attribué à la fusion des cristallites de polyéthylène est visible à 119°C. Ce pic n'est pas observé pour le polymère non modifié qui s'écoule vers 100°C. Enfin, une transition large entre 27 et 80°C correspond à la fusion des clusters ioniques. Comme indiqué plus tôt, l'influence du métal utilisé pour la neutralisation de l'EPDM sulfoné est capitale. Le zinc et le plomb mènent à des viscosités à l'état fondu suffisamment faibles pour que la mise en œuvre soit possible. Enfin, ce polymère peut être chargé comme la plupart des polymères utilisés commercialement, et certains auteurs pensent que la présence de charges telles que la silice précipitée renforce les points de réticulation physique par interactions ioniques.

2.2.3 Autres ionomères

Le second type de fonction très couramment utilisée dans les ionomères est la fonction carboxylate obtenue par neutralisation d'acide carboxylique. Cette fonction mène à des propriétés mécaniques moins bonnes que le sulfonate car l'association ionique est plus faible. Toutefois, des ionomères élastomères thermoplastiques variés ont pu être mis au point avec ce type de fonction. En particulier, le premier élastomère thermoplastique basé sur des interactions ioniques fut présenté par Goodrich vers les années 1950 : le poly(butadiène-*co*-acrylonitrile-*co*-acrylate de zinc). Ce copolymère conserve des propriétés élastomères jusqu'à 6 % de sel d'acrylate. En outre, comme les thermoplastiques, il peut être mis en forme à haute température puisqu'il devient rapidement un liquide visqueux lorsqu'il est chauffé. Là aussi, l'influence du cation métallique a été étudiée et révèle que le zinc donne de très bonnes

propriétés. En outre, la neutralisation par des oxydes métalliques divalents est plus indiquée que par des espèces monovalentes car le réseau réversible formé est alors plus résistant.

Pour finir, des polymères à blocs ou mêmes des polymères segmentés comme les polyuréthannes peuvent être fonctionnalisés par des sulfonates ou des carboxylates par exemple. Ces matériaux présentent une double séparation de phase. En effet, une première séparation de phase est due à l'incompatibilité des blocs ou des segments et se produit même sans la présence d'ions comme nous l'avons déjà vu. En outre, la formation de clusters ioniques ajoute une nouvelle ségrégation de phase. Ces matériaux sont encore plus performants que leurs précurseurs. Ils restent toujours des élastomères thermoplastiques mais leurs propriétés mécaniques à température ambiante sont encore améliorées.

En conclusion, les ionomères représentent une très importante classe d'élastomères thermoplastiques. Certains sont d'ailleurs commerciaux. Dans ces systèmes, l'association des fonctions ioniques conduit à la formation d'agrégats, qui sont des zones de ségrégation de phase constituées de multiplets ioniques et de segments de chaînes rigidifiés par les multiplets.

Contrairement aux polymères associés par liaisons H, ces polymères sont très visqueux à haute température car beaucoup d'agrégats ioniques subsistent dans ces conditions et réticulent toujours partiellement le système. Des plastifiants agissant préférentiellement par la destruction des agrégats ioniques sont utilisés pour faciliter la mise en forme du matériau. Enfin, la constante diélectrique et la rigidité du polymère de départ, ainsi que la position des ions sur la chaîne et le type d'ions et de contre-ions utilisés sont autant de paramètres permettant d'ajuster les propriétés thermomécaniques de ces élastomères thermoplastiques.

Chapitre 3

Polymères supramoléculaires par liaisons H

Nous venons de voir que les liaisons H sont devenues un outil très pratique pour la modification de polymères afin d'améliorer les propriétés. En effet, tout en ayant les mêmes viscosités à l'état fondu, les polymères greffés avec des groupements promoteurs de liaisons H, ou stickers, ont des propriétés mécaniques améliorées à l'état solide. Ceci permet en particulier d'avoir un meilleur compromis propriétés/viscosité qui est le problème récurrent de la mise en œuvre dans le domaine des matières plastiques. On peut chercher à réduire la longueur des chaînes afin d'obtenir une viscosité plus faible. Dans une vision ultime, on peut même se demander si de petites molécules, "petites" dans le sens où elles ne sont pas des polymères, sont capables de s'associer par liaisons H afin d'obtenir des matériaux ayant des propriétés polymères.

3.1 Motif auto-complémentaire

Bien que le comportement de petites molécules associées par liaisons H fasse l'objet de nombreuses études, les données quantitatives disponibles concernent surtout les comportements en solution. [4, 5, 53] Comparativement, les propriétés en masse ont été peu étudiées. A cela, il y a d'abord une raison pratique : les petites molécules, qu'elles portent ou non des stickers cristallisent facilement. Or, au contraire des

matériaux macromoléculaires amorphes ou semi-cristallins, les matériaux moléculaires sous forme de poudres polycristallines plus ou moins agglomérées ne présentent pas de propriétés mécaniques intéressantes. Les stickers présentés dans le premier

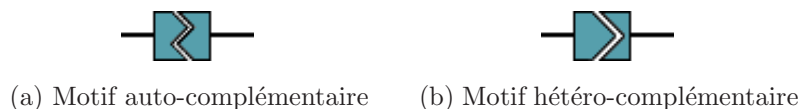
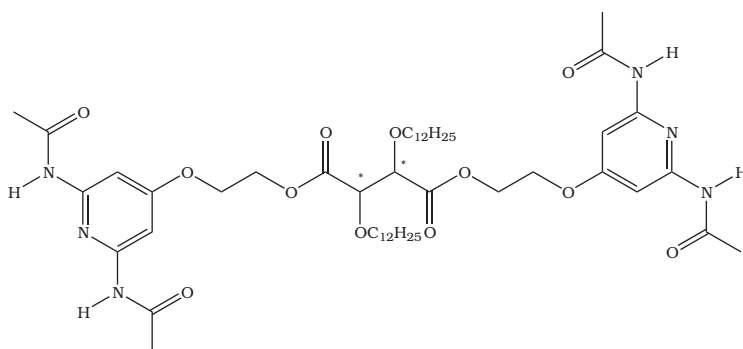


FIG. 3.1: Représentation schématique des deux types de motifs possibles pour des associations par liaisons H multiples.

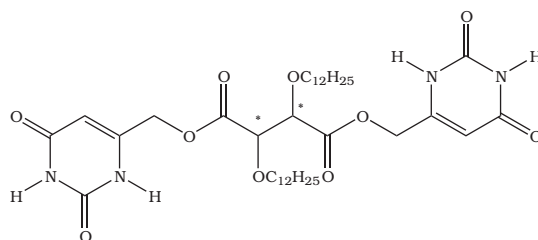
chapitre ont tous la faculté de s'auto-associer (Figure 3.1). Cette propriété est un avantage certain dans le cas de la modification des polymères, puisqu'une seule réaction est nécessaire pour obtenir le polymère modifié et ainsi en améliorer les propriétés. Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas dans la littérature d'exemple de matériaux supramoléculaires à base de motifs auto-complémentaires.

3.2 Motif hétéro-complémentaire

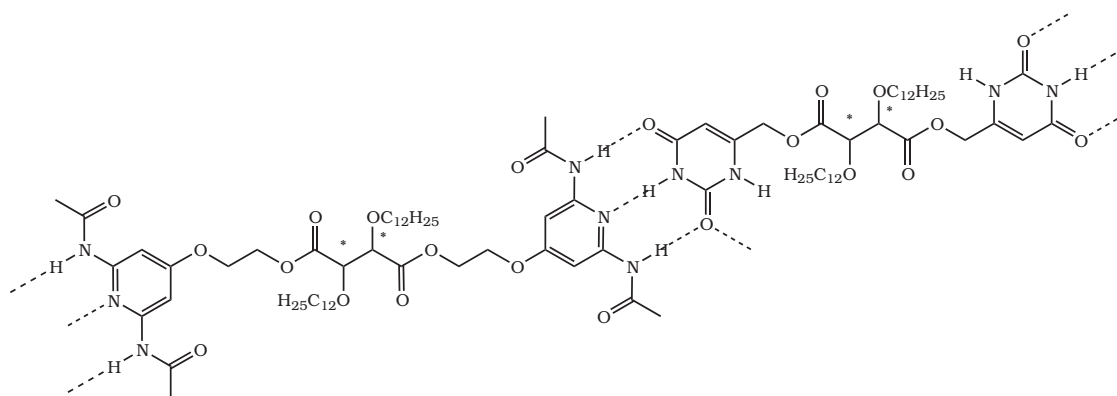
Les premiers exemples de polymères supramoléculaires sont basés sur des motifs hétéro-complémentaires comme dans un système clé-serrure. De plus la propriété cristal-liquide est souvent utilisée en parallèle à l'association par liaisons H. Le premier d'entre eux fut synthétisé par Lehn *et al.* en utilisant l'association par 3 liaisons H du couple di-aminopyridine/di-uracyle (Figure 3.2). Le mélange équimolaire de (a) et (b) a la propriété cristal-liquide sur une large gamme de température, alors que les deux monomères sont des solides cristallins qui fondent pour donner directement un liquide isotrope.[61, 62] De par la chiralité de l'espaceur acide tatrique qui unit les stickers, les fibres obtenues forment des hélices.[63]



(a) Dérivé di-aminopyridine



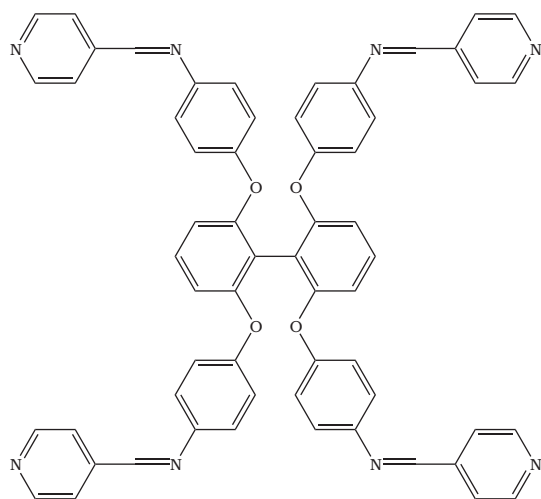
(b) Dérivé di-uracil



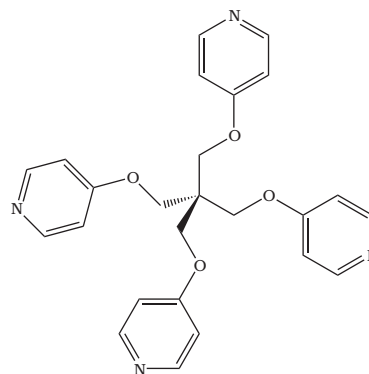
(c) Polymère supramoléculaire résultant de l'association (a) : (b).

FIG. 3.2: Polymère supramoléculaire cristal-liquide développé par Lehn *et al.* résultat de l'association de 3 liaisons H à partir de monomères basé sur l'acide tartrique chirale.[61]

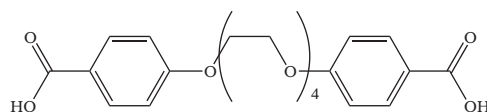
Griffin *et al.* ont eux aussi obtenu des matériaux basés sur de petites molécules unies par liaisons H. Les liaisons H entre les unités pyridines de dérivés tétra-fonctionnels et les unités acide benzoïque de composés difonctionnels permettent de former des polymères cristaux-liquides en forme d'échelle ou de réseaux (Figure 3.3).



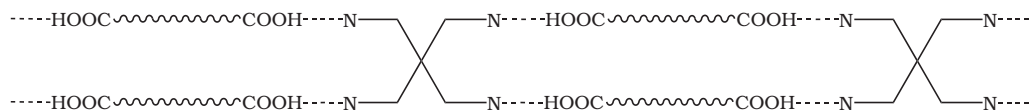
(a) Dérivé tetra-pyridine formant des échelles



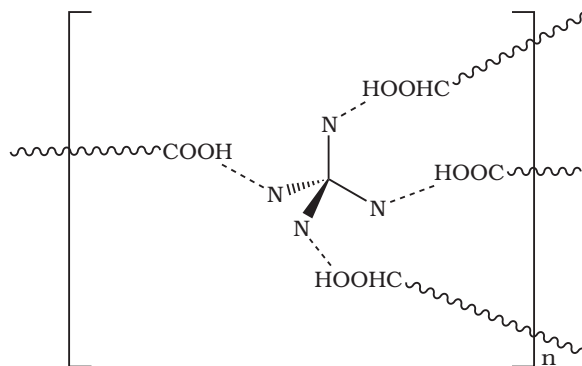
(b) Dérivé tetra-pyridine formant des réseaux



(c) Dérivé di-acide formant des polymères supramoléculaires avec (a) et (b).



(d) Structuration d'une échelle supramoléculaire issue du mélange (a) : (c).



(e) Structuration d'une échelle supramoléculaire issue du mélange (b) : (c).

FIG. 3.3: Echelles et réseaux supramoléculaires synthétisés par Griffin *et al.* [64]

Dans ces complexes hétérocomplémentaires, les propriétés polymères, telles que l'écoulement viscoélastique, sont perdues très rapidement lorsque le milieu devient isotrope démontrant ainsi que l'aspect cristal-liquide est fortement responsable des propriétés polymères observées. Griffin *et al.*, à l'instar de Lehn *et al.* ont eux aussi

pu tirer des fibres à partir du fondu.[64]

Enfin Rebek Jr. *et al.*, en utilisant des calixarènes fonctionnalisées par des urées, ont eux aussi obtenu des petites molécules susceptibles de former des chaînes polymères. Les calixarènes ainsi fonctionnalisés (Figure 3.4), en présence de certaines molécules hôtes, s'associent très fortement en formant autour de cet hôte des capsules suffisamment stables, les polycaps, pour que les complexes formés se comportent comme des chaînes polymères et puissent former des fibres à partir du fondu.

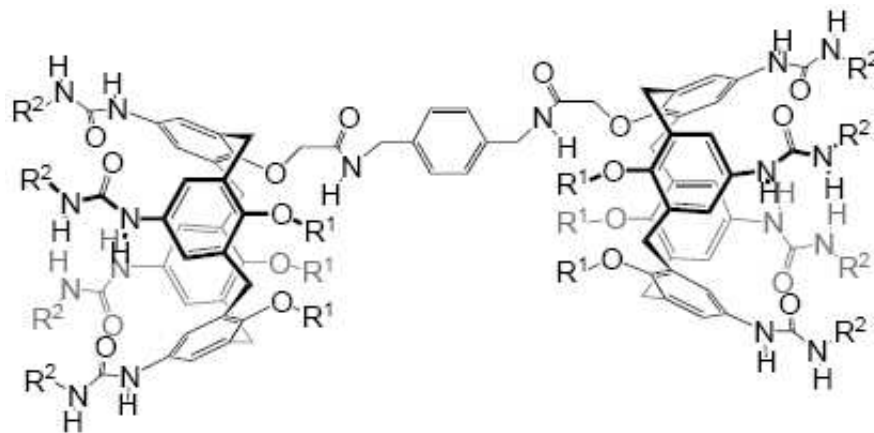


FIG. 3.4: Calixarènes fonctionnalisées par des urées s'associant pour former des capsules induisant la formation de chaînes polymères.

Même si la formation de chaînes par liaisons H a été observée, les matériaux supramoléculaires basés sur l'interaction entre petites molécules associatives, ressemblent plus à des cristaux moléculaires qu'à des matériaux polymères. De plus, dans le cas d'une association par motifs hétéro-complémentaires, la formation de longues chaînes est très défavorisée car elle nécessite un équilibre stœchiométrique parfait. Tout déséquilibre entraîne une chute rapide du degré de polymérisation et donc la disparition des propriétés polymères.

Contrairement aux polymères modifiés par des stickers donneurs ou accepteurs de liaisons H, les réseaux synthétisés à partir de petites molécules unies par des liaisons H ne présentent pas les propriétés mécaniques d'un élastomère.[64] Ce problème sera examiné en détail dans le Chapitre 10.

Chapitre 4

Matériaux et cicatrisation

Les premiers motifs utilisés par Lehn *et al.* dans le domaine des polymères supra-moléculaires sont inspirés des bases azotées qui sont à l'origine du fonctionnement de l'ADN et de manière plus générale des systèmes biologiques. Une caractéristique exclusive des systèmes biologiques est la possibilité de cicatriser, afin de laisser l'organisme indemne après une lésion. Dans le cas des matériaux polymères classiques, cette propriété n'existe pas. En effet, les agressions provoquent la rupture irréversible de liaisons covalentes.

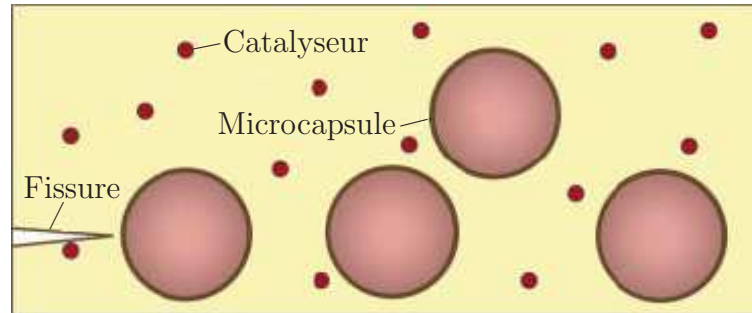
Dans la littérature, quelques rares références font état de matériaux capables de cicatriser selon des processus différents :

- la cicatrisation assistée, lorsque c'est un agent exogène activé au moment de la lésion qui permet de cicatriser.
- l'auto-cicatrisation lorsque le matériau a la capacité intrinsèque de cicatriser.

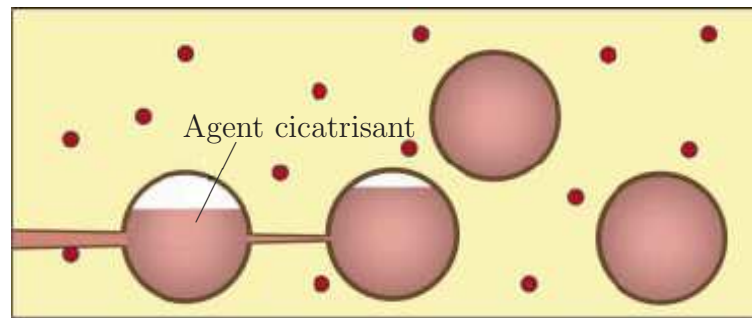
4.1 Cicatrisation assistée

La cicatrisation assistée mise au point par White *et al.*[65] peut être décrite comme suit. Dans la matrice polymère sont dispersés deux composés : le premier est l'agent cicatrisant, enfermé dans des microcapsules, le second un catalyseur capable de polymériser l'agent cicatrisant (Figure 4.1). Quand une fracture se propage, celle-ci va briser la paroi de la microcapsule libérant l'agent cicatrisant capable de remplir

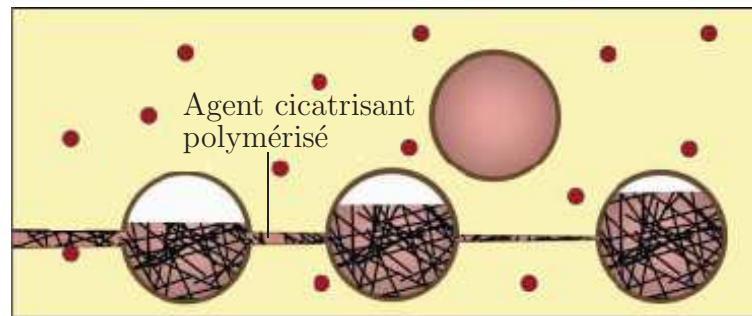
la fracture par capillarité. Au contact du catalyseur, l'agent cicatrisant polymérise réunissant les deux surfaces de la fracture.



(a) Des fissures se forment aux endroits où le matériau est abîmé.



(b) La fissure casse les microcapsules et libère l'agent de cicatrisation dans la fracture grâce aux forces capillaires.



(c) L'agent cicatrisant se mélange au catalyseur qui déclenche sa polymérisation.

FIG. 4.1: Schéma de la cicatrisation assistée selon White *et al.*[65]

Afin de comparer les propriétés mécaniques du polymère cicatrisé avec celles du polymère originel, White *et al.* procèdent de la manière suivante. L'échantillon est préentaillé avec une lame de rasoir, puis étiré dans la direction perpendiculaire au plan de l'entaille. Après rupture, la force est relâchée afin de permettre aux deux

surfaces de la fracture de revenir en contact. L'échantillon est laissé au repos pendant 48 heures, avant d'effectuer le même test. L'efficacité de la cicatrisation peut aller jusqu'à 75 % de la charge initiale (60% en moyenne) et de 50 % de l'élongation initiale (Figure 4.2).

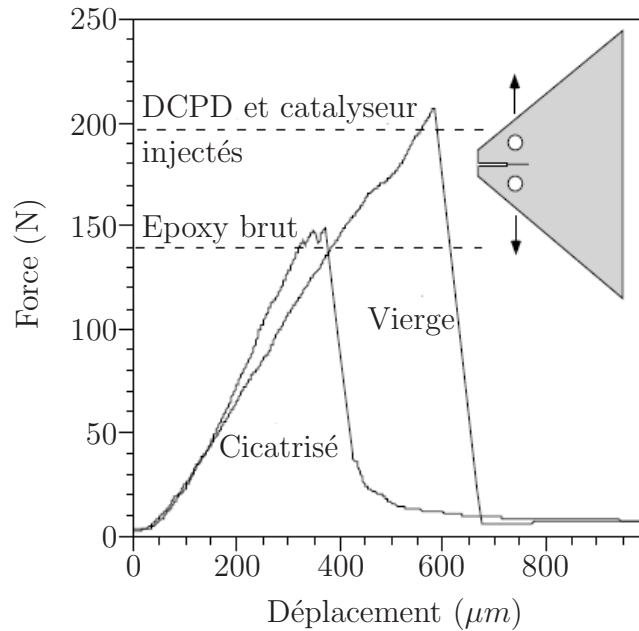


FIG. 4.2: Efficacité de la cicatrisation assistée selon White *et al.* [65]

Bien qu'efficace, ce mode de cicatrisation ne reflète pas la capacité de la matrice elle-même à cicatriser. Les auteurs utilisent un composé auxiliaire dans un procédé complexe afin de restaurer en partie les propriétés du matériau. De plus, à cause du procédé, le matériau ne peut être réparé qu'un certain nombre de fois. Quand toutes les microcapsules ont été fracturées, le matériau n'a pas plus la possibilité de se réparer.

4.2 Auto-cicatrisation

Ce deuxième mode de cicatrisation est peut-être plus intéressant dans le sens où cette fois la capacité de cicatrisation est inhérente à la matrice. Le matériau reconstitué est capable théoriquement de cicatriser un nombre infini de fois. Les polymères thermoplastiques ont la capacité de s'auto-réparer. Au-dessus de la température

de transition vitreuse, les chaînes ont une mobilité suffisante pour diffuser dans le matériau et le réparer. Cependant, cela équivaut à remettre en œuvre le matériau et le terme de cicatrisation est peut-être à revoir.

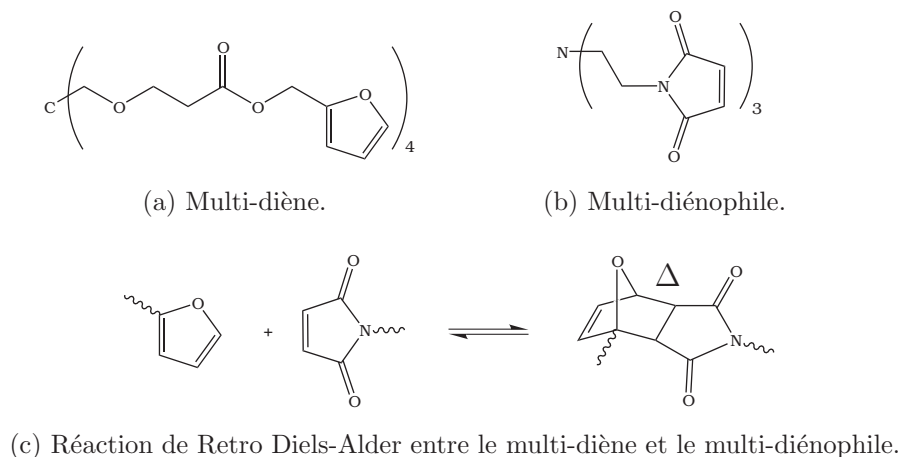
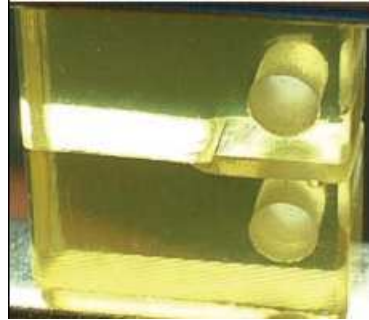


FIG. 4.3: Réaction de Retro Diels-Alder dans la résine de Chen *et al.* [66] L'utilisation de composé tetra-valents (a) et tri-valents (b) permet la formation d'un réseau selon la réaction de Diels-Alder (c). Le chauffage (Δ) permet la réversibilité de la réaction et ainsi la cicatrisation du matériau.

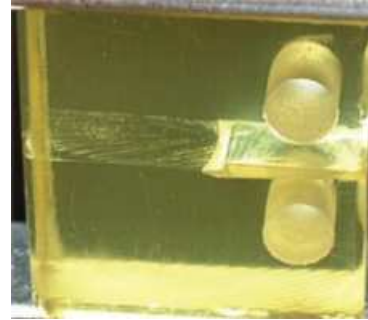
Par contre, la résine mise au point par Wudl *et al.* [66] n'a pas besoin d'être réchauffée au-dessus de T_g pour s'auto-cicatriser. Le matériau est obtenu par réaction de Diels-Alder entre un multi-diène et un multi-diénophile. Dans certains cas, la réaction de Diels-Alder peut être réversible (réaction de retro Diels-Alder, Figure 4.3).

Cette réversibilité peut se produire à des températures moyennes, [66] voire à température ambiante.[67] Quand cette réaction a lieu, le matériau se dépolymérise et repolymérise une fois que le milieu refroidit. Dans le cas de Chen *et al.*, la température de réversibilité est de 120°C, température inférieure à la T_g de la résine. Un échantillon testé et cassé selon la même méthodologie que White *et al.* est placé dans une enceinte à 120°C puis progressivement chauffé jusqu'à 150°C pendant 2 heures avant le retour à température ambiante. Le phénomène de cicatrisation peut être mis en évidence macroscopiquement en examinant le profil de la fracture avant et après chauffage (Figure 4.4). Avant chauffage, la surface de fracture est réfléchissante

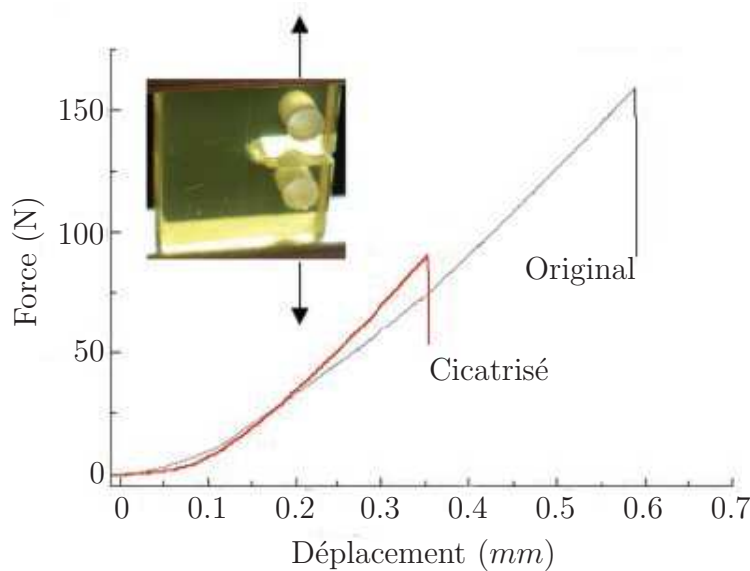
(Figure 4.4a). Après traitement thermique, celle-ci est devenue pratiquement invisible. De petits défauts dans l'interface réfléchissent encore la lumière, ce qui permet encore de la repérer (Figure 4.4b).



(a) Echantillon avant cicatrisation



(b) Echantillon après cicatrisation.



(c) Efficacité de la cicatrisation par Retro Diels-Alder

FIG. 4.4: Mise en évidence visuelle et efficacité de la cicatrisation dans la résine de Wudl *et al.* Les flèches indiquent la direction de traction.[66]

En ce qui concerne l'efficacité de la cicatrisation, les résultats de Wudl *et al.* sont proches de ceux obtenus par White *et al.* à savoir 60 % de la charge initiale et de l'élongation initiale (Figure 4.4c).

Le concept de matériaux cicatrisants est un domaine encore relativement nouveau mais qui ouvre la voie à de nouvelles applications. A notre connaissance, des élastomères ayant cette propriété de cicatriser n'ont pas encore été décrits.

Chapitre 5

Position de l'étude

5.1 Liaisons H et cicatrisation

A notre connaissance, bien qu'il s'agisse d'une propriété attendue pour les systèmes unis par liaisons H, il n'existe pas de référence dans la littérature faisant état de matériaux réparables à base de polymères supramoléculaires. Pourtant, l'utilisation de liaisons H dans des systèmes potentiellement réparables semble prometteur. En effet celles-ci peuvent être à la fois réversibles, et de force comparable à celle d'une liaison covalente. En cas de rupture, on peut s'attendre à ce que ce soit les liaisons entre stickers qui soient cassées préférentiellement. Dans ce cas, des stickers libres se trouvent en surface le long du profil de rupture (Figure 5.1(a)).

Deux possibilités peuvent alors être envisagées. Si le temps de vie des stickers est plus petit que le temps nécessaire pour réassembler les fragments (c'est-à-dire de l'ordre de la seconde ou de la minute), les molécules ont le temps de diffuser et rapidement les stickers ne se trouvent plus nécessairement en surface (Figure 5.1(b)). Dans le cas contraire où le temps de vie est long, les stickers restent en surface. Si on remet rapidement en contact les deux surfaces de la fracture, on doit pouvoir reconstituer des paires de stickers, et ainsi retrouver les propriétés initiales du matériau 5.1(c). Cependant, la remise en contact est macroscopique, alors que la reconstitution des paires de stickers est microscopique. Pour que cette dernière soit aisée, il faut que la densité de stickers en surface soit grande.

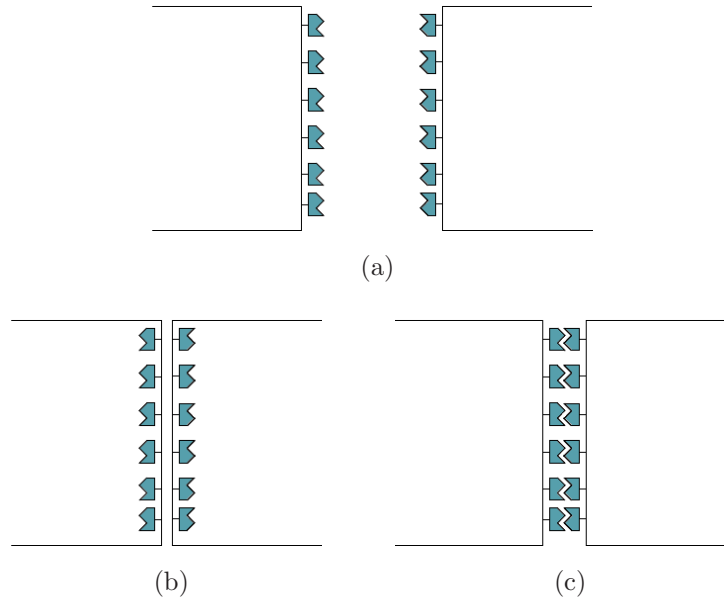


FIG. 5.1: Schématisation d'une cicatrisation éventuelle par liaisons H. (a) Etat de surface après fracture. (b) Etat de surface après reconstruction puis recombinaison des stickers. Cicatrisation impossible. (c) Cicatrisation en absence de reconstruction de surface.

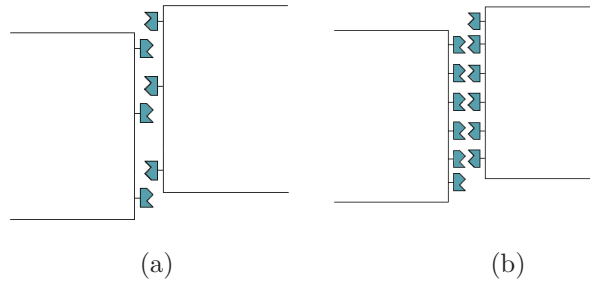


FIG. 5.2: Schématisation de l'effet de la densité de stickers sur la cicatrisation. (a) Densité faible. Un léger décalage fait perdre la correspondance entre stickers. (b) Densité élevée. Le léger décalage est compensé par le grand nombre de stickers en surface.

En effet, si la densité de stickers est faible, du fait du décalage macroscopique inévitable des fragments, les stickers ne sont plus nécessairement en face l'un de l'autre lors de la remise en contact (Figure 5.2(a)). Il n'y a pas de cicatrisation possible.

Par contre, si la densité de stickers est grande (Figure 5.2(b)), le décalage peut être compensé par la présence de stickers voisins très proches. On peut donc, dans ce cas, reformer des paires de stickers. Comme toutes les paires ne peuvent être reformées, on peut prévoir une diminution des propriétés ultimes du matériau cicatrisé par rapport au matériau brut.

5.2 Position du problème

Les élastomères thermoplastiques peuvent être vus comme une avancée non négligeable dans le domaine des matériaux recyclables, puisqu'ils ont permis de mettre au point des matériaux qui pouvaient être remis en forme à volonté (Chapitre 2). Ces matériaux sont également potentiellement cicatrisables moyennant un cycle thermique approprié. Cependant du fait de la micro-séparation de phase toujours présente au dessus de T_g , la viscosité des fondus est très élevée, ce qui dans un processus industriel représente un coût énergétique non négligeable.

Avec le développement de stickers s'associant fortement par liaisons H, une nouvelle étape est franchie, permettant d'éviter les problèmes rhéologiques liés à la micro-séparation de phase et de bénéficier des avantages de la fluidité d'un système homopolymère classique (Chapitre 1). Cependant il est permis de se demander si l'on peut s'affranchir de l'aspect polymère et s'il n'est pas possible d'obtenir des élastomères à base de petites molécules s'associant par liaisons H. Outre le fait qu'il s'agisse d'une question fondamentale, ces élastomères pourraient avoir des propriétés d'écoulement avec une faible viscosité à haute température et de cicatrisation.

5.3 Choix du squelette et du sticker

5.3.1 Les dimères d'acides gras

Afin d'obtenir des élastomères, plusieurs critères doivent être remplis :

- le produit final ne doit pas cristalliser : il est donc préférable de partir de matières premières difficilement cristallisables.

- le squelette doit être flexible
- il faut des composés trifonctionnels, voire polyfonctionnels, pour créer les points de réticulation.

Une famille de produits chimiques possède ces caractéristiques, celle des dimères d'acides gras végétaux. Ceux-ci ont en sus l'avantage d'être obtenus à partir de ressources renouvelables. Ils sont issus de la réaction de Diels-Alder des acides gras végétaux (Figure 5.3)

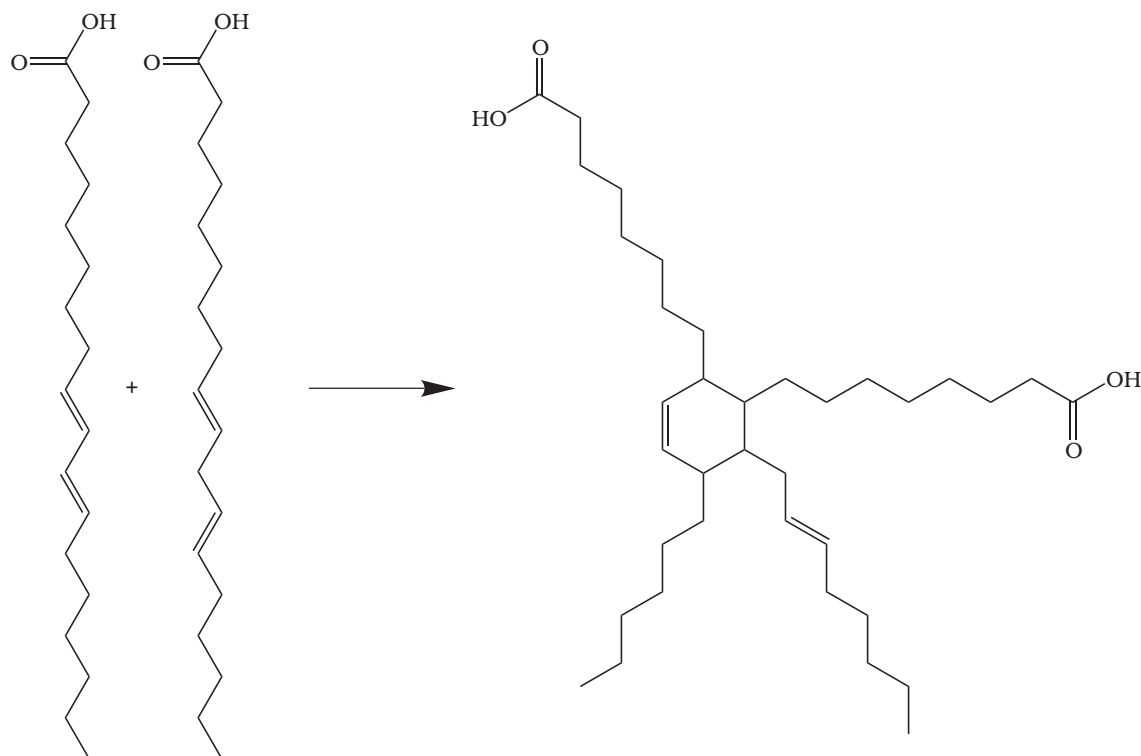


FIG. 5.3: Réaction de Diels-Alder d'acides gras végétaux donnant les dimères d'acides gras.

Ces dimères d'acides sont utilisés depuis longtemps dans le domaine des résines époxy-amines ainsi que dans le domaine des revêtements anti-corrosion. Le fait qu'ils soient difficilement cristallisables a plusieurs origines. La première est la structure complexe et la présence de doubles liaisons. Du fait de l'origine végétale, ils existent souvent forme de mélanges comportant plusieurs longueurs de chaînes grasses, ce qui confère du désordre et empêche la cristallisation. Pour ce qui est de la flexibilité, celle-ci est conférée par les deux chaînes alkyles en C_7 porteuses de fonctions acides.

Enfin, de par le mode de synthèse, la présence de trimères, voire polymères, dans les dimères d'acides est inévitable. Il peut même être contrôlé afin de moduler les propriétés, notamment le module élastique lié à la masse entre points de réticulation. Enfin, selon les origines végétales, le nombre de doubles liaisons, les longueurs de chaînes alkyle peuvent varier et également moduler les propriétés comme la T_g , le module,...

5.3.2 Le sticker amidoethylimidazolidone

Le groupement imidazolidone (Figure 5.4) est un groupe fonctionnel qui est utilisé dans de nombreux revêtements notamment dans des peintures aqueuses car il est promoteur d'adhésion dans des conditions humides. Les monomères utilisés dans ces peintures sont le méthacrylamide d'éthylimidazolidone (monomère A) et le méthacrylate d'éthylimidazolidone (monomère B) (Figure 5.4(b) et 5.4(c)).

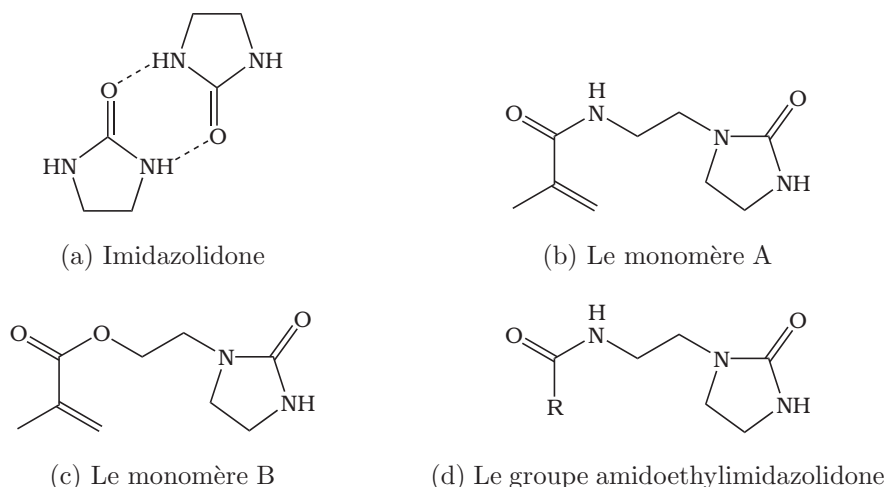


FIG. 5.4: Groupes fonctionnels à base d'imidazolidone.

En effet le cycle imidazolidone peut s'associer par deux liaisons H, ce qui est également le cas du monomère MEIO. Par contre dans le cas du monomère WAM 2, la fonction amide peut elle aussi s'associer par deux liaisons H. On peut donc s'attendre que le motif amidoethylimidazolidone (Figure 5.4(d)) s'associe par 4 liaisons H en parallèle. Dans ce cas, la constante d'association devrait être suffisamment grande pour assurer la formation de longues chaînes.

5.3.3 Rétrosynthèse et voies de synthèse possibles

L'hétérocycle imidazolidone peut être synthétisé de différentes façons :

- par condensation d'une éthylènediamine avec le carbonate d'éthyle,[68]
- avec l'urée,[69]
- par réaction catalytique avec le monoxyde ou le dioxyde de carbone,[70, 71]
- par déplacement d'oxygène sur une oxazoline.[72]

De toutes ces méthodes, la réaction avec l'urée semble le plus facilement industrialisable pour plusieurs raisons : le faible coût des réactifs, les rendements élevés, pas de catalyseur, réaction en masse. C'est donc cette voie de synthèse qui a été considérée pour procéder à l'analyse rétrosynthétique.

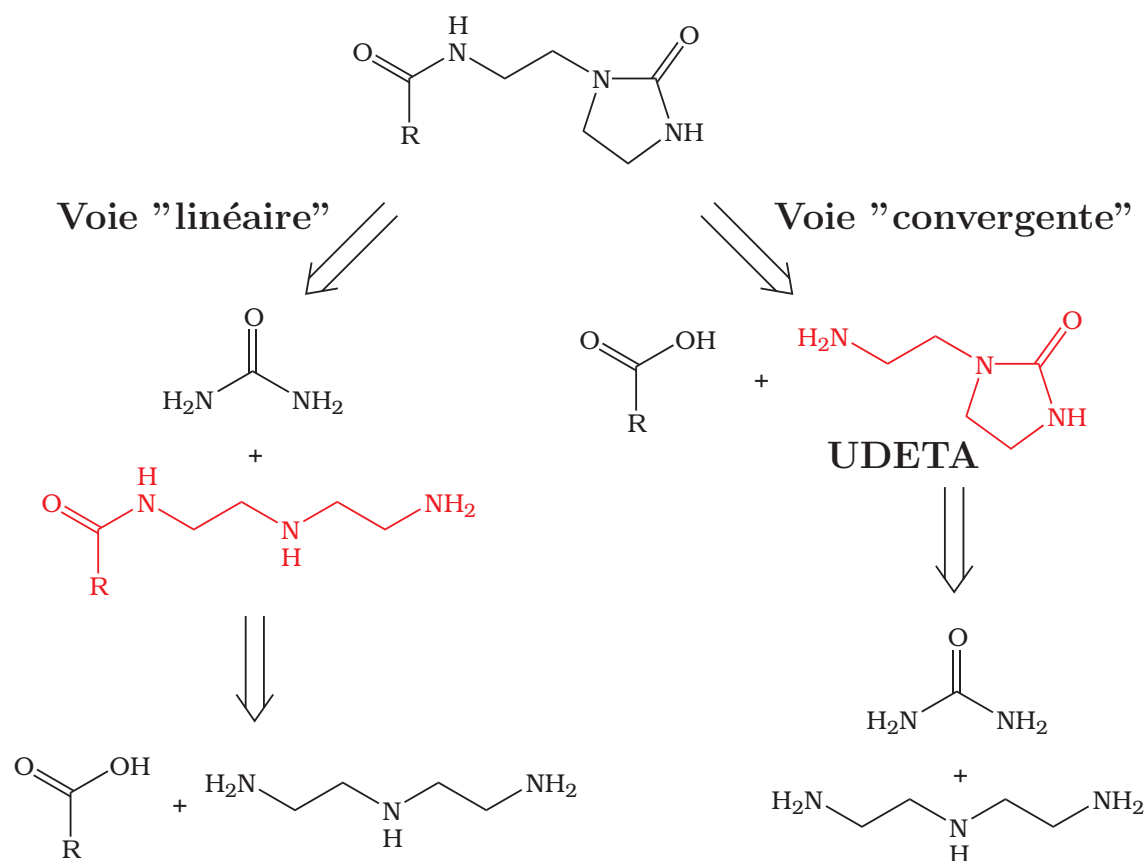


FIG. 5.5: Deux rétrosynthèses possibles du sticker amidoethylimidazolidone à partir d'une fonction acide. Les intermédiaires de synthèse sont indiqués en rouge.

Dans ces conditions, deux voies de synthèse sont envisageables (Figure 5.5) :

- formation d’une imidazolidone par greffage d’une urée sur une éthylène diamine (voie linéaire)
- greffage d’une amine portant déjà la fonction imidazolidone, **UDETA** (voie convergente).

La voie linéaire a l’avantage de pouvoir être une synthèse one-pot, mais est susceptible de donner des produits secondaires. En effet la réaction d’une molécule d’urée avec deux amines primaires conduit au couplage de deux molécules et donc à une polycondensation, ce qui n’est pas souhaitable. Cependant, les polyamidoamines avec une base dimère d’acide sont des produits couramment utilisés en tant que durcisseur pour les résines époxy-amines.

Dans la voie convergente, l’intermédiaire de synthèse UDETA est un solide cristallin. Il peut donc être purifié soit par distillation sous vide,[69] soit par recristallisation, avant d’être condensé avec un acide ou un de ses dérivés.

Au cours de cette thèse, les deux voies de synthèse ont été étudiées. Bien qu’étant censées donner *a priori* les mêmes produits, elles donnent naissance à deux familles de matériaux distincts. La voie convergente donne des polymères semi-cristallins (Chapitre 6 à 10) alors que la voie linéaire donne des élastomères ayant la propriété de s’auto-réparer (Chapitre 11 à 13).

Deuxième partie

Petites molécules à fonctions imidazolidones

Chapitre 6

Petites molécules réactives à fonction imidazolidone

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, un moyen simple d'introduction de la fonction imidazolidone pour obtenir des composés s'associant par liaisons H multiples est l'utilisation de la 1-(2-aminoethyl)-2-imidazolidinone, que nous appellerons par la suite **UDETA**. L'avantage de cette molécule est de posséder une fonction amine primaire réactive et qui peut permettre d'envisager une condensation sur de nombreux dérivés carbonylés. Cependant, dans certains domaines de la chimie, la présence d'une fonction amine n'est pas souhaitable dans la mesure où elle entraîne des dégradations comme dans le cas du PVC. Pour ceci et pour permettre la généralisation à d'autres types de fonctions, il est donc souhaitable de mettre au point d'autres dérivés réactifs portant le groupement amidoethylimidazolidone. Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse d'**UDETA** ainsi que celle de dérivés réactifs portant le groupement amidoethylimidazolidone.

6.1 Synthèse d'**UDETA**

La synthèse d'**UDETA** a déjà été décrite.[1] Le mode opératoire utilisé est très proche de celui décrit dans la littérature.

Dans un tricol de 500mL, muni d'un réfrigérant à eau et d'une agitation magnétique,

on introduit 154.5 g (1.5 mol) de diéthylènetriamine (DETA), 154.5 mL (8.58 mol) d'eau. Le mélange réactionnel est balayé par un courant d'azote. L'exothermie provoquée par le mélange eau-DETA permet de préchauffer le milieu réactionnel. On ajoute alors 45 g (0.75 mol) d'urée. On augmente la température jusqu'au reflux ($T \sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$). On mène la réaction pendant 10 heures. Après la réaction, en enlevant le réfrigérant, on laisse évaporer l'eau et la DETA au maximum. Sous un vide léger, 10 mmHg, on évapore, par distillation simple, la DETA résiduelle vers $T \sim 75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le mélange est alors distillé, par distillation fractionnée, sous un vide d'environ 0.08-0.09 mmHg. La première fraction n'est pas recueillie. Pour la seconde fraction, la température en tête de colonne est alors 105°C . On obtient un solide cristallin blanc, **UDETA**, de point de fusion $T_m = 41^{\circ}\text{C}$ et de masse moléculaire 129 g. Le rendement après distillation est $\eta = 75\text{ }\%$ par rapport à l'urée.

Le spectre de RMN du proton d'**UDETA** est présenté Figure 6.1.

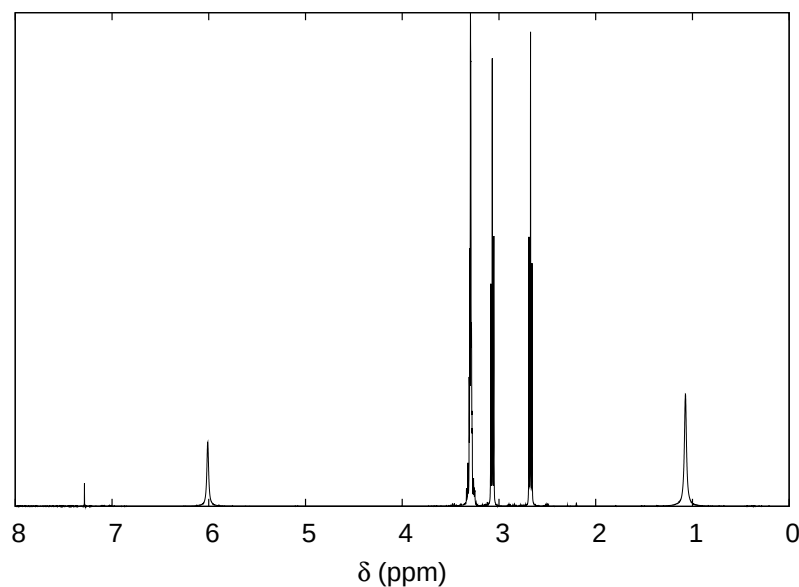


FIG. 6.1: Spectre RMN du proton d'**UDETA**.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.03$ (s, 2H, NH_2), 2.63 (t, 2H, $J = 6.2\text{ Hz}$, CH_2NH_2), 3.03 (t, 2H, $J = 6.2\text{ Hz}$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.25 (m, 4H, CH_2CH_2 imidazolidone), 5.97 (s, 1H, NH imidazolidone).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) : $\delta = 38.09$ (CH_2NH imidazolidone), 40.08 (CH_2NH_2),

45.49 ($\underline{\text{CH}_2\text{N}}$ imidazolidone), 46.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 163.5 ($\underline{\text{C}}(\text{O})$ imidazolidone).

L'attribution exacte des protons a été réalisée à l'aide de spectres de corrélation ^1H - ^1H (COSY) et ^1H - ^{13}C (HSQC). Le spectre infrarouge (IR) est lui présenté Figure 6.2.

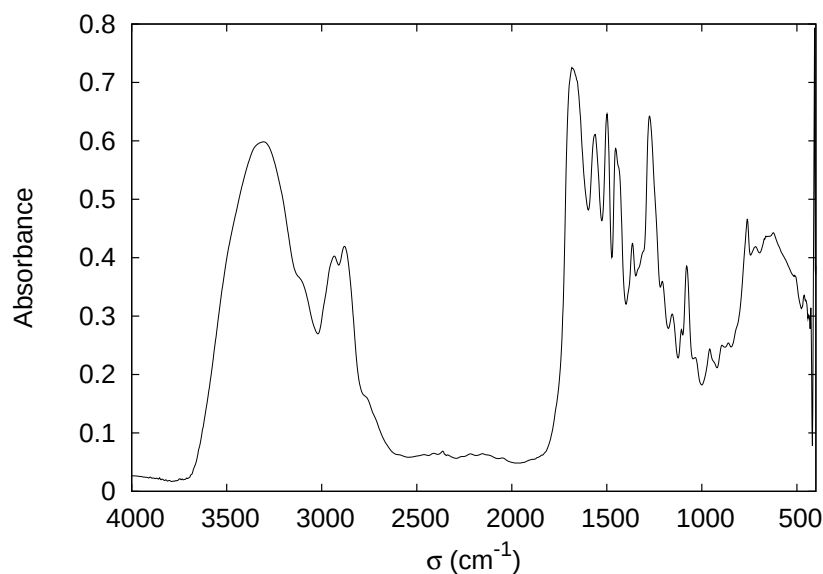


FIG. 6.2: Spectre IR d'UETA.

La bande caractéristique de l'imidazolidone est la vibration de valence $\delta_{\text{C=O}}$ qui est détectée vers 1680 cm^{-1} .

Le chromatogramme GC-MS sur colonne capillaire spectre GC-MS d'UETA réalisé en méthode JABIN¹, donne un temps de rétention d'UETA de 3.99 min. Les fragments les plus abondants lors du spectre de masse ont été identifiés et sont les suivants (Figure 6.3)

Ces fragments seront particulièrement utiles afin de déterminer si lors d'une réaction de greffage d'UETA sur une autre molécule, le greffage a effectivement lieu ou non. Les plus abondants sont les fragments $m/z = 56$, $m/z = 70$, $m/z = 87$, $m/z = 99$ et $m/z = 130$ et correspondent à des coupures en β et en γ du cycle

¹La méthode JABIN est une méthode qui applique une rampe de température lors de l'analyse GC-MS comme suit : isotherme à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 0.5 min, rampe de température de 80 à $280\text{ }^\circ\text{C}$ à $24\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, isotherme à $280\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 min.

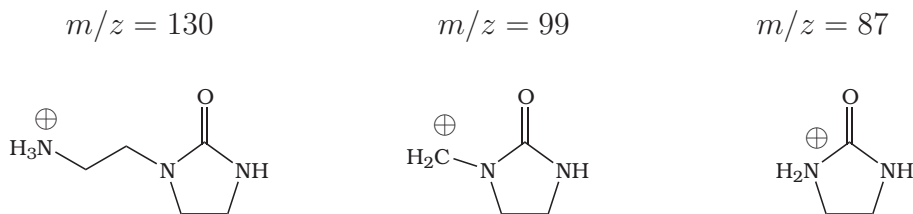


FIG. 6.3: Fragments caractéristiques d'**UDETA** obtenus lors d'un spectre de masse (IE, 70 eV).

imidazolidone (Figure 6.3).

Les impuretés formées au cours de la réaction sont présentées Figure 6.4. L'impureté 1 peut être isolée par précipitation en ajoutant du chloroforme dans le culot de distillation d'**UDETA**. L'impureté 2, quant à elle n'a pas pu être isolée, mais a été détectée par RMN.

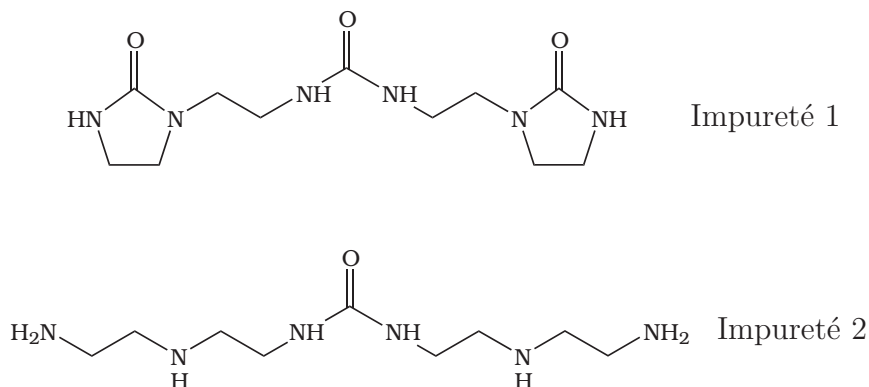
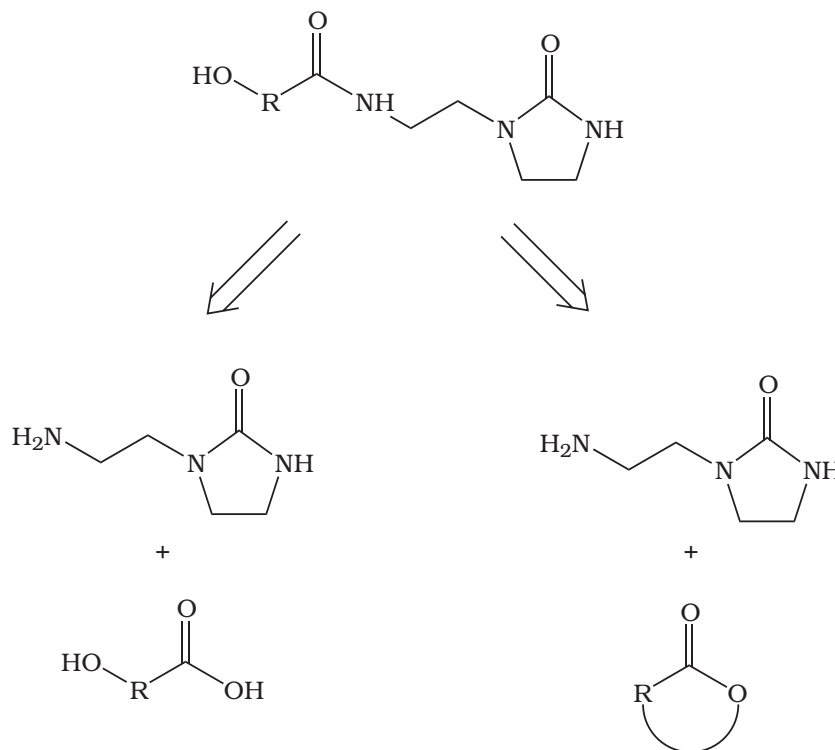


FIG. 6.4: Impuretés formées de la synthèse d'**UDETA**.

6.2 Synthèse de UDETA-OH

Dans cette section, nous aborderons la synthèse de composés comportant le groupe amidoéthylimidazolidone et un groupement réactif hydroxyle. Considérons un composé de la famille présentée Figure 6.5, dans lequel le OH est situé au bout d'un espaceur R.

FIG. 6.5: Analyse rétrosynthétique de **UDETA-OH**.

Deux voies de synthèse sont envisageables. La première serait la condensation d'UDETA avec un acide ω -hydroxycarboxylique de type HO-R-COOH, où R est une chaîne alkyle saturée. Cependant, ce type de composé est susceptible de polycondenser au cours de la synthèse, ce qui aurait pour effet d'abaisser le rendement et de donner un certain nombre de produits secondaires. La seconde consisterait en l'ouverture d'un cycle lactone. La fonction amine étant plus nucléophile que le fonction hydroxy formée lors de l'ouverture du cycle, la monocondensation est favorisée par rapport à la polycondensation. De plus du fait de l'absence de fonctions acides, on évite la formation de sels d'ammonium. La réaction peut avoir lieu à température ambiante.[2] C'est donc cette seconde voie qui a été choisie.

La lactone de départ est l' ϵ -caprolactone, qui a l'avantage d'être commercialement disponible et peu chère.

6.2.1 Synthèse en solution

Dans un tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant à eau, on introduit 100 mL de chloroforme, 5.70 g d' ϵ -caprolactone (50 mmol) et 6.45 g d'**UDETA** (50 mmol). On obtient alors un mélange biphasique. Le milieu réactionnel est chauffé jusqu'au reflux, chauffage au cours duquel le milieu devient homogène. La réaction a lieu au reflux du chloroforme pendant 1 nuit.

Lors de l'analyse GC-MS, on observe 3 pics à $t = 2.50$ min, $t = 4.50$ min et $t = 8.50$ min qui correspondent respectivement à l' ϵ -caprolactone, **UDETA** et d'un composé **3** qui pourrait être **UDETA-OH**. Les fragments les plus abondants de ce composé obtenus par spectroscopie de masse sont présentés Figure 6.6.

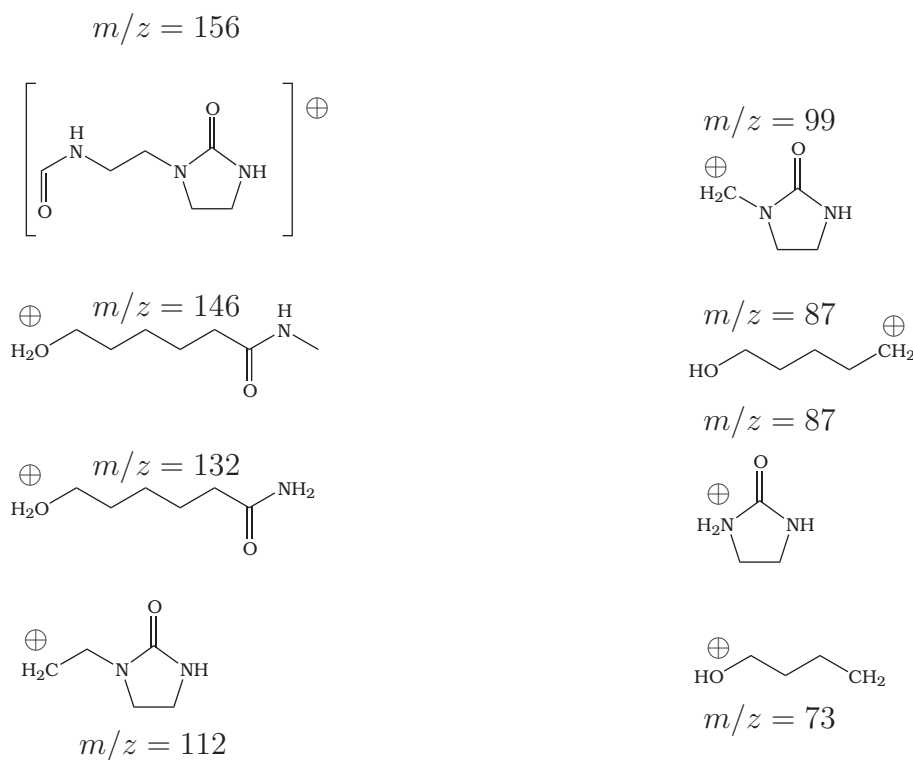


FIG. 6.6: Fragments caractéristiques de **UDETA-OH** obtenus lors d'un spectre de masse (IE, 70 eV).

On retrouve bien les fragments caractéristiques de l'imidazolidone à $m/z = 56$, $m/z = 70$, $m/z = 87$, $m/z = 99$. Le fragment à $m/z = 112$ pourrait correspondre à une scission en α de la fonction amide. Dans ce cas le fragment complémentaire

devrait avoir un m/z proche de 130-132, pic observé expérimentalement. Le pic à $m/z = 145 - 146$ correspondrait lui au pic complémentaire à la perte du fragment $m/z = 99$. Tout ceci confirme bien que **3** est le composé **UDETA-OH**. Cependant, le rendement GC est très $\eta \sim 1\%$. Ce faible rendement peut s'expliquer par une plus faible réactivité d'**UDETA** que la diaminopropane.[2]

6.2.2 Synthèse en masse

La synthèse en solution n'ayant pas donné de rendement satisfaisant, nous avons envisagé une synthèse en masse. Ceci permet de travailler à plus haute température et ainsi compenser la faible réactivité d'**UDETA**. Dans un tricol de 25 mL muni, on introduit 5.70 g d' ϵ -caprolactone (50 mmol) et 6.45 g d'**UDETA** (50 mmol). On obtient alors une suspension. Le milieu réactionnel est alors chauffé jusqu'à 150 °C pendant une nuit, sous balayage d'azote. Après, réaction on constate la présence d'un solide cristallin blanc sur les parois du réfrigérant, qui après analyse GC-MS se révèle être **UDETA**. L'analyse GC-MS confirme que la réaction est beaucoup plus avancée et qu'il n'y a plus d'**UDETA** dans le milieu réactionnel mais qu'il reste de l' ϵ -caprolactone. Le pic à $t = 8.50$ min est majoritaire et le rendement GC calculé par intégration des aires relatives est de $\eta_{GC-MS} \simeq 90\%$. Après refroidissement, le brut de réaction se présente sous la forme d'un solide blanc.

L'analyse RMN du brut de réaction confirme que **UDETA-OH** est bien le produit formé. La seule impureté détectable par RMN est l' ϵ -caprolactone. Le rendement calculé par intégration relative de pics de l' ϵ -caprolactone et d'**UDETA-OH**, $\eta_{RMN} \simeq 85\%$, confirme le rendement obtenu par GC-MS.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.33$ (m, 2H, OH-CH₂-CH₂CH₂), 1.54 (m, 2H, CH₂-CH₂-C(O)NH), 1.75 (m, 2H, OH-CH₂-CH₂), 2.19 (t, 2H, J = 6.2 Hz) CH₂-C(O)NH), 3.31-3.35 (m, 4H, NCH₂CH₂NH et OH-CH₂), 3.40 (m, 2H, NCH₂CH₂NH), 3.42 (m, 2H, NCH₂CH₂NH imidazolidone), 3.51 (m, 2H, NCH₂CH₂NH imidazolidone), 5.26 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.45 (s, 1H, NH amide).

Cette méthode de synthèse semble donc viable et permet d'atteindre des rendements élevés de l'ordre de 90 %. Ce rendement pourrait être amélioré en limi-

tant de l'évaporation d'**UDETA** au cours de la réaction. En effet, à cause de cette évaporation, le milieu réactionnel s'est retrouvé en défaut d'**UDETA** et donc dans l'impossibilité de réagir pour former **UDETA-OH**, expliquant ainsi la proportion non négligeable d' ϵ -caprolactone encore présente à la fin de la réaction.

6.3 Synthèse de **UDETA-COOH**

Un autre groupe réactif potentiellement intéressant est la fonction acide carboxylique pouvant réagir par condensation, ce qui nous amène à considérer les produits de type **UDETA-COOH** (Figure 6.6).

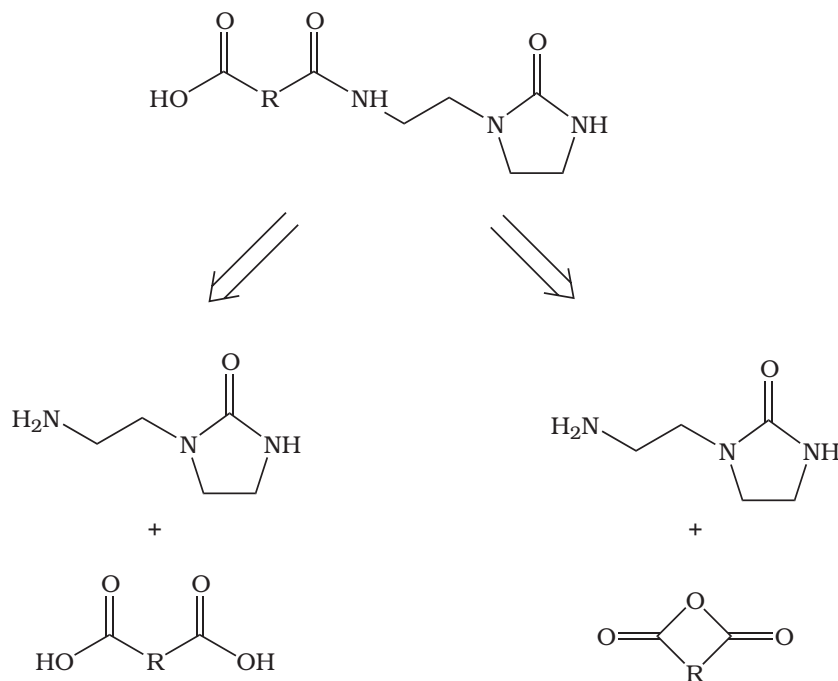


FIG. 6.7: Analyse rétrosynthétique de **UDETA-COOH**.

Ici encore deux voies de synthèse sont envisageables. La première serait la condensation d'**UDETA** avec un acide α, ω -dicarboxylique de type HOOC-R-COOH, où R est une chaîne alkyle saturée. Cependant, dans ce type de réaction, la formation du diamide, inévitable, abaisserait le rendement. Comme dans le cas de **UDETA-OH**, il faut donc s'orienter vers un dérivé d'acide cyclique, en l'occurrence un anhydride, moins favorable à la formation du diamide. Tout comme l' ϵ -caprolactone, le choix

de l'anhydride glutarique s'est imposé car il est commercialement disponible et peu cher.

Dans un tricol de 100 mL muni d'une ampoule de coulée isobare, sous un balayage d'argon, on introduit 15 mL de chloroforme, 5.79 g d'anhydride glutarique (51 mmol). Dans l'ampoule de coulée, on introduit 15 mL de chloroforme et 6.55 g d'UDETA (51 mmol). A température ambiante, la moitié de la solution d'UDETA est ajoutée goutte à goutte sur une durée de 2 heures. Un prélèvement est effectué, UDETA-COOH-2, et analysé par GC-MS.

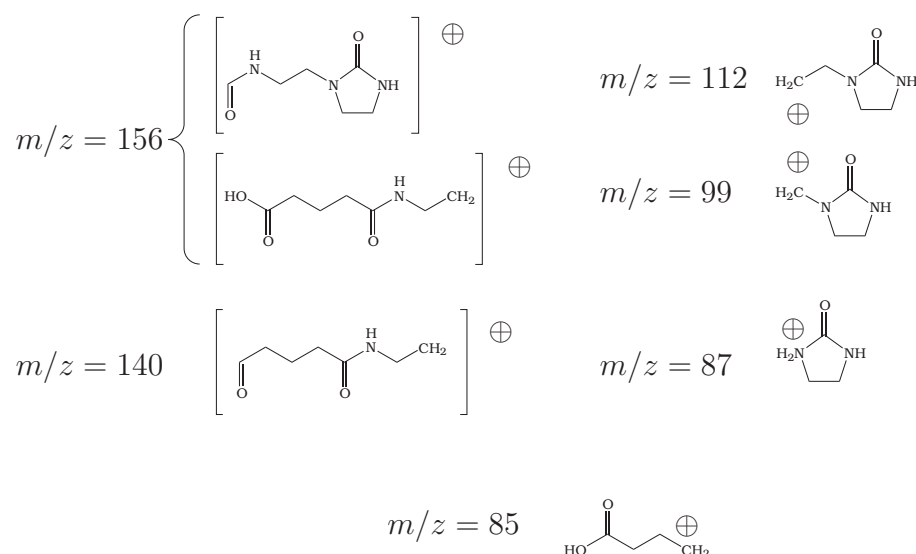


FIG. 6.8:]

Fragments caractéristiques de UDETA-COOH-2 obtenus lors d'un spectre de masse (IE, 70 eV)

Le chromatogramme montre la présence de deux espèces. La première, **1**, à 2.20 min qui est l'anhydride glutarique et la seconde, **2**, à 6.9 min. La masse molaire théorique de UDETA-COOH est de 243 g.mol⁻¹. Le spectre de masse de **2** présente un pic à $m/z = 225$ qui correspondrait à la perte d'une molécule d'eau dans UDETA-COOH. De plus la présence des fragments à $m/z = 99$ et $m/z = 112$ identique à ceux d'UDETA confirme la présence de groupement ethylimidazolidone. L'attribution des fragments peut alors être la suivante (Figure 6.8) et confirme que le produit formé est bien UDETA-COOH. A côté du pic à $m/z = 56$, on observe

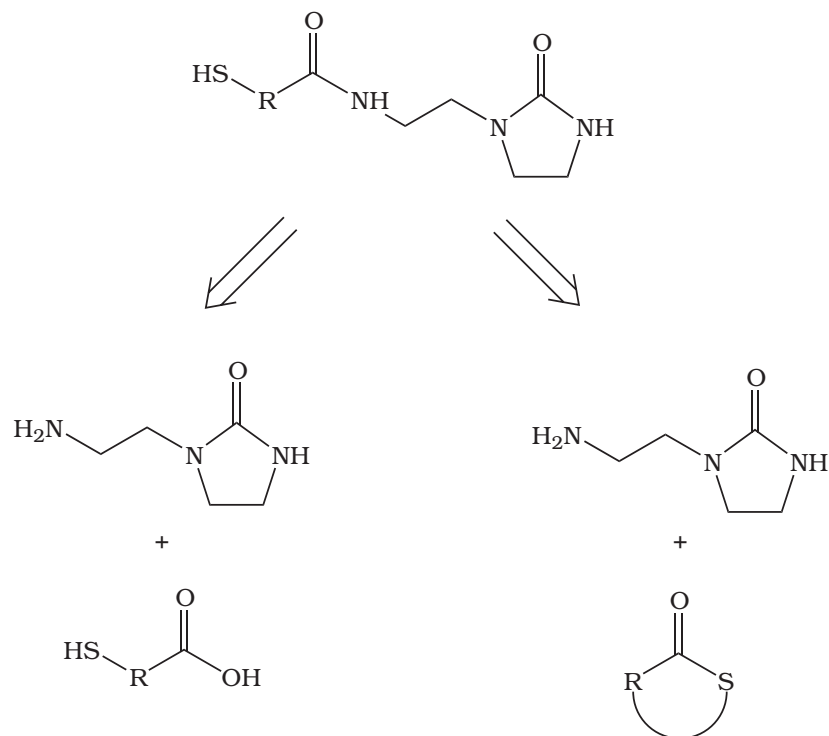
aussi un pic $m/z = 60$ qui est caractéristique du réarrangement de McLafferty des acides carboxyliques.

A température ambiante, la seconde moitié de la solution d'**UDETA** est ajoutée goutte à goutte sur une durée de 2 heures. Et la réaction est poursuivie pendant 4 heures à température ambiante. Le ballon est ensuite gardé au réfrigérateur pendant 48 heures au cours desquelles se forme un précipité (100 mg, $\eta = 8\%$). L'analyse GC-MS confirme que ce précipité est bien **UDETA-COOH** et que c'est le seul produit obtenu. Ce précipité est filtré sur verre fritté, rincé au chloroforme et séché sous vide. L'analyse RMN est la suivante et confirme qu'**UDETA-COOH** est obtenu pur.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.81$ (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.22 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{C(O)NH}$), 2.37 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz, HOOC-CH_2), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 5.52 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.47 (s, 1H, NH amide).

6.4 Synthèse de UDETA-SH

Le dernier groupement réactif envisagé est le groupement thiol car il permet à la fois de réaliser des substitutions nucléophiles et des additions, ce qui nous amène à considérer les produits de type **UDETA-SH** (Figure 6.9).

FIG. 6.9: Analyse rétrosynthétique de **UDETA-SH**.

Ici encore deux voies de synthèse sont envisageables. La première serait la condensation d'**UDETA** avec un ω -thio acide carboxylique de type HS-R-COOH, où R est une chaîne alkyle saturée. Cependant, ce type de composé est susceptible de polymériser au cours de la synthèse, ce qui aura pour effet d'abaisser le rendement et de donner un certain nombre de produits secondaires. Cette option a été explorée avec comme point de départ l'acide 11,mercapto-undécanoïque, qui bien que non produit industriellement est un des dérivés possibles de l'huile de ricin.

Dans un tricol de 10 mL, sous un balayage d'azote, on introduit 2.18g d'acide 11,mercapto-undécanoïque (10 mmol) et 1.29 g d'**UDETA**. Les thiols s'oxydant très facilement en milieu basique pour donner des sulfures et des disulfures, le milieu réactionnel est acidifié par 2 g d'acide orthophosphorique. De plus afin d'éviter d'autres sources d'oxydation, le milieu est dégazé pendant 15 min à 50°C. Enfin, la réaction est menée à 130 °C pendant 8 heures sous un fort courant d'azote.

L'analyse du milieu par RMN du proton et du carbone montre que **UDETA-SH** est le produit majoritaire avec un rendement RMN de l'ordre de $\eta_{RMN} \simeq 70\%$.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1\text{-}1.25$ (m, 14H, CH_2 chain), 1.45 (m, 5H, $\text{SH-CH}_2\text{-CH}$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(O)NH}$), 1.95 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz) $\text{CH}_2\text{-C(O)NH}$, 3.10 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.15-3.25 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ et $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.35 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 5.75 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.85 (s, 1H, NH amide).

Parmi les réactions secondaires possibles, on a envisagé la formation de thioesters par polymérisation du mercapto acide. La formation de thioesters est confirmée par la présence du pic à 178 ppm en RMN du carbone (Figure 6.10), caractéristique des C=O d'esters ou de thioesters et non d'amide ou d'imidazolidone.

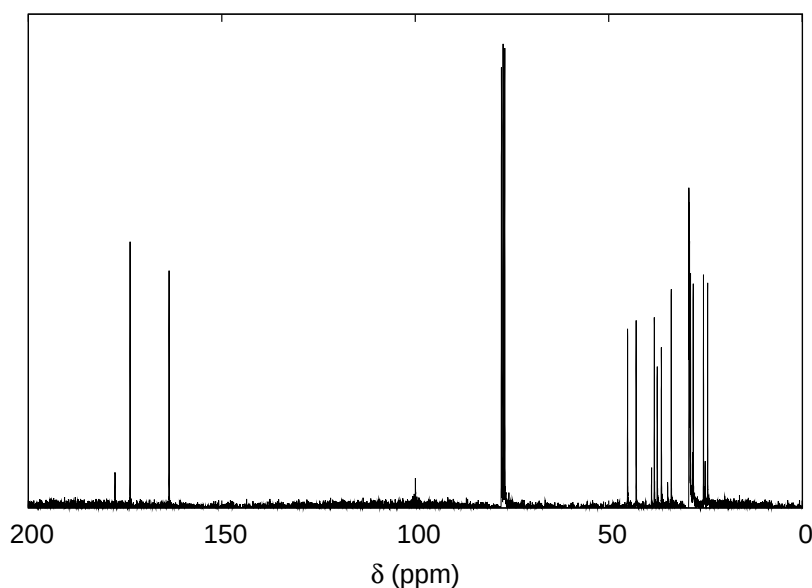


FIG. 6.10: Spectres ^{13}C de **UDETA-SH**

Cependant, malgré divers essais de purification, le produit **UDETA-SH** n'a pu être isolé. Afin d'augmenter le rendement et de limiter les réactions parasites de thioestérification, on pourrait envisager une voie de synthèse analogue à celle de **UDETA-OH** en prenant comme produit de départ une thiolactone.

Chapitre 7

Molécules monofonctionnelles à fonction imidazolidone

Dans le chapitre précédent nous avons mis au point divers composés réactifs permettant l'introduction du groupement amidoéthylimidazolidone sur des petites molécules ou bien sur des polymères. Dans ce chapitre, nous étudierons la synthèse de molécules non réactives monofonctionnelles comportant un groupement amidoéthylimidazolidone à partir d'**UDETA**. Celles-ci permettront d'étudier le comportement associatif du sticker amidoéthylimidazolidone, ainsi que la réactivité d'**UDETA**.

La voie d'obtention de groupements amidoéthylimidazolidone à partir d'**UDETA** est la condensation de cette dernière avec des dérivés d'acide carboxylique. Parmi ceux-ci les chlorures d'acyles et anhydrides sont bien évidemment les plus pratiques : la réaction avec une amine étant rapide et totale. Cependant, dans le cas de la fonctionnalisation d'acides gras végétaux, l'activation par un chlorure ou un anhydride représente un coût écologique et économique non négligeable. Dans ce cas, les esters ou les acides carboxyliques sont plus indiqués, mais nécessitent des températures de réactions élevées et des temps de réactions plus longs que nous nous sommes attachés à quantifier par une étude cinétique.

7.1 Synthèse à base de chlorures d'acyle

Ces synthèses ont permis l'obtention de produit dans des conditions douces, ceci afin d'éviter la formation de produits secondaires et d'obtenir des mono-cristaux permettant la détermination de la structure cristalline et d'étudier l'association des groupements amidoéthylimidazolidone dans le cristal.

Divers groupements en α du groupe amidoéthylimidazolidone ont été utilisés.

7.1.1 Synthèse de N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]aceta- mide, SU0

Dans cette partie, le chlorure utilisé est le chlorure d'éthanoyle. On procède de la manière suivante : 2.2 g de chlorure d'éthanoyle (27.5 mmol) sont dissous dans 10 mL de dichlorométhane (10 mL). Dans un ballon de 50 mL, muni d'un courant d'azote, 3.23 g d'**UDETA** (25 mmol) et 9.9 g de pyridine (125 mmol) sont dissous dans 10 mL de dichlorométhane puis refroidis à -10 °C dans un mélange eau/glace/sel. La solution de chlorure d'éthanoyle est ajoutée goutte à goutte pendant 30 min ; le mélange est gardé à -10 °C pendant encore 30 min. Ensuite, le milieu est réchauffé à température ambiante et la réaction est poursuivie pendant deux heures. On obtient une solution orange qui est concentrée à l'évaporateur rotatif. L'analyse GC-MS du milieu réactionnel indique la présence de **SU0** mais aussi celle de l'impureté [2-(3-ethanoyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-ethyl]-acetamide, composé de type *N*-acyl-urée formé par la double addition du chlorure d'éthanoyle sur **UDETA** (Figure 7.1).

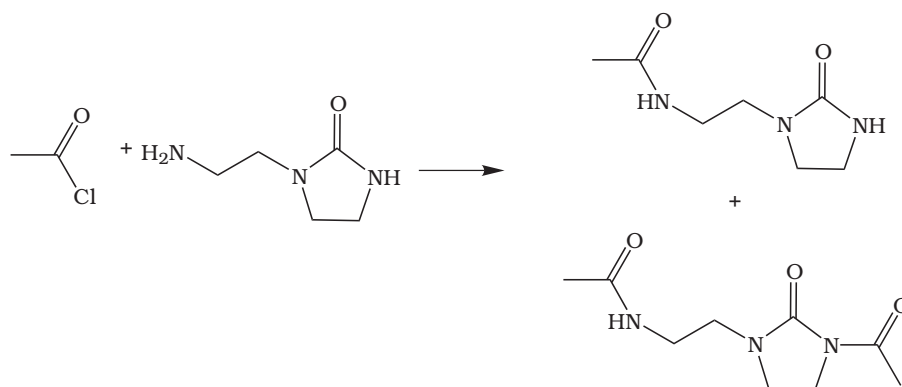


FIG. 7.1: Synthèse de **SU0** et la principale impureté *N*-acyl-urée, le [2-(3-ethanoyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-ethyl]-acetamide.

SU0 est ensuite purifié par chromatographie flash en utilisant une alumine basique comme phase stationnaire et un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95/5 v/v) comme éluant. Après évaporation de l'éluant à l'évaporateur rotatif, on obtient 3 g d'une poudre blanche ayant un point de fusion de 120 °C. Le rendement est de $\eta = 66\%$.

Les analyses spectroscopiques suivantes confirment que ce produit est bien **SU0**.

IR. $\nu = 3295, 3239, 3077, 2935, 2875, 1659, 1651, 1552, 1502, 1491$ (épaulement), 1452, 1438, 1365, 1299, 1288, 1266, 1204, 1151, 1109, 1083 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.04$ (s, 3H, $\text{J}=6.9$ Hz, $\underline{\text{CH}}_3$), 3.31 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 22.13$ ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 37.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 42.76 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 45.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.22 ($\underline{\text{C}}(\text{O})$ imidazolidone), 173.50 ($\underline{\text{C}}(\text{O})$ amide).

Le composé peut être encore purifié par recristallisation dans le toluène. C'est cette méthode qui a permis d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour permettre la détermination de la structure cristalline par rayons X. Celle-ci sera étudiée plus en détail au chapitre suivant (Article 1).

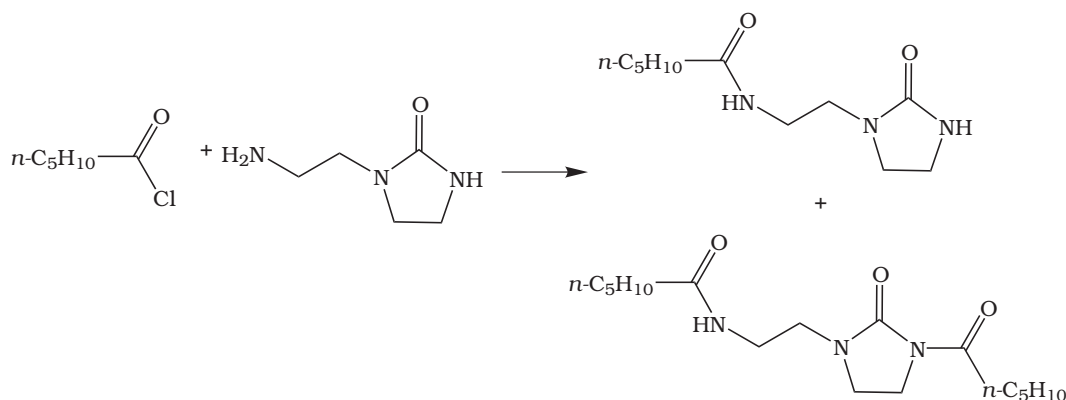


FIG. 7.2: Synthèse de **SU1** et la principale impureté formée, [2-(3-hexanoyl-2-oxo-imidazolidin-1-yl)-ethyl]-acetamide.

7.1.2 Synthèse de N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]hexanamide, **SU1**

Dans cette partie, le chlorure utilisé est le chlorure d'hexanoyle. La synthèse est réalisée dans des conditions similaires à celles de **SU0**. Dans un paragraphe suivant, nous décrirons pour ce produit une méthode de synthèse en masse. Cependant afin de limiter la proportion d'impureté *N*-acyl-urée, 1.5 équivalent d'**UDETA** a été utilisé. On procède comme suit. Dans un ballon de 10 mL, muni d'une ampoule d'addition et d'un courant d'azote, on introduit 718 mg d'**UDETA** (25 mmol), 1.78 g de pyridine (22.5 mmol) et 1 mL de dichlorométhane. Dans l'ampoule d'addition, on introduit une solution de 515 mg de chlorure d'éthanoyle (3.8 mmol) dans 1 mL de dichlorométhane. Le tout est refroidi à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ par un mélange eau/glace/sel. La solution de chlorure d'éthanoyle est ajoutée goutte à goutte pendant 30 min. Le mélange est gardé à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min supplémentaires. Ensuite, le milieu est réchauffé à température ambiante, on poursuit la réaction pendant encore deux heures; on obtient une solution orange. L'analyse GC-MS du milieu réactionnel indique la présence de **SU1** et de l'impureté *N*-acyl-urée dans des proportions 80/20 (Figure 7.2).

La purification a lieu de la manière suivante. A la solution orange on rajoute 10 mL de dichlorométhane et 10 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite

avec une solution aqueuse HCl 1M ($2 \times 20\text{mL}$). La phase organique qui contient majoritairement l'impureté *N*-acyl-urée est éliminée. Le pH de la phase aqueuse est ensuite ajusté à 7 par ajout de K_2CO_3 et extraite au dichlorométhane ($2 \times 40\text{mL}$). Les phases organiques combinées sont ensuite séchées sur Na_2SO_4 et concentrées sous vide. La pyridine est éliminée par distillation azéotropique avec le toluène (5 mL). Le produit est recristallisé dans le toluène (5 mL) pour donner 94.3 mg ($\eta = 11\%$) de cristaux blancs de **SU1**, ayant un point de fusion de 112°C . Pour ce composé, les tentatives d'obtention de monocristaux n'ont pas abouti.

IR. $\nu = 3275, 3097, 2957, 2928, 2870, 1681, 1660$ (shoulder), 1550, 1501, 1455, 1440 (shoulder), 1375, 1315, 1283, 1262, 1201, 1157, 1117, 1085, 1060, 1027, 931, 722 cm^{-1} .

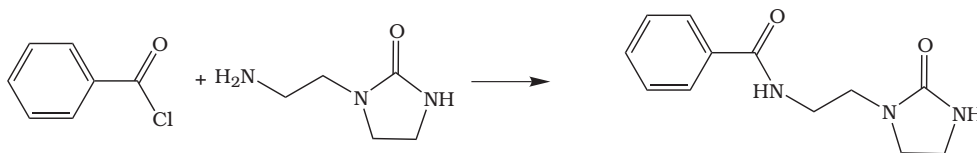
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.87$ (t, 3H, $J = 6.9\text{ Hz}$, CH_2CH_3), 1.29 (m, 4H, $J = 6.2\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (q, 2H, $J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.14 (t, 2H, $J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.31 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 13.73$ (CH_3), 22.16 (CH_2CH_3), 25.11 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 31.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.50 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 37.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 42.76 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 45.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.22 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone), 173.50 ($\text{C}(\text{O})$ amide).

Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (251.33) : C 62.13, H 8.42, N 16.72, O 12.73. Found C : 61.92, H 8.59, N 16.59, O 12.90.

7.1.3 Synthèse de N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]benzamide, **SUAr**

Le dernier composé synthétisé à partir de chlorure d'acyle, **SUAr** (Figure 7.3), a pour précurseur le chlorure de benzoyle. L'avantage de ce chlorure est que sa réactivité est moindre de par la conjugaison avec le cycle aromatique. On s'attend donc à ce que la formation d'impureté de type *N*-acyl-urée soit défavorisée.

FIG. 7.3: Synthèse de **SUAr**.

On procède de la manière suivante. Dans un ballon de 10 mL, muni d'une ampoule d'addition et d'un courant d'azote, on introduit 668.3 mg d'**UDETA** (5.3 mmol, 1.5 équivalent), 1 mL de dichlorométhane et 2.55 mL de pyridine. Dans l'ampoule d'addition, on introduit une solution de 500 mg de chlorure de benzoyle (3.6 mmol, 1 équivalent) dans 1 mL de dichlorométhane. Le milieu est refroidi à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ par un mélange eau/glacé/sel et on ajoute goutte à goutte la solution de chlorure de benzoyle. Ensuite, le milieu est réchauffé à température ambiante et on poursuit la réaction pendant encore deux heures. On ajoute 10 mL de dichlorométhane et 10 mL d'eau distillée. La phase organique est lavée à l'eau ($2 \times 20\text{ mL}$), séchée sur Na_2SO_4 et concentrée sous vide. Le produit est recristallisé dans l'heptane pour donner 243 mg ($\eta = 29\%$) de cristaux rose pâle de **SUAr**, ayant un point de fusion de 130°C .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 3.31$ (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide), 7-7.5 (m, 5H, CH aromatique)

7.2 Synthèse à base d'esters méthyliques

Comme mentionné plus haut, la réaction des amines primaires avec les chlorures d'acides est très rapide, ce qui rend difficile une étude de réactivité comparée entre différentes amines primaires. Avec l'anhydride, la réaction est également rapide quelle que soit l'amine. Restent donc les esters et les acides. L'avantage des esters est qu'ils ne forment pas de sels d'ammoniums avec les amines, comme avec les acides carboxyliques. Ces sels d'ammonium sont en général des solides pâteux fondant à relativement haute température. Ceci n'est pas sans poser des problèmes

pour les mesures d'avancement au début de la réaction, étant donné que le milieu est fortement inhomogène.

En outre, dans le domaine des corps gras auquel nous nous intéresserons dans les chapitres suivants, on sait qu'il est possible d'obtenir facilement des esters méthyliques par transestérification des triglycérides. Les esters se sont donc imposés et notamment les esters méthyliques, car ce sont les plus largement disponibles. De plus le méthanol formé lors de la condensation a un bas point d'ébullition, ce qui permet une élimination facile et donc le déplacement de l'équilibre vers la droite (Figure 7.4).

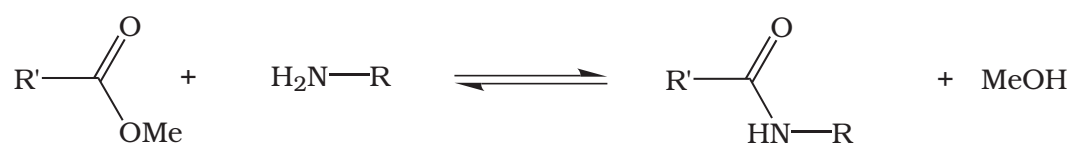


FIG. 7.4: Amidification à partir d'un ester méthylique.

L'ester méthylique de départ est l'hexanoate de méthyle afin d'obtenir **SU1** lors de la condensation. L'amine primaire qui nous servira de référence sera l'hexylamine. La réaction entre une amine primaire et un ester a lieu à des températures voisines de 130-140°C. A cause de cette température élevée et de la mauvaise solubilité d'**UDETA**, le solvant choisi est la N-méthylpyrrolidone (NMP).

La cinétique est suivie par spectroscopie proche infrarouge (NIR, $4000\text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 15000\text{ cm}^{-1}$), grâce à une sonde à immersion en quartz relié au spectromètre par un système de fibres optiques. Dans le domaine NIR, on observe les harmoniques des vibrations fondamentales observées dans le domaine MIR [$400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$]. L'anharmonicité est d'autant plus importante que la différence de masse entre les deux atomes d'une liaison est forte. Les liaisons C-H, O-H et N-H sont donc fortement anharmoniques et donnent lieu à des signaux détectables dans le domaine NIR. De plus, lors de la condensation d'une amine primaire avec un ester méthylique le groupement NH_2 devient un groupement NH , ce qui a pour effet de modifier la fréquence de résonance du fondamental du lien N-H et donc de l'harmonique. Ainsi, alors que le premier harmonique se situe à 6550 cm^{-1} pour l'hexylamine, on l'observe vers 6700

cm^{-1} pour l'amide correspondant (Figure 7.5). Les deux pics sont donc suffisamment bien séparés pour qu'on puisse calculer leurs intégrales respectives, proportionnelles à la concentration en espèces NH_2 et NH .

Le protocole opératoire est le suivant. Dans un ballon tricol de 100 mL équipé d'un balayage d'azote et d'une sonde NIR, on introduit 19.8 g de NMP (0.2 mol). Le solvant est chauffé à 140 °C et dégazé pendant 15 min. Ensuite, on introduit 0.1 mole d'amine, puis 0.1 mole d'ester (Table 7.1).

Amine	m_{amine} (g)	n_{amine} (mol)	m_{ester} (g)	n_{ester} (mol)
Hexylamine	10.160	0.1	13.040	0.1
UDETA	12.937	0.1	13.035	0.1

TAB. 7.1: Choix des amines utilisées pour la cinétique.

La réaction est poursuivie jusqu'à ce que le pic à 6550 cm^{-1} n'évolue plus (Figure 7.5).

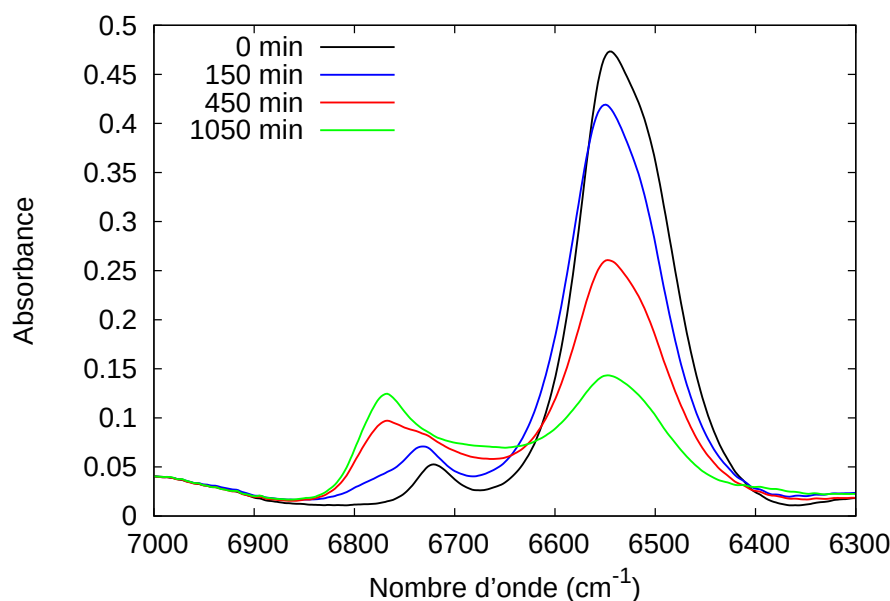


FIG. 7.5: Evolution des bandes à 6550 et 6700 cm^{-1} en fonction du temps de réaction entre l'hexylamine et l'hexanoate de méthyle.

Faisons l'hypothèse que la réaction de formation de l'amide, noté Ad, est d'ordre

1 par rapport à l'esther, noté E, et d'ordre 1 par rapport à l'amine, notée Am. La vitesse de disparition de l'esther E s'écrit alors :

$$\frac{d[E]}{dt} = k[E][Am]$$

Comme le système est dans des condition stoïchiométriques, l'équation se simplifie en :

$$\frac{d[E]}{dt} = k[E]^2$$

. En intégrant cette équation différentielle, on obtient la relation suivante :

$$\frac{1}{[E]} = \frac{1}{[E]_0} + k \cdot t$$

Donc en traçant $\frac{1}{[E]}$ en fonction du temps, l'on est censé obtenir une droite, dont la pente est la constante de vitesse. Les courbes obtenues pour la réaction de l'hexylamine et d'**UDETA** sont présentées Figure 7.6.

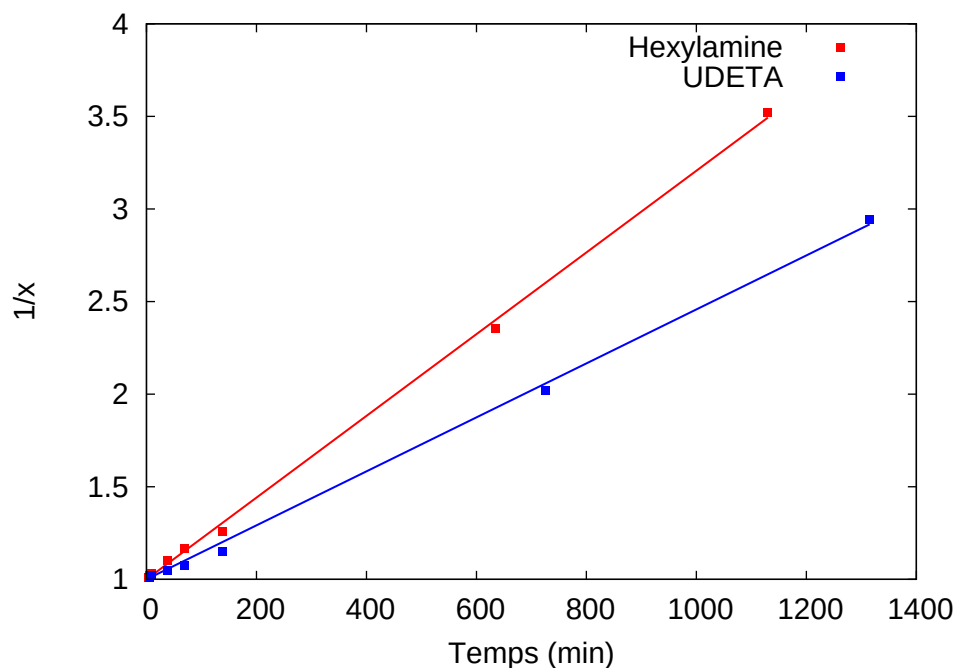


FIG. 7.6: Etude cinétique des réactions d'amidification de **UDETA** et de l'hexylamine avec l'hexanoate de méthyle. $1/x$, où x est la conversion, est tracé en fonction du temps de réaction.

D'après ce graphique, il est évident que les réactions sont d'ordre 2. De plus, on peut conclure que **UDETA** est moins réactive que l'hexylamine. En effet, les constantes de vitesse sont les suivantes :

- pour l'hexylamine $k_h = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- pour **UDETA** $k_u = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence de réactivité. La première est que le cycle imidazolidone encombre plus la fonction amine que la chaîne alkyle en C₆. La seconde est que la fonction amine d'**UDETA** peut faire des liaisons H intramoléculaires, la rendant moins disponible pour une attaque nucléophile. Comme la nucléophilie d'une amine se reflète par sa basicité en milieu aqueux, nous avons mesuré ce paramètre. Les valeurs de pKa dans l'eau de l'hexylamine et d'**UDETA**, déterminées par dosage d'une solution 1 M d'amine par une solution 1 M d'acide chlorhydrique, sont de 10.8 pour l'hexylamine et de seulement 9.4 pour **UDETA**. Assez probablement, la diminution de la basicité de l'amine et l'encombrement stérique pourraient être liées l'une à l'autre du fait de la formation de liaisons H intramoléculaires. Enfin, il est à noter que les deux explications avancées ne s'excluent pas mutuellement.

Chapitre 8

Amidoethylimidazolidone as a new tool to obtain supramolecular materials

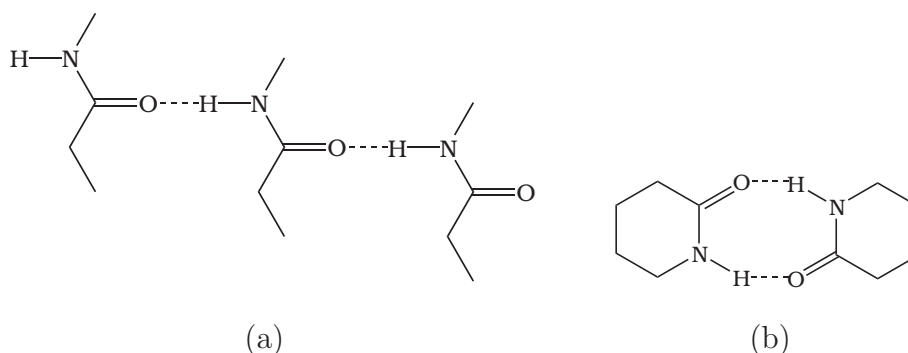
Abstract

In the last decade, supramolecular polymers became an important class of materials,[1-5] where reversible intermolecular interactions enable tailoring of the polymer properties. Hydrogen bonds have been widely used because of two main advantages. The first one is the directionality of the bonds which prevents from aggregation, through a recognition process. The second is the ability to tune the binding constant over a very wide range from 1 M^{-1} to $10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. These materials offer an opportunity to resolve the compromise between good mechanical properties, requiring high molecular weights, and a low melt viscosity.

Article

In the early work of Stadler et *al.*, phenylurazole derivatives were used, able to form twin hydrogen bonds between C=O and N-H groups.[2] Further on, Lehn et *al.* developed heterocomplementary analogs of DNA bases able to form three H-bonds in parallel.[3] More recently, the groups of Meijer and Bouteiller showed that very high association constants can be obtained with four H-bonds in parallel.[4] However, too high a binding constant is not necessarily desirable. In order to obtain well behaved reversible networks with a solid to liquid transition in a narrow temperature

range, Sivakova et *al.* used the combination of weak hydrogen bonding and phase segregation.[5] In this system, the stickers first associate by twin H-bonds in the form of planar units which are then able to stack in a second organization level. In this work, a novel sticker incorporating amide and imidazolidone groups is described. The attention is focused on the self-assembly behavior through hydrogen bonds and other nonpermanent interactions. The H-bonding ability of the amide group is the foundation of protein self-assembly. In the equilibrium conformation, The C=O and N-H groups of amide point in opposite directions. As a result, head to tail swarms are promoted whenever H-bonds are formed. This situation (Scheme 8.1(a)) is observed in both the primary structures of proteins. In lactams, the C=O and N-H groups are blocked in the *cis* conformation, more favorable to self-complementary twin H-bonded dimers (Scheme 8.1(b)).



Scheme 8.1: Self association of different amide types : (a) head to tail swarms in amide derivatives (b) twin antiparallel H-bond in lactams.

As in phenylurazole and lactams, the C=O and N-H groups of imidazolidone are in the *cis* conformation. As this heterocycle is easy to synthesize in bulk from widely available reactants, it may be regarded as a good candidate for use in supramolecular chemistry. The solution behavior of 2-methyl-imidazolidone in CCl₄ has been investigated by Gentric et *al.*[6] The compound self-associates, even at low concentrations. From the value of the association constant $K \approx 200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, the formation of twin H-bonds dimers as in lactams was concluded. The crystal structure of several imidazolidone derivatives are known,[7-9] in which H-bonds are always detected with H-bond lengths ranging from 1.97 to 2.24 Å. In some cases,[7]

the formation of head to tail swarms is observed, as in amides (Figure 8.1(b)), twin antiparallel H-bond dimers have been observed as well in some other cases[8] (Figure 8.1(a)).

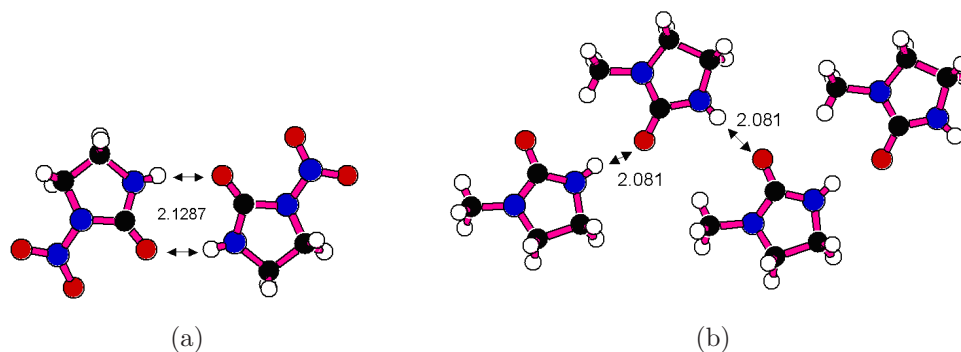
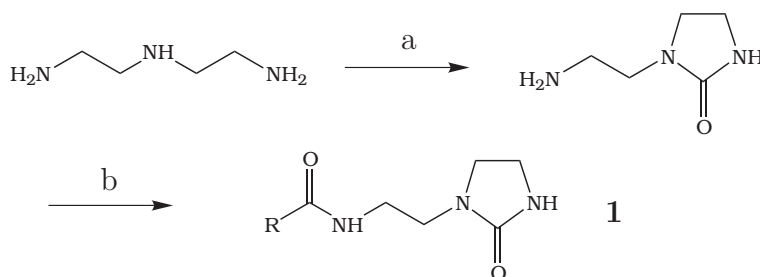


FIG. 8.1: Solid state organization of imidazolidone derivatives linked to each other by hydrogen bonds (a) head to tail swarms in anhydrous 1-methylimidazolidin-2-one,[7a] (b) twin antiparallel H-bond dimers in 1-nitroimidazolidin-2-one.[8b]

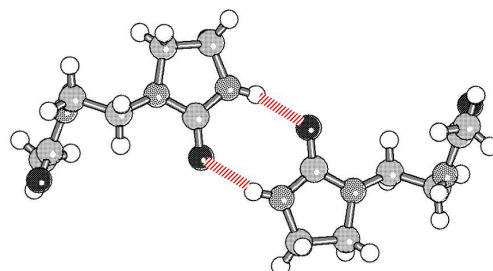
In order to introduce the imidazolidone ring into various systems, a primary amine derivative is first synthesized, by condensation of diethylene triamine with urea.[10] The amine derivative is then able to react with carboxylic acid derivatives giving rise to amidoethyl-imidazolidones (Scheme 8.2).



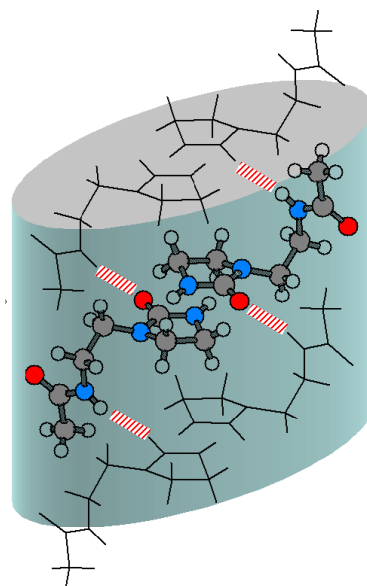
Scheme 8.2: The route to amidoethyl imidazolidone stickers. (a) urea, (b) carboxylic acid derivative (compound **1** : R = CH₃).

To better understand the associative properties of compounds incorporating both amide and imidazolidone subgroups, compound **1** (Scheme 8.2) has been investigated by X-ray in the form of single crystals. The structure of **1** belongs to the P2_{1/c} spacegroup. A closer view to the packing permits to recognize three levels of organization. First of all, individual molecules are connected to each other by pairs through

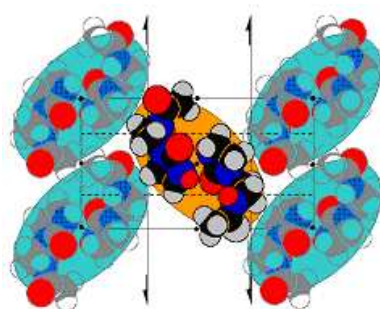
two antiparallel H-bonds between the imidazolidone C=O and the N-H groups, with a O $\cdots$ H distance of 2.17 Å (Figure 8.2(a)).



(a)



(b)



(c)

FIG. 8.2: Three levels of organization of amidoethylimidazolidone sticker : (a) dimers linked by twin H-bonds between imidazolidones, (b) stacking of coplanar dimers consolidated by additional H-bonds, (c) *pgg* packing of ellipsoidal shapes.

Despite **1** is non chiral, both molecules in the dimer are in a chiral conformation, further on referred as (*R*) and (*S*) conformations. Both are related to each other by a center of symmetry. All atoms of the associated imidazolidone rings are almost coplanar with out-of-plane distances not larger than 0.2 Å.

The dimers are stacked with an interplanar distance of 3.78 Å. Within the stacks, consecutive (*R*) molecules are linked by an additional H-bond between amide N-H and imidazolidone C=O. The same is true for the (*S*) molecules (Figure 8.2(b)). Thus at this second level, the packing is again determined by H-bond and close contacts between cycles planes. The stacks thereby formed have an ellipsoidal cross-section. In the (*O*, *b*, *c_p*) plane, perpendicular to the *a*-axis, the ellipsoidal objects arrange following the *pgg* ²D spacegroup (Figure 8.2(c)). This arrangement is the closest packing of ellipsoidal shapes.[11] Thus the arrangement of stacks at this level is dominated by close packing requirements. Cell contours and symmetry elements are represented in Figure 8.2(c). In the diffraction figure, some intense reflections can be recognized : (*i*) 002, 011 and 012 at 8.78, 8.45 and 4.49 Å, which are characteristic of *pgg* arrangement, (*ii*) 102, 10 $\bar{4}$ and 004 at 4.04, 4.02 and 4.39 Å corresponding of the closest neighbors reflections in the (*O*, *a*, *c*) plane.

Association behaviour in the bulk state, which is a relevant parameter for the properties of the material, was studied by IR in the C=O stretching band range. Above the melting temperature, the imidazolidinone pattern is the result of the equilibrium between the H-bonded state and the free state species. A similar pattern is expected in the absorption region of the amide group. Hence the whole carbonyl region (1800-1550 cm⁻¹) was fitted by a sum of gaussian signals. For both free states, the wavenumbers were supposed independent of the temperature. To take into account that an equilibrium between several H-bonded states may vary as a function of the temperature, each H-bonded peaks was fitted by a single gaussian signal whose maximum and width were not fixed but determined as a result of the fit.

The results of the fits are presented in Table 8.1. The bands arising at $\bar{\nu}_3 = 1674$ and $\bar{\nu}_4 = 1715\text{cm}^{-1}$ correspond to the vibrations of free amide and imidazolidone

respectively.[12] The bands at lower wavenumbers $\bar{\nu}_1 = 1651 - 1657 \text{ cm}^{-1}$ and $\bar{\nu}_2 = 1696 - 1704 \text{ cm}^{-1}$ respectively correspond to the H-bonded species of amide and imidazolidone. As the temperature increases from 100 to 200°C, the maxima in these regions are shifted towards higher wavenumbers, suggesting a gradual increase of the mean O...H distances in the H-bonded species. Assuming that the extinction coefficients are the same for free and H-bonded amide (resp. imidazolidone), the areas determined from the fits have been used to determine the proportions of free and associated stickers as a function of the temperature (Table 8.1).

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	$p_A \text{ (\%)}$	$p_I \text{ (\%)}$	K_A	K_I
100	0.65	0.89	5.3	70
120	0.62	0.87	4.2	55
150	0.57	0.85	3	40
200	0.55	0.80	2.7	20

TAB. 8.1: Proportions of the H-bonded and the free species as a function of the temperature T in **1** determined by fitting the IR carbonyl resonance in the 1600-1800 cm^{-1} range and subsequent dimerizations constants K_A and K_I .

Thus at each temperature, the fraction of associated stickers, p , was estimated for both vibration as :

$$p_A = \frac{A(1651)}{A(1651) + A(1674)} \quad (8.1)$$

$$p_I = \frac{A(1696)}{A(1696) + A(1715)} \quad (8.2)$$

where $A(X)$ is the area of the signal at $X \text{ cm}^{-1}$. For the imidazolidone, p_I ranges from 0.89 at 100°C to 0.80 at 200°C. The fraction of closed amide stickers, p_A is not as large as the one of imidazolidone (from 0.65 at 100°C to 0.55 at 200°C). The association constants of the H-bond equilibriums relative to amide and imidazolidone functions may be written as :

$$A + A \rightleftharpoons A|||A \quad K_A = \frac{p_A}{(1 - p_A)^2} \quad (8.3)$$

$$I + I \rightleftharpoons I|||I \quad K_I = \frac{p_I}{(1 - p_I)^2} \quad (8.4)$$

These constants are expected to vary with temperature following :

$$K = K^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (8.5)$$

According to expressions 8.3 and 8.4, K_I varies from 70 at 100°C to 20 at 200°C, whereas K_A ranges from 5.3 to 2.7. Extrapolation of $\ln(K_I)$ and $\ln(K_A)$ plots affords the values of $K_I \approx 210$ and $K_A \approx 10$ at room temperature. The former value is in good agreement with those determined from CCl_4 solutions of other imidazolidone compounds.[6] The latter may correspond to a single H-bond as observed in the crystalline structure of **1**. The association energies may be calculated from the slope of the $\ln K_I$ and $\ln K_A$ plots according to expression (8.5). The following values were found :

- $\Delta H_A = -9.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the amide.
- $\Delta H_I = -14.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the imidazolidone.

Thus in compound **1**, the combination of H-bonds and van der Waals interactions results in strongly associated structures. The question arises how such interactions can be profitably used in the design of novel supramolecular materials. Following the synthetic pathway of Scheme 8.2, a variety of materials may be prepared from carboxylic acid derivatives. Thus reacting 1-(2-aminoethyl)-2-imidazolidone with a dicarboxylic acid enables the preparation of compounds with two stickers per molecule. In turn, such bifunctional units may associate by H-bonds, giving rise to supramolecular polymer chains. The rheological behavior of such a compound, based on a fatty dimer/timer acid mixture is illustrated in Figure 8.3.

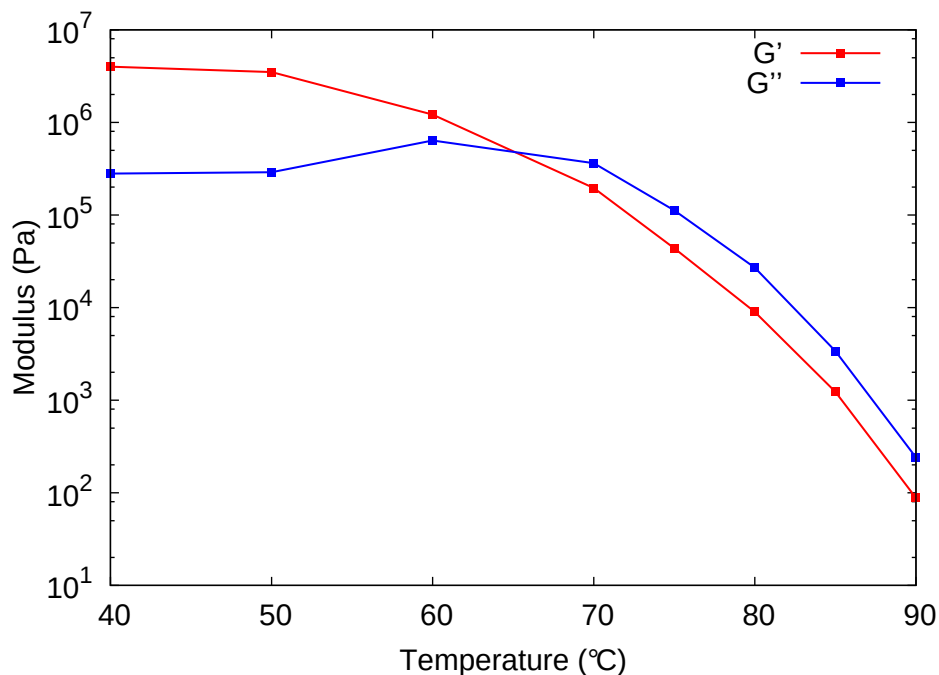


FIG. 8.3: Temperature variation of the storage (●) and loss (○) moduli of a prototype supramolecular material based on amidoethyl imidazolidone stickers (20 mm parallel plate geometry, frequency $f=0.1$ Hz, strain 1%).

From room temperature to about 60°C, the material is a soft and elastic solid with an elastic modulus $G' \approx 3.10^6$ Pa. Around 65°C, the G'/G'' cross-over indicates the transition to a viscoelastic liquid. From 65°C to 90°C, both G' and G'' drop by about four orders of magnitude giving rise to a simple liquid. Such behavior with a high fluidity at high temperature and mechanical strength at ordinary temperatures is interesting for materials processing and applications. The study of such materials is in progress and will be the subject of forthcoming papers.

Experimental Section

1-(2-aminoethyl)-2-imidazolidinone was obtained from diethylene triamine and urea following known procedures.[10] ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 spectrometer. Bulk infrared spectra were recorded in the 4000-600 cm^{-1} range, as a function of temperature (from a room temperature to 200°C) using a Bruker Tensor 37 FTIR spectrometer (32 scans, 4 cm^{-1} resolution) fitted

with a Specac Golden Gate ATR heating cell. The ATR cell was equipped with an hermetic seal in order to avoid possible oxidation of the sample at high temperature.

N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]acetamide, **1**

Acetyl chloride (2.2 g, 27.5 mmol) was dissolved in dichloromethane (10 mL). 1-(2-Aminoethyl)-2-imidazolidinone (3.23 g, 25 mmol) and pyridine (9.9 g, 125 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL) and the cooled at -10°C . The solution of acetyl chloride was then added dropwise over 30 min and the solution was kept at -10°C for another 30 min. Finally, the mixture was kept at room temperature for two more hours. An orange solution was obtained and concentrated with a rotary evaporator. **1** was then purified by flash chromatography with basic alumina as stationary phase and $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95/5 v/v) as eluent. The compound was then recrystallized from toluene to give **1** as a white solid with $T_m = 120^{\circ}\text{C}$.

IR. $\nu = 3295, 3239, 3077, 2935, 2875, 1659, 1651, 1552, 1502, 1491$ (shoulder), $1452, 1438, 1365, 1299, 1288, 1266, 1204, 1151, 1109, 1083\text{ cm}^{-1}$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 2.04 (s, 3H, $\text{J}=6.9\text{ Hz}$, CH_3), 3.31 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ 22.13 (CH_3), 37.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 42.76 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 45.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.22 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone), 173.50 ($\text{C}(\text{O})$ amide).

X-ray diffraction experiments

Compound **1** recrystallized from toluene was obtained as long white needles. A single crystal ($0.26 \times 0.10 \times 0.10\text{ mm}$) was analyzed by X-ray diffraction at 250 K using the MoK radiation ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$) and found to have the following refined unit cell parameters : $a = 5.560(3)\text{\AA}$, $b = 9.644(3)\text{\AA}$, $c = 18.397(7)\text{\AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 107.40(4)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$; $V = 941.3(7)\text{\AA}^3$. 2665 unique reflections were collected of which 1181

were judged observed ($> 2\sigma(F_0)$). Analysis indicated the spacegroup $P2_1/c$ ($Z=4$). Least squares refinement in full matrix converged at a standard crystallographic discrepancy index of 0.0509 and a weighted residual of 0.1291.

Keywords : Supramolecular chemistry · H bonding · Heterocyclic compd · Crystallography · IR

Chapitre 9

Supramolecular semi-crystalline polymers from fatty dimer acid and urea

Abstract

We describe a novel molecular material made up of associated difunctional molecules. The molecules themselves are comprising of dimerized lipid chains with amidoethylimidazolidone end groups at both extremities, they may be synthesized merely from a vegetable oil derivative, diethylene triamine and urea. The materials properties are investigated by differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction and rheology. The material shows a glass transition below room temperature and a melting point at 83 °C. The molecules are bound to each other by non covalent bridges to which H-bonds as well as crystalline clusters contribute. In the amorphous state, the H-bond association constant, measured by IR is of about 250 at 100 °C. Thus below the melting point, the molecules are able to form short chains of about 20 units. These chains are bridging the crystalline clusters giving rise to a soft elastic solid. Rheology shows a wide elastic plateau while tensile tests shows that the material can deform elastically up to several percent before plastic deformation. As a function of temperature, the material's behavior switches from polymerlike solid, to simple liquid.

Introduction

Tailored noncovalent bonding, such as multiple hydrogen and ionic bonding, has recently received renewed attention due to the rapidly evolving field of supramolecular chemistry.[1-11] In particular, supramolecular polymers are an increasingly important class of polymers, where designed intermolecular interactions allow a specific tailoring of polymer properties.[2] In contrast to covalently linked polymers, new types of features of both structural ordering and dynamic nature due to the reversibility of the noncovalent connections have been achieved, opening the way in particular to a biologically inspired structuring of polymers on the nano- and microscale.[3]

Among these physical interactions, hydrogen bonds have been widely used because of two main advantages.[12-14] The first one is the directionality of the bonds which prevents from aggregation, through a recognition process. The second is the ability to tune the binding constant over a very wide range from $1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. In most cases, the hydrogen bonds binding groups, further on referred as stickers, were grafted on polymer chains in order to control the mechanical properties.[10-17] Therefore, these materials have the advantage of both improved mechanical properties, usually requiring high molecular weights, and a low melt viscosity. Early examples of hydrogen-bonded supramolecular polymers based on non polymeric molecules linked to each other by stickers,[10,18,19] were not so much investigated as bulk materials because of their very high crystalline rate.

In this work, a new supramolecular semi-crystalline polymer is presented, together with a model compound based on the same crystallizable H-bonding sticker. Both materials were synthesized from widely available reactants such as polyethyleneamines, carboxylic acids and urea. In particular, the supramolecular polymer is based on renewable vegetable fatty acid dimers. The association behavior and the rheological properties are investigated. The structure of the bulk supramolecular polymer has been established through small-angle X-ray scattering (SAXS) and polarizing optical microscopy, showing that the material is semi-crystalline. The

changes of the structure correlate with the change of mechanical properties, as a function of temperature. Finally we show that the bulk material behaves as classical semi-crystalline polymers exhibiting plastic deformation while the melt viscosity remains very low.

Experimental section

Materials.

Fatty dimer acid Unidyme 14 was provided by Arizona Chemicals. Diethylene triamine (98.5%), hexanoyl chloride (99+%), acetic anhydride (99+%) and urea (99%) were purchased from Acros. All the compounds were used without purification.

Synthesis.

Chemical structures of compounds **1-4** are shown in Figure 9.1.

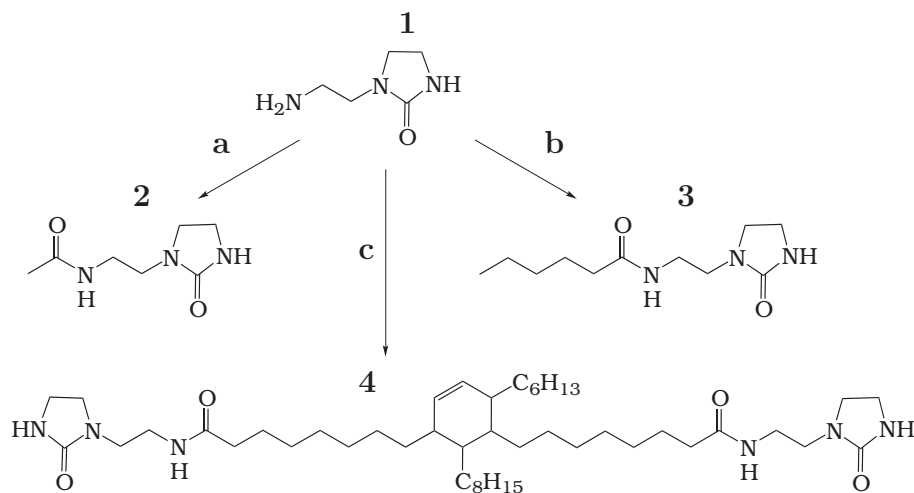


FIG. 9.1: Molecular formulae of compound **1-4**. (a) **a** : acetyl chloride, **b** : hexanoic acid and **c** : fatty dimer acid.

1-(2-Aminoethyl)-2-imidazolidinone, 1.

Diethylene triamine (103 g, 1 mol) was condensed with urea (60 g, 1 mol) following known procedures.[20] **1** was obtained as a white solid with $T_m = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.03$ (s, 2H, NH_2), 2.63 (t, 2H, $\text{J} = 6.2$ Hz,

CH_2NH_2), 3.03 (t, 2H, $J = 6.2$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 3.25 (m, 4H, CH_2CH_2 imidazolidone), 5.97 (s, 1H, NH imidazolidone).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) : $\delta = 38.09$ (CH_2NH imidazolidone), 40.08 (CH_2NH_2), 45.49 (CH_2N imidazolidone), 46.94 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), 163.5 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone).

N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]acetamide, **2**.

Compound **1** was reacted with acetyl chloride in standard conditions, giving rise to the title compound ($T_m = 120$ °C). Experimental details have been published elsewhere.[21]

N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]hexanamide, **3**.

Hexanoic acid (23.45 g, 0.2 mol) was condensed with **1** (26 g, 0.2 mol) at 170 °C under a nitrogen flush for 19h. The compound was recrystallized twice from toluene to give **2** as a white solid with $T_m = 112$ °C.

IR. $\nu = 3275, 3097, 2957, 2928, 2870, 1681, 1660$ (shoulder), 1550, 1501, 1455, 1440 (shoulder), 1375, 1315, 1283, 1262, 1201, 1157, 1117, 1085, 1060, 1027, 931, 722 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 3.31$ (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide), 7-7.5 (m, 5H, CH aromatique)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 13.73$ (CH_3), 22.16 (CH_2CH_3), 25.11 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 31.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.50 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 37.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 42.76 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 45.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.22 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone), 173.50 ($\text{C}(\text{O})$ amide).

Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (251.33) : C 62.13, H 8.42, N 16.72, O 12.73. Found C : 61.92, H 8.59, N 16.59, O 12.90.

UD_1014, **4**.

10 g (17.8 mmol) of Unidyne 14 was condensed with 5 g (39.1 mmol) of **1** at 190 °C for 24 hours under nitrogen. After 18, 20, 22 and 24 hours, the mixture

was put under vacuum for 10 mins to take off water from the mixture. The excess of 2-aminoethyl-imidazolidinone was removed by liquid-liquid extractions using a methanol/water mixture 30 :70 v/v (4×100 mL) and a methanol/water/hydrochloric acid 30 :60 :10 (2×100 mL) from a chloroform solution (100 mL). Chloroform was then removed under vacuum until constant weight. **UD_1014** was obtained as a yellow solid with $T_g = -11\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $T_m = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.8\text{--}1.25$ (m, cyclic CH axial), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 1.13 (m, (cyclic CH)- CH_2), 1.26 (m, CH_2 chain), 1.60 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.0 (m, cyclic CH equatorial), 2.15 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.20 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ chain), 2.55 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$ cycle), 3.35 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.44 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.47 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.56 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 5.10-5.40 (m, $\text{CH}=\text{CH}$ cycle + chain), 5.20 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.55 (s, 1H, NH amide).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 14.11$ (CH_3), 22.67 (CH_2-CH_3), 25.68 ($\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 29.66-29.34 (saturated CH_2 and CH), 31.90 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.70 ($\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})$), 37.80 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.37 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 43.02 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2-\text{NH}$), 45.30 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.69 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone), 173.80 ($\text{C}(\text{O})$ amide).

Anal. Calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$ (777.14) : C 71.09, H 9.86, N 10.81, O 8.23. Found C 69.64, H 10.52, N 10.13, O 9.57

NMR.

^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400. All chemical shifts (δ) are reported in ppm downfield of TMS. Determination of the association constant in CDCl_3 was performed according to known methods.[22] In this way, the proton chemical shifts of both amide and imidazolidone N-H fragments were followed as a function of the concentration.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Bulk spectra were recorded in the $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ range, as a function of temperature (from ambient to 200°C) using a Bruker Tensor 37 FTIR spectrometer (32

scans, 4 cm^{-1} resolution) equipped with a Specac Golden Gate ATR heating cell. The ATR cell was equipped with a hermetic seal in order to avoid possible oxidation of the sample at high temperature.

Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Thermal analyses were performed at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under helium with a TA Instruments Q1000 apparatus equipped with a liquid nitrogen cooling system and operating in the T4P mode. Samples of 5-10 mg were embedded in hermetic aluminum pans. All molar values of ΔH and ΔC_p were normalized to a single carboxylic acid or amide group.

Polarizing optical microscopy.

Thin specimens (about $30\text{ }\mu\text{m}$ thick) of compound 4 were sandwiched between standard microscopic plates and observed using a Leica DMRD light polarizing microscope equipped with crossed polarizers, halogen lamp, Plan H40 objective and Mettler FP82 hot stage. Microscopic images were digitized in 8 bits greyscales using a Kappa DX2N digital camera. For each picture, the light intensity was defined after background subtraction by the mean value of the greyscale histogram. A measure of the birefringence was defined as the mean value of the greyscale histogram.

X-Ray scattering.

Wide angle X-ray scattering (WAXS) and small angle X-ray scattering (SAXS) were performed, at various temperatures, in transmission mode by using the $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda=1.54\text{ }\text{\AA}$) from an Inel XRG3D X-ray generator operating at 40kV/25mA. The samples were placed in a Mettler FP 80 heating stage and the scattered intensity was recorded on BAS Reader Raytest imaging plates at 100 mm from sample for WAXS and on an Inel LPS55 linear position detector at 710 mm from sample for SAXS. Standard data corrections were applied for WAXS and SAXS scattering profiles, which have been normalized by the transmission, the thickness, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering. WAXS corrected scattering profiles were fitted using the Peakoc Inel

Software in order to separate amorphous and crystalline contributions, then the crystalline rate was evaluated. The crystalline rate (wt. %) is equal to the ratio of the integration of the crystalline peaks to the integration of the total intensity (the amorphous and the crystalline) in the 10-30° 2θ range.

Mechanical analysis.

Viscoelastic behavior of the materials was probed using an Anton Paar MRC501 rheometer in the parallel plate geometry. Frequency sweeps were performed in the 10⁻²-10 Hz with a 1% strain.

Tensile tests were performed on 25 mm long standard dog bones shaped samples using an Instron 5564 apparatus. Elongations until break were performed with an elongation rate of 2 mm.min⁻¹.

Results

Self association in solution.

Compound **3** was synthesized as a model compound to study the association behaviour of the amidoethylimidazolidone in solution by NMR. The ¹H chemical shifts of H-bonded protons are shifted towards higher values than those of non-bonded ones. In the conditions of rapid exchange, the apparent chemical shift of a partially bonded assembly obeys the following equation :[22]

$$\delta = \delta_d + (\delta_d - \delta_m) \times \frac{1 - \sqrt{1 + 8K \times c}}{4K \times c} \quad (9.1)$$

where δ is the measured chemical shift, K is the association constant, c is the concentration, δ_m and δ_d are boundary chemical shift values for the monomeric and dimeric species, respectively. The value of the dimerization constant of compound **2** in a CCl₄/C₆D₆ (90 :10 v/v) mixture at 298 K was obtained from the concentration dependence of the ¹H chemical shift of the N-H protons of imidazolidone and amide functions in the 10⁻³ to 10⁻² mol·L⁻¹ range (Table 9.1).

The fit of data using equation (9.1) leads to different values of the association constants K_A and K_I for amide and imidazolidone functions respectively. The follo-

Concentration (mmol.L ⁻¹)	δ_I (ppm) found	δ_I (ppm) calc.	δ_A (ppm) found	δ_A (ppm) calc.
0.1	-	3.76	-	5.80
0.25	3.83	3.84	5.83	5.82
0.5	3.93	3.95	5.88	5.85
1	4.08	4.11	5.93	5.91
2	4.30	4.32	6.00	6.00
3	4.48	4.46	6.07	6.07
4	4.58	4.57	6.12	6.12
5	4.65	4.65	6.17	6.17

TAB. 9.1: Experimental and fitted chemical shifts as a function of total concentration of **3** for $K_A = 60$ L.mol⁻¹ and $K_I = 150$ L.mol⁻¹. Solvent is CCl₄ :C₆D₆ (90 :10 v/v).

wing values were found : $\delta_d = 7.08$, $\delta_m = 5.78$ ppm, $K_A = 60$ L.mol⁻¹ for the amide ; $\delta_d = 5.8$, $\delta_m = 3.7$ ppm, $K_I = 150$ L.mol⁻¹ for the imidazolidone.

Evidence of crystallinity in the solid state.

An optical micrograph of compound **4** is presented in Figure 9.2(a). Between crossed polarizers, annealed samples present a faintly birefringent texture with an apparent features' size of about 1-5 μ m. On heating, from 40 to 80 °C, birefringent domains gradually disappear (Figure 9.2(b)). At 85 °C, the texture is fully isotropic. On cooling the birefringence does not reappear immediately but with a large temperature hysteresis. Thus, as exemplified in Figure 9.2(c), a quenched specimen needs a time of annealing of approximately 10 minutes at 40 °C before the birefringence can be detected and more than 10 hours annealing to fully recover the initial birefringence. Eventually, even after long annealing periods, a part of the material remains optically isotropic. Thus microscopic observations afford the picture of an imperfectly crystallized material. The results of DSC measurements are collected in Table 9.2.

On heating from -150 °C to 150 °C, a glass transition is detected at -10 °C. The

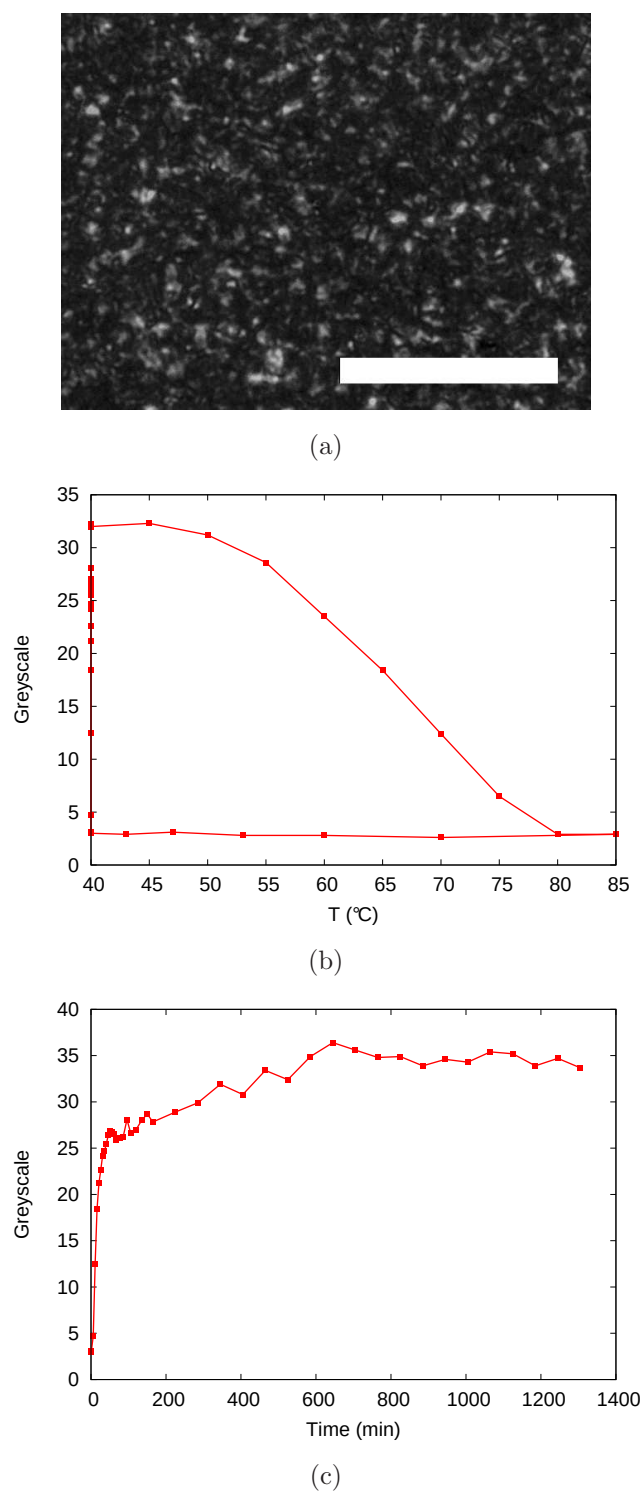


FIG. 9.2: (a) Optical micrograph of compound 4 at 25 °C (after 24 hours annealing at 40 °C, bar length : 50 μm). Measures of the birefringence from light polarizing micrographs; (b) heating/cooling cycle of an annealed sample, (c) annealing at 40 °C of a quenched sample.

Compound	T_g (°C)	ΔC_p (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (kJ·mol ⁻¹)
4 quenched	-10	160	-	-
4 annealed	-10	80	83	13
2	-	-	110	22
Dimer acid	-29	147	-	-
Stearic acid	-	-	69	57
Octadecane	-	-	28	61

TAB. 9.2: Results of DSC measurements of compound 4 and related model compounds : compound 2, stearic acid, the starting dimer acid and octadecane.

ΔC_p jump is of about 160 J·K⁻¹·mol⁻¹ in quenched samples and 80 J·K⁻¹·mol⁻¹ in annealed ones. As a matter of comparison, the ΔC_p value is of 147 J·K⁻¹·mol⁻¹ in the starting dimer acid (table 1). In addition, annealed samples show, on heating, a broad melting signal with a maximum endotherm at 83°C and a melting enthalpy of $\Delta H = 13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. This value is far from the one expected for crystallized C18 alkyl chains ($\Delta H = 57\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for stearic acid, Table 9.2), moreover, the melting point measured by optical microscopy and DSC is significantly higher than those of related compounds in which the C18 alkyl chains are crystallized (octadecane and stearic acid, Table 9.2). On cooling at -10°C the crystallization exotherm is not detected, probably due to the slow crystallization kinetics.

Association behaviour in the bulk.

Association behaviour in the bulk state, which is a relevant parameter for the properties of the material, was studied by FTIR in the C=O stretching band range. Above the melting temperature, the imidazolidinone pattern is the result of the equilibrium between the H-bonded state and the free state species. A similar pattern is expected in the absorption region of the amide group. Hence the whole carbonyl region (1800-1550 cm⁻¹) was fitted by a sum of gaussian signals. For both free states, the wavenumbers were supposed independent of the temperature.

To take into account that an equilibrium between several H-bonded states may

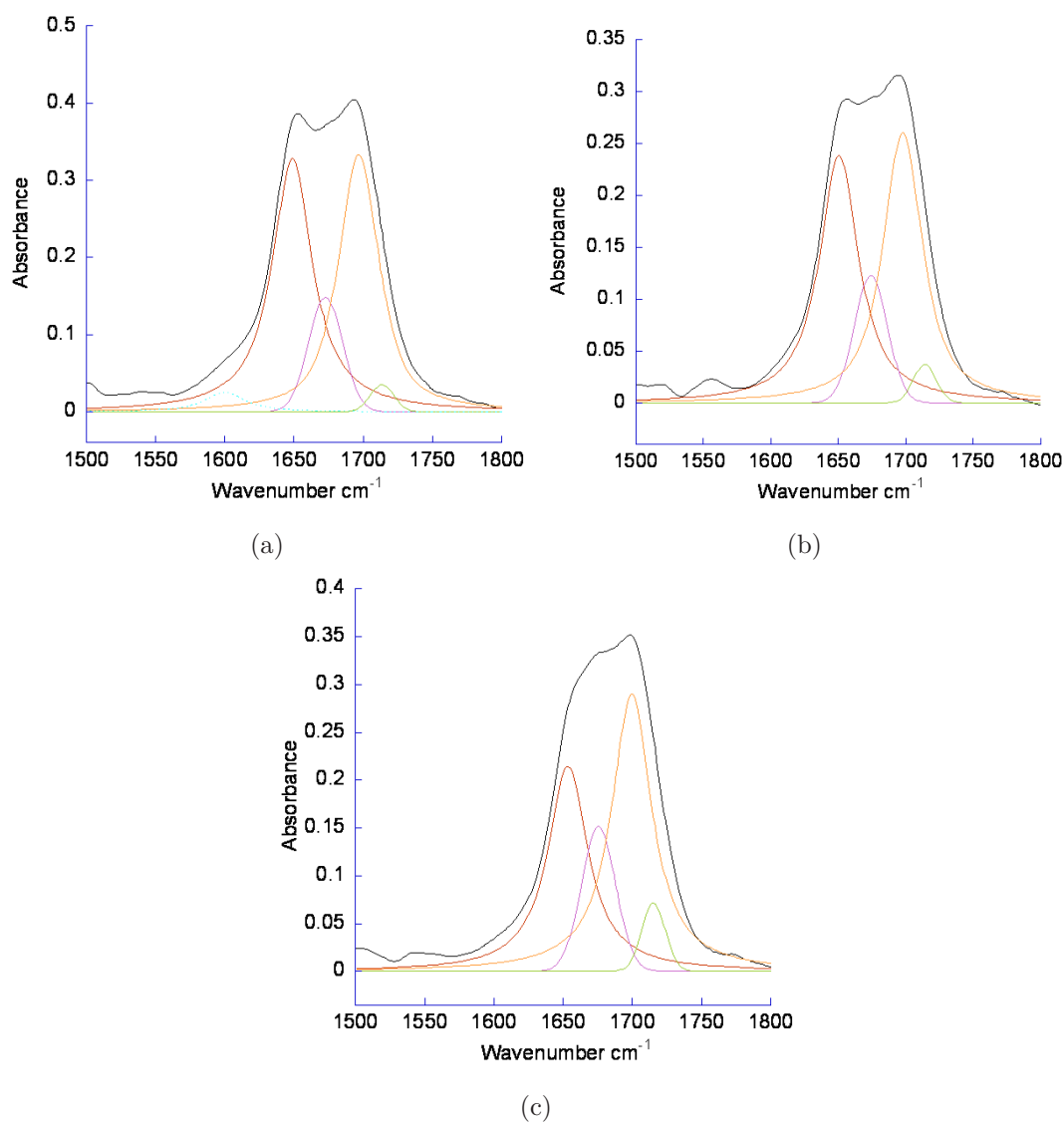


FIG. 9.3: Experimental (black lines) and calculated (color lines) FTIR of amideoethylimidazolidone in the bulk. Comparison of FTIR experimental C=O stretching bands of imidazolidinone and amide at 90 °C (a), 120 °C (b) and 190 °C (c) and the modeled carbonyl bands of imidazolidinone and amide.

vary as a function of temperature, each H-bonded pattern was fitted by a single gaussian signal whose maximum and width were not fixed but determined as a result of the fit. The results of the fits are presented in Table 9.3. The bands arising at $\bar{\nu}_3 = 1674$ and $\bar{\nu}_4 = 1715 \text{ cm}^{-1}$ correspond to the vibrations of free amide and imidazolidone respectively. The bands at lower wavenumbers $1651\text{-}1657 \text{ cm}^{-1}$ and $1696\text{-}1704 \text{ cm}^{-1}$ respectively correspond to the H-bonded species. As the temperature increases from 100 to 200 °C, the maxima in these regions are shifted towards higher wavenumbers, suggesting a gradual increase of the mean O...H distances in the H-bonded species. Assuming that the extinction coefficients are the same for free and H-bonded amide (resp. imidazolidone), the areas determined from the fits (Table 9.3) have been used to determine the proportions of free and associated stickers as a function of the temperature.

T (°C)	1/T (°C)	p_A	K_A	$\ln(K_A)$	p_I	K_I	$\ln(K_I)$
<i>21</i>	<i>0.0034</i>	-	<i>0.0034</i>	<i>3.124</i>	-	<i>1265</i>	<i>7.143</i>
70	0.0029155	0.727	9.7546	2.2777	0.948	350.59	5.8596
80	0.0028329	0.727	10.192	2.3216	0.952	413.19	6.0239
90	0.0027548	0.732	9.7546	2.2777	0.945	312.40	5.7443
100	0.0026810	0.718	9.0287	2.2004	0.938	244.02	5.4972
110	0.0026110	0.710	8.4423	2.1333	0.932	201.56	5.3061
120	0.0025445	0.698	7.6532	2.0351	0.927	173.95	5.1588
130	0.0024814	0.689	7.1236	1.9634	0.927	173.95	5.1588
150	0.0023641	0.671	6.1991	1.8244	0.918	136.53	4.9165
170	0.0022573	0.652	5.3838	1.6834	0.903	95.972	4.5641
190	0.0021598	0.626	4.4754	1.4986	0.887	69.465	4.2408
200	0.0021142	0.609	3.9835	1.3822	0.880	61.111	4.1127

TAB. 9.3: Proportions of H-bonded the free species as a function of the temperature T determined by fitting the IR carbonyl resonance in the $1600\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ range. Dimerization constants K calculated from the association ratios p values following equations 9.4 and 9.5. Italicized values at 21 °C are extrapolations.

Thus at each temperature, the fraction of associated stickers, p , was estimated for both vibration as :

$$p_A = \frac{A(1651)}{A(1651) + A(1674)} \quad (9.2)$$

$$p_I = \frac{A(1696)}{A(1696) + A(1715)} \quad (9.3)$$

For the imidazolidone, p_I ranges from 0.938 at 100°C to 0.88 at 200°C. The association constants of the H-bond equilibriums relative to amide and imidazolidone functions may be written as :

$$A + A \rightleftharpoons A|||A \quad K_A = \frac{p_A}{(1 - p_A)^2} \quad (9.4)$$

$$I + I \rightleftharpoons I|||I \quad K_I = \frac{p_I}{(1 - p_I)^2} \quad (9.5)$$

These constants are expected to vary with temperature following :

$$K = K^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (9.6)$$

The variations of $\ln(K_A)$ and $\ln(K_I)$ as a function of $1/T$ are plotted in Figure 9.4. According to expressions (9.4) and (9.5), K_I ranges from 244 at 100 °C to 61 at 200 °C, whereas K_A ranges from 9.8 to 4.0. Extrapolation of Figure 9.4 plots affords the values of $K_I = 1265$ and $K_A = 22.7$ at room temperature. The former value is greater than those determined from CCl_4 solutions of other imidazolidone compounds.[23] The fatty dimer backbone is formed of two C_{18} long alkyl chains. It is then very apolar which is favourable for stronger H-bonds and could explain the higher value of K_A found in the bulk. The association energies may be calculated from the slope of Figure 9.4 plots according to expression (9.6). The following values were found :

- $\Delta H_A = -10.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the amide.
- $\Delta H_I = -20.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the imidazolidone.

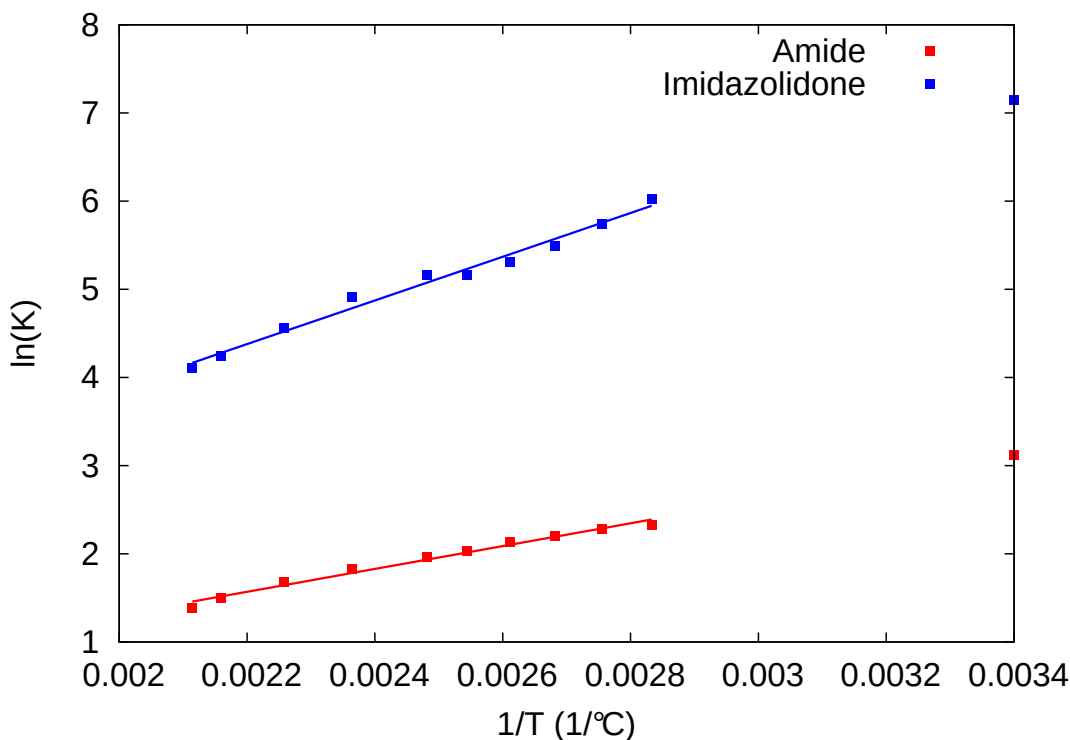
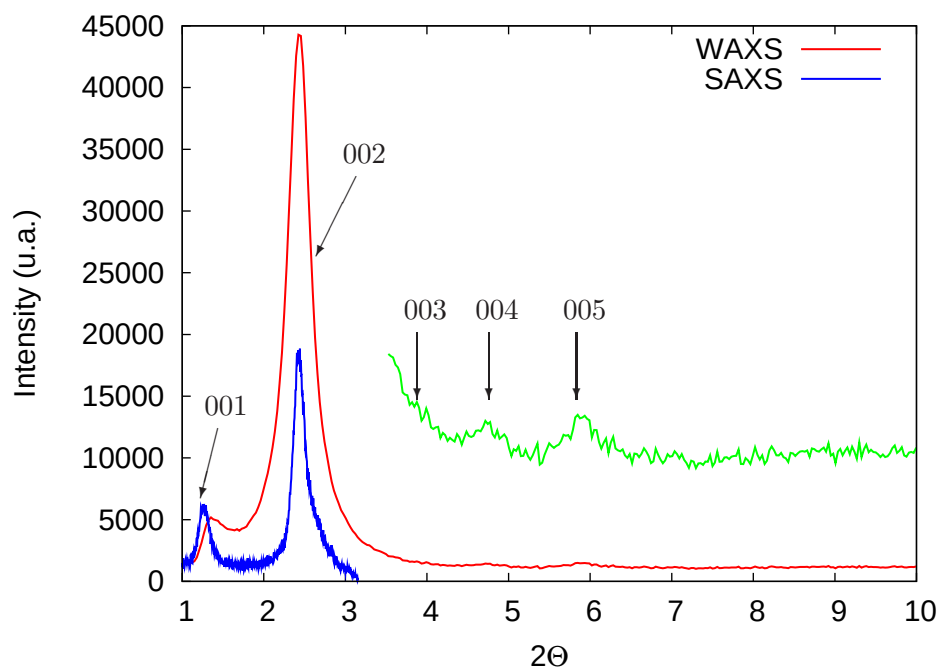


FIG. 9.4: Plots of $\ln(K_I)$ and $\ln(K_A)$ as a function of temperature. Full symbols are experimental data and solid lines are fits from equation 9.6.

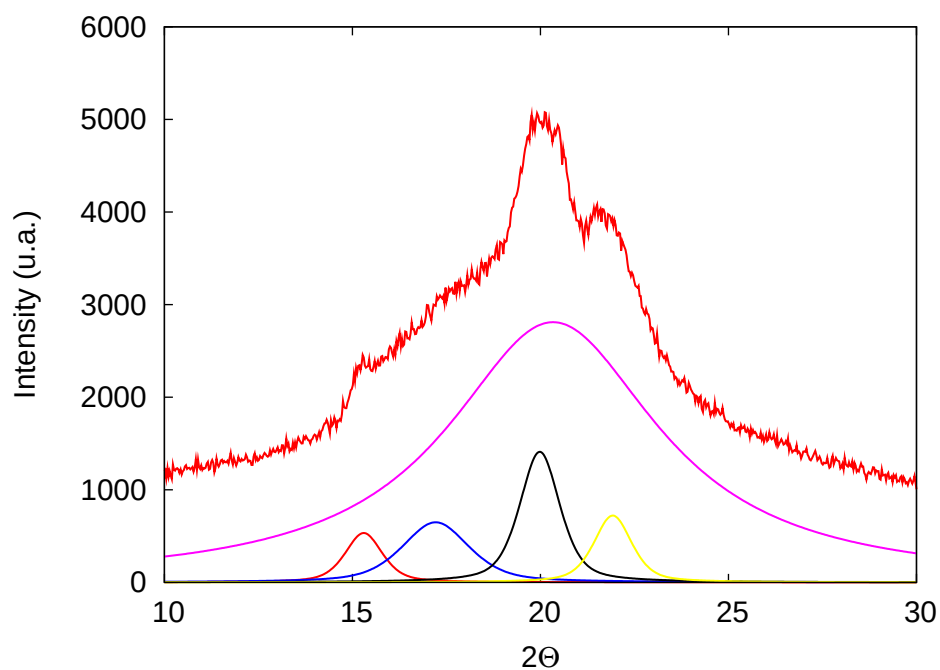
X-Rays diffraction.

The crystal structure of compound **2** has been investigated elsewhere.[21] The structure belongs to the monoclinic system ($a = 5.56$, $b = 9.64$, $c = 18.40$ Å, $\beta = 107.4^\circ$, $Z = 4$). Individual molecules are connected by pairs through antiparallel H-bonds between the imidazolidone C=O and N-H groups.[21] The volume occupied by one pair is $2 \times abc \sin(\beta)/Z = 471$ Å³. Compound **4** exhibits a layered structure in the small angle region. The fundamental 001 reflection is observed at $2\pi/q = 72$ Å ($\Delta 2\theta = 0.3^\circ$ FWHM), followed by 002, 004 and 005 harmonics (Figure 9.5).

Noticeably, the 002 signal is more intense than the 001 one and has an asymmetric shape. A careful examination in this region reveals that it is partially overlapped with a broad scattering event with a maximum at $2\pi/q = 30$ Å ($\Delta 2\theta = 1^\circ$ FWHM), the 003 signal (not isolated) may also occur in this region. At large angles, a broad diffraction signal is detected, with a maximum at $2\pi/q = 4.36$ Å and a width of $\Delta 2\theta$



(a)



(b)

FIG. 9.5: X-ray patterns of compound 4. (a) Superposition of SAXS (blue) and WAXS (red and green) spectra in the narrow angle region. The arrows shows the $00l$ reflections of the layered structure. (b) WAXS spectrum in the wide angle region (10 - 30°) and its decomposition showing amorphous and crystalline contributions.

= 6.8° FWHM, overlapped with 3 narrow reflections arising at $5.78 \text{ \AA}$ ($\Delta 2\theta = 1.2^\circ$ FWHM), $4.44 \text{ \AA}$ ($\Delta 2\theta = 1.3^\circ$ FWHM) and $4.05 \text{ \AA}$ ($\Delta 2\theta = 1.2^\circ$ FWHM). These values are close to those recorded in other amidoethylimidazolidone compounds. X-ray patterns of compound **4** have been recorded as a function of temperature. Below the melting point $T_m = 83^\circ \text{C}$, $00l$ reflections are detected but their intensity is gradually decreasing with temperature. In the same time, the intensity of the broad signal at $2\pi/q = 30 \text{ \AA}$ is increasing to reach its maximum value around $80\text{--}90^\circ \text{C}$. Above T_m , $00l$ reflections are no longer observed, the maximum of the broad signal is shifted towards larger angles up to the value $2\pi/q = 28 \text{ \AA}$ at 150°C . From 90 to 150°C , the intensity of this signal is divided approximately by a factor two.

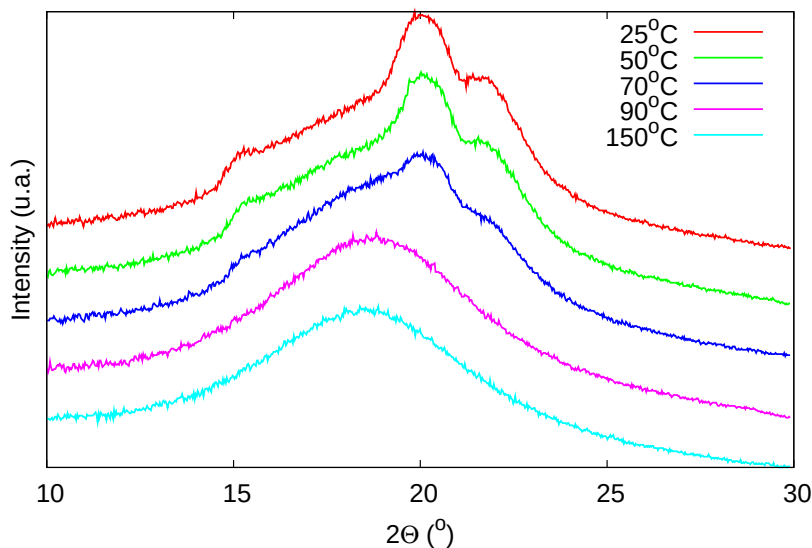


FIG. 9.6: Evolution of the $10\text{--}30^\circ$ 2θ pattern as a function of temperature.

A similar behavior is observed in the wide angle region : narrow signals at 5.78 , 4.44 and $4.05 \text{ \AA}$ spacing are present in the whole temperature range below the T_m value of 83°C (Figure 9.6). Above T_m , these peaks disappear whereas the broad scattering signal remains almost unchanged. The crystalline rate found by considering the relative intensities of Bragg peaks and scattering signals is of about $20\text{--}25\%$ below 60°C , and decreases to zero at 90°C (Figure 9.7).

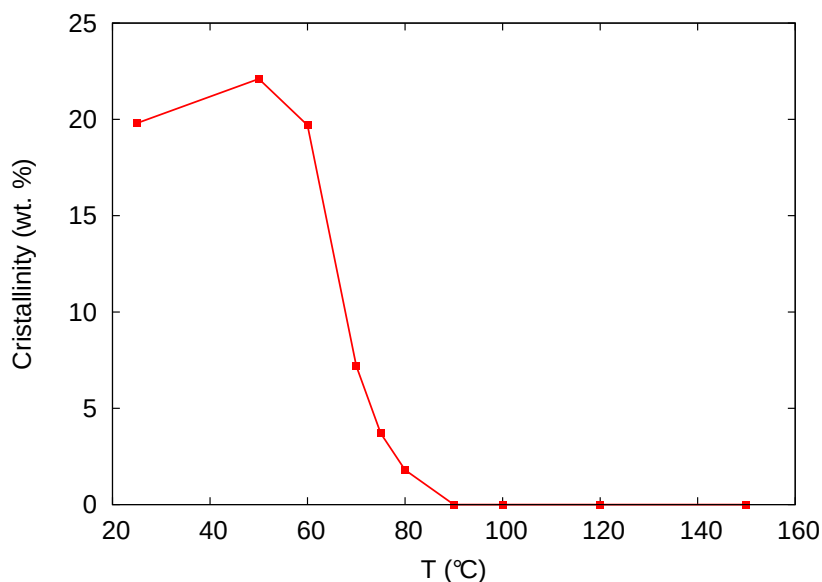
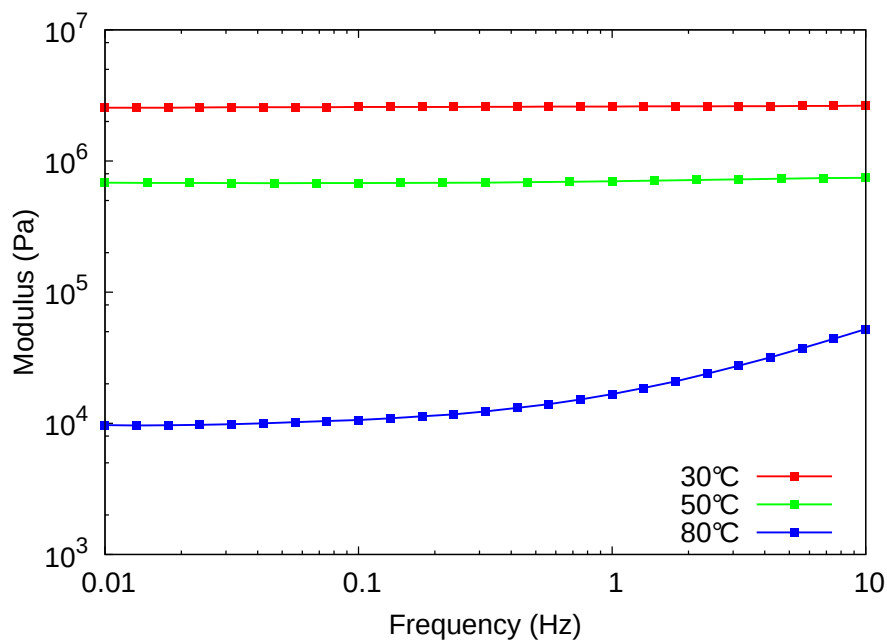


FIG. 9.7: Evolution of the crystalline rate χ with temperature.

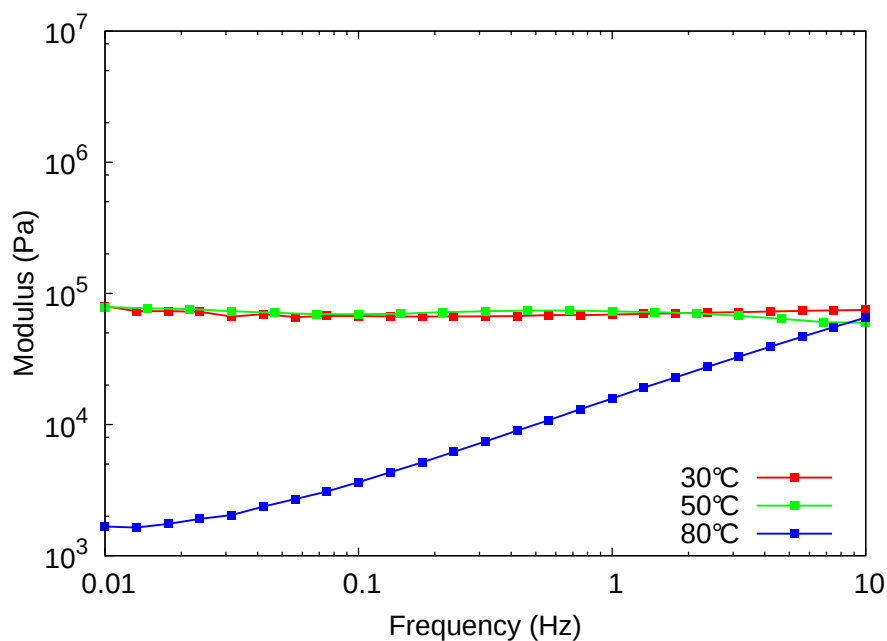
Rheology.

At room temperature, compound **4** behaves as a soft elastic solid. Thus, at 30 °C, G' has a constant value of 2.5×10^6 Pa (from 10^{-2} to 10 Hz), whereas G'' is about 8×10^4 Pa. From 25 to 80 °C, a similar behavior is observed but the absolute value of the G' plateau is decreasing with temperature ,*e.g.* $G' = 7 \times 10^5$ Pa at 50 °C (Figure 9.8).

The behavior at large deformations has been investigated at 50 °C by creep-recovery experiments. After application of a constant shear stress (10^4 Pa) for 1200 s, the strain reaches a stable value of 1.5 %. After release of the stress, the sample recovers its initial shape with no significant deformation after 2400 s. Well above the melting point ($T > 130$ °C), the material flows as an ordinary liquid with a viscosity of $\eta = 0.1$ Pa.s at 130 °C.



(a)



(b)

FIG. 9.8: Oscillatory behavior of **4** as a function of temperature. (a) G' (full symbols) and (b) G'' (open symbols) were recorded as a function of both frequency and temperature ($\bullet$ 30°C, $\diamond$ 50°C and $\triangle$ 80°C). At each temperature, **UD_1014** exhibits an elastic plateau which value is decreasing with temperature.

Discussion

Structure of the material.

In contrast to linear carboxylic or dicarboxylic acids such as stearic or azelaic acids, fatty dimer acids are essentially non crystallizable compounds. Fatty dimer acids are produced by Diels-Alder addition of natural unsaturated acids after proper isomerization, in order to deal with conjugated dienes. As a matter of fact conjugated linoleic acid itself is a mixture of several isomers, depending on the position and configuration of the double bonds. The [2+4] Diels-Alder addition may produce a number of cyclohexene isomers which is unfavourable to crystallization. As shown in Table 9.2, even at low temperature, the starting dimer acid used in this study is amorphous, with a glass transition at $T_g = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta C_p = 147\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

On the other hand, the amidoethyl imidazolidone sticker alone is fully crystalline : N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]-acetamide (compound **2**) has a melting enthalpy of about $22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Compound **4** based on the dimer acid skeleton and amidoethyl imidazolidone stickers is semi-crystalline. A glass transition is observed at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a melting point at $83\text{ }^{\circ}\text{C}$. Moreover, broad scattering signals with maxima at $2\pi/q = 30\text{ \AA}$ and $4.4\text{ \AA}$ are evident in the diffraction figure meaning that an important part of the material is amorphous. As mentioned, the values of melting temperatures and melting enthalpies do not correlate with those of crystalline C18 alkyl chains. The value of the melting enthalpy $\Delta H = 13.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is lower than the one of the pure sticker ($\Delta H = 22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Keeping in mind that dimer acid do not crystallize, it may be hypothesized that alkyl chains in compound **4** are fully amorphous, as suggested by the halo at $4.4\text{ \AA}$ whereas part of the stickers are organized in crystalline domains. Noticeably the Bragg reflections found in the wide angle region (5.78 , 4.44 and $4.05\text{ \AA}$ spacing) are also present in the diffraction pattern of the pure sticker. Then the measure of melting enthalpy may be attributed to the melting of crystalline regions, the fraction of crystallized stickers calculated from the H value is about $\chi_S \approx 60\%$.

In order to elucidate the layered structure of compound **4**, the molecular di-

mensions have to be compared to the interlayer distance $d = 72 \text{ \AA}$ measured by X-ray. First, one should note that the length of a fully stretched molecule, 37-38 $\text{\AA}$ is about half the interlayer distance, thus the packing model should contain at least two molecules in the unit cell. Two different conformations may be considered.

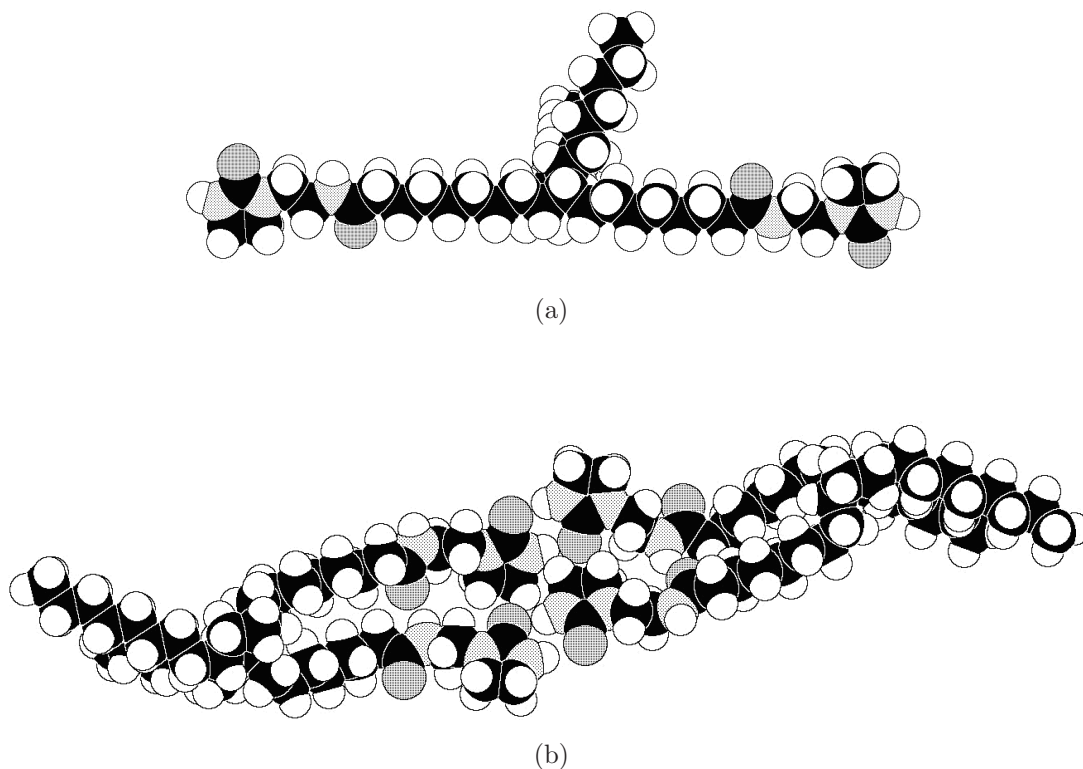


FIG. 9.9: Structuration of **4** in bilayers with *bridges* (a), *loops* (b).

In the first limit case (Figure 9.9(a)), further on referred as *bridge*, the alkyl chains belonging to the same dimer acid unit are antiparallel, with imidazolidone rings at either ends. This conformation with all-*trans* links corresponds to the minimum of the intramolecular repulsive potential. In another limit conformation (Figure 9.9(b)), further on referred as *loop*, both alkyl chains are parallel to each other. In this case it is the attractive part of the intramolecular potential which is minimized.

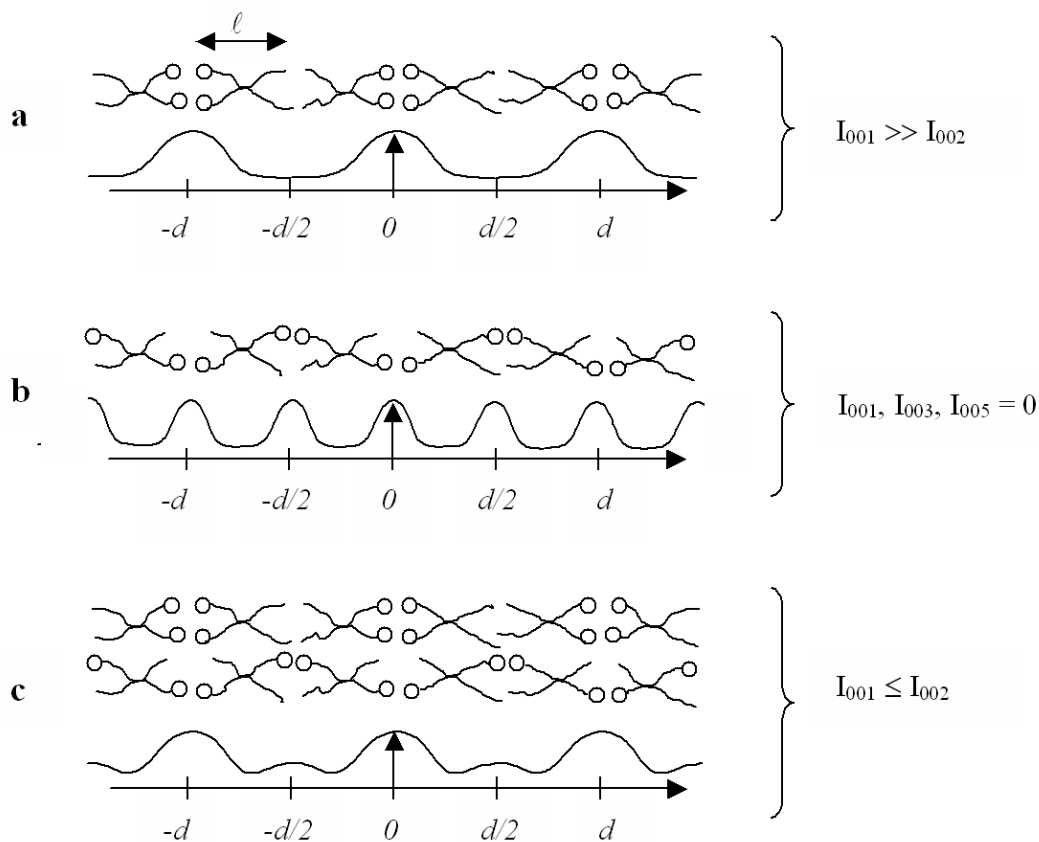


FIG. 9.10: The different packing possibilities with corresponding electron density profiles (projection along the layer normal). **a** : double layer arrangement of loop molecules, **b** : single layer arrangement of bridge molecules. **c** : mixed packing of loops and bridges.

In both conformations, the molecule with two polar heads (the stickers) linked by an apolar alkyl chain has an amphipathetic constitution and therefore is likely to form layered structures with an alternation of polar and apolar sublayers (Figure 9.10), the detail of this arrangement may be analysed on the basis of $00l$ intensities. In the X-ray diffraction figure, the intensity of the second harmonics is larger than the fundamental one : ($I_{002} > I_{001}$). This feature is indicative of a particular electron density distribution along the z axis.

In addition to the main modulation with electron density maxima at $z = k \times d$ heavy objects are necessarily present in the vicinity of $z = (k + 1/2) \times d$ planes. In the present case, heavy atoms "N" and "O" are concentrated in the amido-

imidazolidone ends whereas light atom "C" and "H" are more abundant in the hydrocarbon skeleton. By H-bond association of their end groups, *bridge* molecules are likely to form infinite rows, compatible with a layered arrangement (Figure 9.10(b)), thus generating an alternation of electron rich and electron poor sublayers.

Such a packing of *bridge* molecules does generate a high reflection I_{002} at $2\pi/q = l$ but in this case the actual period is not d but $d/2$ and the reflection I_{001} at $2\pi/q = 2l$ as well as odd harmonics I_{003} , I_{005} are extinguished, which is not observed. On the other hand, due to the H-bonding association of their polar heads, an assembly of *loop* molecules is likely to form a bilayered arrangement, with $d = 2l$ as the period (Figure 9.10(a)) but in that case, $z = (k + 1/2) \times d$ planes do correspond to the extremities of the alkyl chains and therefore to minima rather than maxima of the electron density profile and therefore I_{001} greater than I_{002} which is again in contradiction with X-ray data.

One way to explain the diffraction data of **4** is to build a bilayer structure with both *bridges* and *loops*. According to this picture, schematically presented in Figure 9.10(c), the projection of the electron density along the z axis is maximal for $z = k \times d$ and displays secondary maxima in $z = (k + 1/2) \times d$ planes. Moreover, such a mixed arrangement is a possible way to optimize the packing density. Due to the knot of alkyl chains in the middle of the molecule, *bridge* conformers have a central cross section of approximately $44 \text{ \AA}^2$ whereas the lateral bulkiness of polar heads (measured from crystal structures) is of $26 \text{ \AA}^2$. In *loop* conformers, the steric mismatch is opposite : the cross section of twin amido-imidazolidone groups ($2 \times 26 \text{ \AA}^2$) is larger than the one of parallelized alkyl chains ($2 \times 22 \text{ \AA}^2$). In the mixed arrangement depicted in Figure 9.10(c), the excess cross sections of heads and alkyl chains compensate each other. This situation in which the molecules tend to organize following two different periodicities is reminiscent of frustrated smectics.[24] The actual periodicity is the result of a compromise between polar and steric interactions.

Using the Scherrer formula, it is possible to determine the longitudinal correlation length $\xi = 280 \text{ \AA}$ (approximately 4 bilayers) as well as the transverse one $D = 57 \text{ \AA}$ (approximately 15 times the intermolecular distance found in the crystal). Therefore

the solid state of this material may be understood as a coexistence of amorphous domains with a very defective bilayer structure. The crystalline rates found by X-ray (20-25%, Figure 9.7) relates to the whole molecule, including the alkyl chains which are fully amorphous. The value of χ_S taking into account the weight fraction of stickers is of about 46-56 %. Below 60 °C the main part of the material is in the layer form. On heating Bragg peaks disappear whereas the halos at 30 and 4.4 Å are intensified. In the intermediate temperature range (60-90 °C) bilayer domains coexist with larger amounts of amorphous regions. However, at these temperatures the stickers are still highly associated ($p_I \approx 93\%$ in the amorphous subphase) and consequently crystalline domains may be bridged by H-bonded amorphous chains. This point will be examined more carefully by mechanical analyses.

Mechanical properties

The linear viscoelastic analysis reveals several characteristics of rubberlike materials (Figure 9.8) :

- the storage modulus, G' , is independent of frequency in a broad frequency range.
- the magnitude of G' is in the 10^5 - 10^7 Pa range.
- G' is significantly larger than G'' .

Moreover as evidenced by creep-recovery experiment, the material is able to undergo large reversible deformations. Such properties are never observed in metallic or molecular materials but only in polymers, above the glass transition temperature.

In polymer materials, a condition for appearance of such properties is the existence of crosslinks, either permanent like in rubbers or semi-permanent like in gelatin or in thermoplastic elastomers. Entangled polymers also exhibit rubberlike elasticity but creep under long time stress. Compound **4**, exhibiting an elastic plateau and no creep at 1.5% strain behaves as a crosslinked polymer, despite it is made up of small molecules. As seen by IR analysis, H-bonding may be responsible of numerous links between individual molecules, giving rise to molecular rows, analogous to polymer chains. According to simple models of equilibrium polymerization, a fraction p of

closed stickers corresponds to a number-average degree of polymerization :

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p} \quad (9.7)$$

As imidazolidone give rise to stronger links than amide ones, these latter may be neglected. $\overline{DP}_n$ calculated from the fraction p_I of associated imidazolidones ranges from 5 at 200°C to 9 at 100°C. Thus even in the melt, compound **4** behaves as a polymer, as also revealed by the value of its viscosity, ($\eta = 0.6$ Pa.s at 130 °C) approximately 24 times larger than the one of the starting dimer acid ($\eta_0 = 25$ mPa.s). This result is in good agreement with the value of $\overline{DP}_n$ found by FTIR. All the more so, at room temperature compound **4** readily forms supramolecular polymer chains. As revealed by X-ray at 25°C, the structure is bilayered with a central crystallized sublayer. Supramolecular polymer chains growing from either side, eventually bridge the next crystalline layer. Therefore the material as a whole may be viewed as a semi-crystalline network as in polyurethanes. As seen in the X-ray analysis the extension of 2D crystals is of about 15 stickers' length. The number of supramolecular polymer chains originating from a 15×15 stickers area is about 90. Hence, even though the association constant of the individual sticker is moderate, the binding energy between neighboring crystal cluster is by far higher than kT (about 1000 times) which explains the creep resistance of the material.

Conclusion

Thus new supramolecular material may be easily synthesized at large scale with widely available compounds originating from vegetable oils. Far from being a disadvantage, these starting materials offers advantages which are difficult to obtain with synthetic products. They do not crystallize but form glasses at low temperature. The trimer rate can be adjusted in order to tune the properties, the hydrogenation ratio to improve the heat resistance and modify the glass transition temperature. Moreover in such compounds, the trigger of the properties takes place in the very narrow range of temperature, which is important for applications such as hot-melt adhesives or for processing. This is intimately related with the H-bonding ability

and also the semi-crystalline behavior. The multilevel structure enables to amplify the effects of intermolecular associations.

Acknowledgments

CNRS, ESPCI, Arkema and DGA are gratefully acknowledged for financial support. We are indebt to M. Millequant and M. Cloître for their help in experiments. Arizona Chemicals is thanked for the gift of Unidyme samples.

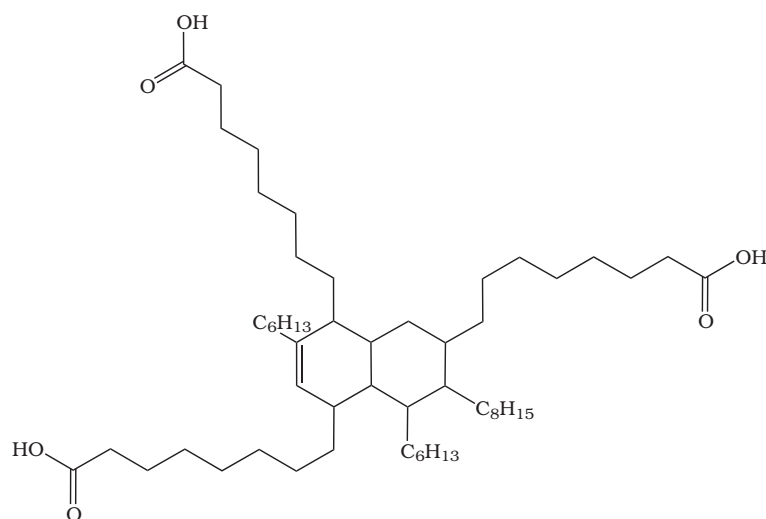
Chapitre 10

Réseaux supramoléculaires semi-cristallins

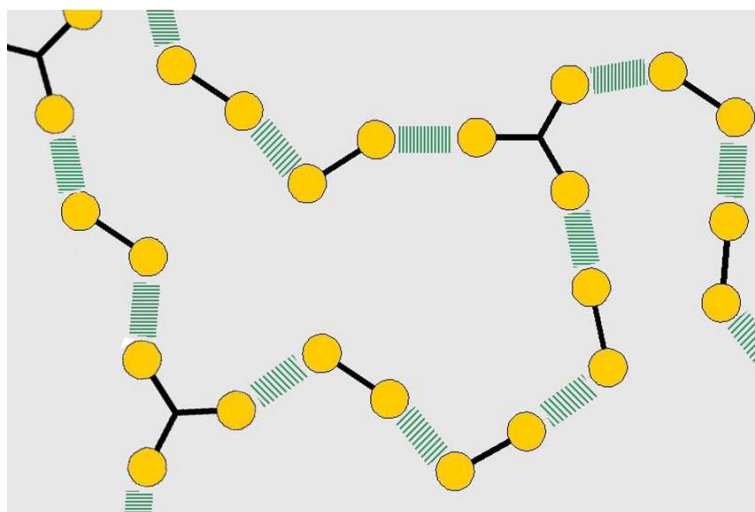
Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la synthèse de polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de dimère d'acides gras végétaux. Suivant le grade utilisé, ces produits peuvent contenir un taux variable de trimère d'acide gras (Figure 10.1). De cette manière, on peut donc envisager la synthèse de réseaux supramoléculaires d'une manière analogue à celle du polymère supramoléculaire décrite dans le chapitre précédent.

10.1 Synthèse

Afin d'avoir un taux de trimère élevé ainsi qu'un taux de monomère très faible, le dimère d'acide gras choisi a été l'Unidyme 60 de chez Arizona Chemicals qui est un mélange équimolaire de dimère et de trimère, le taux de monomère étant très faible ($< 0.1\%$). Comme il n'existe pas d'autres grades ayant un fort taux de trimère et un taux de monomère négligeable, nous avons préparé un mélange, Uni 40, partir d'Unidyme 60 et d'Unidyme 14 (dimère pur de même base végétale que Unidyme 60). Ce mélange contient 67 % en masse d'Unidyme 60 et 33 % d'Unidyme 14. Le mode opératoire est le même que pour la synthèse d'**UD_1014**.



(a)



(b)

FIG. 10.1: Formule chimique du trimère d'acides gras. Vue schématique d'un réseau formé de molécules bi- et trifonctionnelles.

Synthèse de UD_1060, 1

10 g (17.8 mmol) d'Unidyme 60 sont réagis avec 5 g (39.1 mmol) d'**UDETA** à 190 °C pendant 24 heures. Après 18, 20, 22 et 24 heures de réaction, l'eau du milieu réactionnel est évaporée sous vide pendant 10 minutes. L'excès d'**UDETA** est éliminé par extraction liquide-liquide d'une solution de chloroforme (100 mL) par un mélange méthanol/eau 30 :70 v/v (4×100 mL) et un mélange méthanol/eau/HCl 30 :60 :10 v/v (2×100 mL) d'une solution de chloroforme (100 mL). Le chloroforme

est ensuite évaporé sous vide. **UD_60** est obtenu sous la forme d'un solide marron avec un point de fusion de $T_m = 80^\circ\text{C}$ et une température de transition vitreuse de $T_g = 9^\circ\text{C}$.

Synthèse de UD_1040, 2

Le mode opératoire est identique, mais le dimère d'acide gras utilisé est Uni 40. **UD_1040** est obtenu sous la forme d'un solide marron avec un point de fusion de $T_m = 81^\circ\text{C}$ et une température de transition vitreuse de $T_g = 5^\circ\text{C}$.

10.2 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X aux petits et aux grands angles de **1** et **2** sont très similaires à celui d'**UD_1014**. On note la présence des pics lamellaires aux petits angles à $2\pi/q = 72\text{\AA}$ et $2\pi/q = 36\text{\AA}$, mais les ordres suivants ne sont pas observés. De même, on observe la présence des pics dûs à la cristallisation des stickers (à $5.78\text{\AA}$, $4.44\text{\AA}$ et $4.05\text{\AA}$) ainsi que le pic de l'amorphe à $4.36\text{\AA}$. Cependant, les pics cristallins sont moins intenses que dans le cas d'**UD_1014**. Le taux de cristallinité, χ , peut être calculé par intégration relative des aires des pics cristallins par rapport à l'aire totale du signal dans la gamme $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$. Comme la cristallinité dans ces matériaux est due à la cristallisation des stickers, le taux de cristallinité peut aussi être calculé par la mesure de l'enthalpie de fusion des réseaux supramoléculaires donnée par la DSC, sachant que l'enthalpie de fusion du sticker seul est d'environ $22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les taux de cristallinité déterminés selon les deux méthodes sont présentés Tableau 10.1.

L'évolution du taux de cristallinité et de la température de transition vitreuse correspond bien à ce qu'on attend. En effet, si les molécules sont bien, comme on le pense, associées par liaisons H, la présence de trimère induit des nœuds de réticulation qui ont un effet rigidifiant, d'où augmentation de la T_g . Quant à la température de fusion, il est normal qu'elle soit moins élevée dans un mélange, et plus précisément, il est plus difficile pour les stickers appartenant à des trimères de s'insérer dans la structure bicouche décrite précédemment. Il est donc plus difficile

Produit	$\chi_{\text{X-ray}}$ wt. %	ΔH_m kJ·mol ⁻¹	χ_{DSC} wt. %	Taux de trimère (mol. %)	T_g (°C)
UD_1014	56 %	13.3	60 %	0	-10
UD_1040	30 %	6	27 %	33	5
UD_1060	15 %	4	27 %	50	9

TAB. 10.1: Evolution de la température de transition vitreuse et du taux de cristallinité en fonction du taux de trimère dans les réseaux supramoléculaires.

aux stickers de cristalliser quand le taux de trimère augmente.

10.3 Rhéologie

A basse température ($T < T_m$), les réseaux supramoléculaires présentent des propriétés viscoélastiques similaires à celles d'**UD_1014**. Sur toute la gamme de fréquence 10^{-2} -10 Hz, on note la présence d'un plateau du module élastique G' avec $G' \gg G''$. A 30°C, les modules G' sont de l'ordre de 10^6 Pa (Tableau 10.2).

Produit	$G'(30^\circ\text{C})$ (MPa)	Taux de trimère (mol. %)
UD_1014	2.5	0 %
UD_1040	1.3	33 %
UD_1060	0.8	50 %

TAB. 10.2: Evolution du module élastique G' en fonction du taux de trimère.

L'évolution de G' avec le taux de trimère est assez inattendue. En effet, les trimères sont censés agir comme des points de réticulation et devraient donc faire augmenter le module. Cependant, l'ajout de trimère fait également baisser le taux de cristallinité. Or dans le chapitre précédent, dans le cas d'**UD1014**, nous avons montré que les domaines cristallins agissent comme des points élastiquement actifs. L'ajout de trimère a donc deux effets antagonistes sur la valeur du module au plateau. Cependant, il semble que l'abaissement du taux de cristallinité l'emporte sur

la création de points de réticulation par le trimère, expliquant ainsi la baisse du module élastique.

La variation du module G' au plateau avec la température est différente d'un produit à un autre. Dans le cas d'**UD_1014**, la valeur de G' au plateau décroît progressivement quand la température augmente de 30 à 80 °C (voir chapitre précédent). Dans le cas d'**UD_1040**, la valeur de G' reste constante jusqu'à 60 °C puis décroît rapidement jusqu'à la fusion (Figure 10.2).

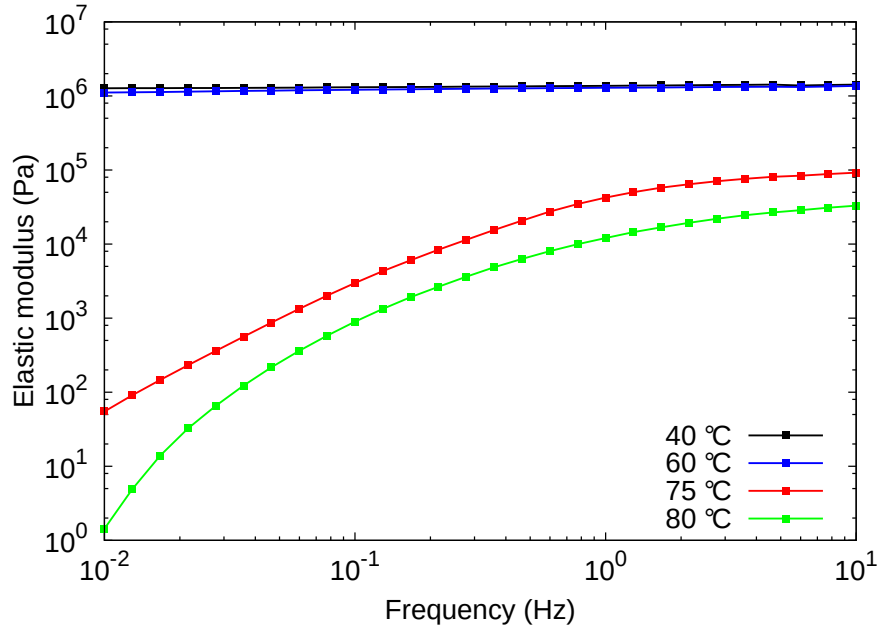


FIG. 10.2: Evolution de G' avec la température pour **UD_1040**

Le cas d'**UD_1060** est encore différent. Alors que pour **UD_1014** et d'**UD_1040**, la dérivée $\partial G'/\partial \omega$ au plateau est nulle à toute température, dans le cas d'**UD_1060** $\partial G'/\partial \omega$ est négatif et diminue quand la température augmente (Figure 10.3).

Ceci veut dire que le réseau formé par **UD1060** est imparfait ($\partial G'/\partial \omega < 0$), alors que celui formé par **UD1040** est parfait ($\partial G'/\partial \omega = 0$).[1] Ici encore le taux de trimère a deux effets antagonistes. En abaissant le taux de cristallinité, le taux de trimère augmente la distance entre domaines cristallins. Or, pour que ce réseau soit élastique, les domaines cristallins doivent être pontés par les chaînes polymères supramoléculaires dans les zones amorphes (le degré de polymérisation est de l'ordre

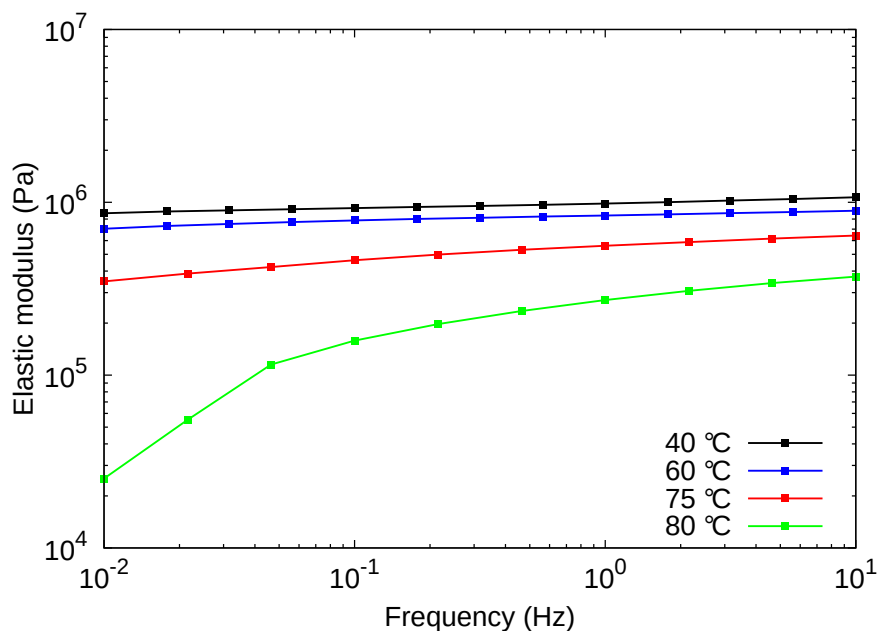


FIG. 10.3: Evolution de G' avec la température pour **UD_1060**

de 20-25). De plus le taux de trimère augmente le nombre de branchements dans les zones amorphes. Cependant, si la distance entre les domaines cristallins et la longueur de ces chaînes sont du même ordre de grandeur, des domaines cristallins ne seront pas pontés, donnant lieu à l'obtention d'un réseau imparfait. C'est ce qui doit se passer dans **UD_1060**.

Par contre, si la distance entre domaines cristallins est plus petite que la longueur des chaînes dans les zones amorphes, la présence de trimère devient un avantage. En augmentant le nombre de branchements, les trimères augmentent le nombre de chaînes qui pontent les domaines cristallins. Ceci peut alors expliquer pourquoi le module élastique d'**UD_1040** évolue moins vite avec la température que celui d'**UD_1014**.

Au-dessus de la température de fusion, **UD_1040** et **UD_1060** ont un comportement totalement différent de celui d'**UD_1014**. Au chapitre précédent, on a montré que ce dernier s'écoulait comme un fluide visqueux. **UD_1040** et **UD_1060** présentent le même comportement mais seulement au-dessus de 95-100 °C. Dans la gamme de température 90-93 °C (resp. 90-91 °C), les modules G' et G'' de **UD_1060**

(resp. **UD_1014**) ont comportement non newtonien. La même dépendance des modules en fonction de la fréquence peut être décrite par une loi de puissance :

$$G' \propto G'' \propto \omega^u$$

L'exposant $u \simeq 0.7$, mesuré pour **UD_1060** et **UD_1014**, est caractéristique d'un système proche du point de gel (Figure 10.4).

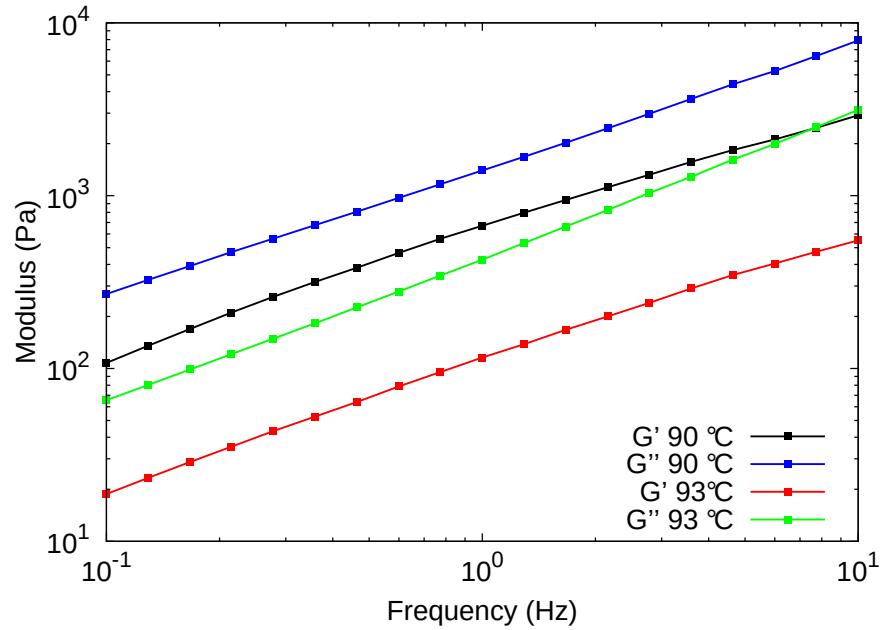


FIG. 10.4: Comportement viscoélastique de **UD_1060** au-dessus de T_m . Les modules ont la même dépendance en fréquence : $G' \propto G'' \propto \omega^u$.

Dans le chapitre précédent, nous avons calculé le degré de polymérisation par analogie avec la polycondensation. En introduisant la présence de composés multifonctionnels, on peut alors écrire :[5]

$$\overline{DP}_n = \frac{fp + 1 - rp}{1 - p}$$

et

$$\overline{DP}_w = \frac{(f-1)^2(p)^2 + (3f-2)p + 1}{(1-p)(fp-1-p)}$$

où f est la fonctionnalité moyenne et p le taux d'association.

Au point de gel, $\overline{DP}_w$ tend vers l'infini.[5] Cette condition est vérifiée quand p tend vers $p_c = 1/(f - 1)$, où p_c est le taux d'association critique.

Produit	Taux de trimère	f	$p_c = 1/(f - 1)$	p à 100°C
UD_1040	33 %	2.33	0.75	0.89
UD_1060	50 %	2.5	0.67	0.89

TAB. 10.3: Evolution de la fonctionnalité moyenne et du taux d'association nécessaire pour atteindre le point de gel.

Comme montré dans le Tableau 10.3, la valeur du taux d'association p des stickers est largement supérieure à la valeur critique prévue par la théorie de la gélification. De plus à 200 °C, p vaut encore 0.80, ce qui veut dire qu'à cette température, **UD_1040** et **UD_1060** pourraient encore se comporter comme des gels, ce qui n'est pas observé ici.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans la structure cristalline, des boucles pouvaient se former. La structure moléculaire y est propice et la très grande proportion de trimère conduit à imaginer que la présence de telles boucles persistent dans le fondu. Ceci aurait pour effet de diminuer la fonctionnalité effective de certains composés. En effet, la fonctionnalité globale de deux dimères qui forment une boucle est de zéro (Tableau 10.4).

Boucle possible	Fonctionnalité de la boucle
dimère + dimère	0
trimère + dimère	1
trimère + 2 dimères	-1

TAB. 10.4: Les boucles possibles et leur fonctionnalité.

Si b est la proportion de boucles, on peut alors écrire la nouvelle fonctionnalité moyenne comme :

$$f_e = \frac{2N_2 \times (1 - b) + 3N_3 \times (1 - b)}{N_2 + N_3}$$

où N_2 et N_3 sont respectivement le nombre de molécules di et trifonctionnelles. On peut alors en déduire l'évolution de f_e en fonction de b pour **UD_1060** (Tableau 10.5) :

Taux de boucle	f_e	$p_c = 1/(f_e - 1)$
0 %	2.5	0.66
10 %	2.25	0.8
15 %	2.125	0.9
20 %	2 %	1

TAB. 10.5: Evolution de la fonctionnalité effective f_e en fonction du taux de boucle pour **UD_1060**.

Le taux de boucle a donc un effet dramatique sur la fonctionnalité effective f_e . Ainsi s'il y a 15 % de boucles, p_c est de l'ordre de 0.9 alors que p est de l'ordre de 0.89 à 100 °C. Comme p varie doucement dans cette zone de température, on passe alors progressivement d'un système qui gélifie vers 90°C, à un système visqueux vers 100°C.

Troisième partie

Elastomères supramoléculaires

Chapitre 11

Synthesis and characterization of supramolecular rubbers

Abstract

We describe the synthesis and chemical structure analysis of supramolecular rubbers based on fatty dimer acids, diethylene triamine and urea. The material is prepared by bulk condensation at the 100 g scale. Infrared, ^1H , ^{13}C , COSY and HSQC NMR are used to elucidate the structures, to follow the reaction kinetics and for $\overline{DP}_n$ measurements. The first step is the formation of an amine terminated polyamide with $\overline{DP}_n \approx 1.8$. The molecular weight distribution is the one expected from thermodynamic equilibrium. In the second step urea is allowed to react with primary and secondary amine groups. The competition between grafting, chain extension and cyclization determines the final structure and properties of the material. This competition is well correlated with a simple kinetic model between side-reactions.

Introduction

For the past decade, supramolecular chemistry has become an important tool for polymer chemists as it is very useful for tailoring the properties of the polymers using the reversibility of the non-covalent interactions.[1-9] Good mechanical properties are usually associated with high molecular weights. This implies a high melt viscosity [ref] and prevents the materials from being processed under standard

conditions. Therefore, a compromise has to be found between the melt viscosity and the mechanical properties of the material. Hydrogen-bonded supramolecular polymers are good candidates to address this issue. Indeed, it has been reported that well designed hydrogen bonds stickers may have high association constant. The H-bonds may behave at room temperature as a covalent bond.[1,2] Therefore at standard processing temperatures ($T \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), when hydrogen bonds are disrupted, the polymer has a low viscosity while at low temperatures a hydrogen bonded network forms, increasing virtually the molecular weight and thus the mechanical properties. Many polymers have been successfully modified with hydrogen bonded stickers and the mechanical properties are dramatically improved.[2,4-7]

Among polymers, elastomers appear to be a class on their own. Indeed elastomers are soft and resilient materials omnipresent in everyday life and able to undergo high reversible deformations. Such materials can be obtained in two ways. The first one is to crosslink chemically long flexible polymer chains (natural rubber, poly-dimethylsiloxane). Elastomeric properties result from the formation of covalent bonds between the chains, which unfortunately prevent from reprocessing the material. The second one is to use strong physical interactions between chains. The formation of so-called thermoplastic elastomers consists in creating a noncovalent network with strong physical interactions between the chains.[9-14] The physical network can be broken by heat, which leads to a (re)processable polymer.[9]

The formation of a noncovalent network can result from weak interactions such as ionic interactions, hydrogen bonds and self-assembly of block copolymers.[9] Hydrogen bonds are particularly useful to form and control the toughness of noncovalent networks thanks to their directionality and relative strength. Thermoplastic elastomers, where hydrogen bonds are used to cross-link the polymers chains, have already been obtained.[5] For example, Stadler et al. studied polybutadienes modified with phenyl urazoles grafted onto the polymer.[4] These systems have a higher elastic modulus than starting polybutadienes. However, their viscoelastic properties are poor due to the relative weakness of the association constant of phenyl urazoles (10^2 L.mol^{-1} in chloroform).[4] Ureido-pyrimidones grafted on non polar polymer

chains drastically improve the rheological and tensile properties.[2,5] This dimerization constant of these molecules is much higher than the one of phenyl urazoles (10^7 L.mol⁻¹ in chloroform [2]). This dimerization leads to the formation of very strong physical networks.[14] In the molten state, the polymer flows with a viscosity close to the starting polymer one. Recently, in order to lower the molecular weight and thus the melt viscosity of the starting polymer, hydrogen bonding units have been used for both chain extension and cross-linking of the chains to give a supramolecular elastomer.[13] Nevertheless, the starting materials are always polymer chains with a degree of polymerization at least 15 and the strain at break are low ($\sim 150 - 200\%$).

Recently, we reported the synthesis of molecular materials with elastomeric properties such properties and having the ability to self-heal.[15] In contrast to most supramolecular polymers which requires careful chemical synthesis, the materials described in this paper are merely obtained by bulk condensation of raw materials. Moreover, one of the starting materials, the fatty dimer acid, stems from vegetable oleochemistry and consequently is not a pure product, but a controlled mixture of monomer, dimer and trimer acids. Unexpectedly, these apparently unfavorable conditions greatly help to obtain a functional material with optimized non covalent interactions and no tendency to crystallization.

In this work, the molecular details which may be responsible of the unique properties are examined. We report the two-step bulk synthesis of these supramolecular elastomers from a fatty dimer/trimer acid mixture. The structure of each product was characterized by both ¹H and ¹³C NMR in order to understand the formation of the network via H-bonds. Due to side reactions during the second step, the final product revealed a complex microstructure, with three different possible stickers. The kinetics of the second step, studied by ¹H NMR, was carried out in order to understand the driving force for the network's formation. It shows that the second step is first under kinetics control which leads to moderate chain extension during the first hour of reaction. As reaction proceeds, the reaction is under thermodynamic control. This leads to chain breaking and formation of amidoethylimidazolidone end-groups, meaning that the initial chain extension is not the key parameter for

the formation of the network.

Experimental section

Materials

Fatty dimer acid Empol 1016 was kindly provided by Cognis (DA, Figure 11.1). Diethylene triamine (DETA, MW = 103 g, 98.5%) and urea (MW = 60 g, 99%) were purchased from Acros. All the compounds were used as received.

Synthesis

N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]hexanamide, 1.

The synthesis has already been described .[16]

IR. ν = 3275, 3097, 2957, 2928, 2870, 1681, 1660 (shoulder), 1550, 1501, 1455, 1440 (shoulder), 1375, 1315, 1283, 1262, 1201, 1157, 1117, 1085, 1060, 1027, 931, 722 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 0.87 (t, 3H, J = 6.9 Hz, CH_2CH_3), 1.29 (m, 4H, J = 6.2 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 (q, 2H, J = 7.6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.14 (t, 2H, J = 7.6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 3.31 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.40 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 3.42 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.51 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 4.63 (s, 1H, NH imidazolidone), 6.27 (s, 1H, NH amide).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 13.73 (CH_3), 22.16 (CH_2CH_3), 25.11 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 31.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.50 ($\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 37.77 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 38.13 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 42.76 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 45.09 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 163.22 ($\text{C}(\text{O})$ imidazolidone), 173.50 ($\text{C}(\text{O})$ amide). Anal. Calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (251.33) : C 62.13, H 8.42, N 16.72, O 12.73. Found C : 61.92, H 8.59, N 16.59, O 12.90.

Oligoamide OA 1016, 2

Empol 1016 (175 g, 0.31 mol) was condensed with diethyletriamine (70,3 g, 0.68 mol) at 160 °C under a nitrogen purge for 24 h. Unreacted diethylenetriamine was extracted 4 times with a mixture $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (270/290/130 w/w). The

solvents were evaporated under vacuum (0.5 mmHg) at 60°C until constant weight.

IR. $\nu = 3291, 3074, 2953$ (shoulder), 2922, 2870 (shoulder), 2853, 1646, 1553, 1462, 1440 (shoulder), 1378, 1271, 1127, 722 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$) : $\delta = 0.8\text{--}1.25$ (m, cyclic CH axial), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 1.13 (m, (cyclic CH)- CH_2), 1.26 (m, CH_2 chain), 1.58 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.0 (m, cyclic CH equatorial), 2.16 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.37 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ chain), 2.55 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$ cycle), 2.57 (m, $\text{NHCH}_2\text{C}_2\text{NH}_2$), 2.66 (m, $\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.71 (m, CH_2NH_2), 3.23 (m, $\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5.07-5.36 (m, $\text{CH}=\text{CH}$ cycle + chain).

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$) : $\delta = 173.6$ ($\text{C}(\text{O})$), 51.5 ($\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 48.5 ($\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$), 41.6 ($\text{CONH}-\text{CH}_2$), 39.1 (CH_2NH_2), 36.7 (CH_2-CONH), 31.9 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 29.6-29.4 (CH_2 chain and CH), 25.8 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}$), 22.6 (CH_2-CH_3), 14.09 (CH_3)

Oligoamide OA 1016 reacted with urea, UOA 1016, 3

OA 1016 (72 g) was condensed with urea (16.97 g, 0.28 mol) under a nitrogen atmosphere for 440 minutes. As the reaction proceeded, the ammonia release was decreasing and the temperature was increased. A temperature ramp was applied. The bulk was first heated at 135°C for 210 minutes, 145°C for 50 minutes, 150°C for 50 minutes, 155°C for 50 minutes and 160°C until gelation of the system. The resulting solid was then washed 4 times with water to remove excess urea.

IR. $\nu = 3280, 3081, 2951$ (shoulder), 2919, 2868 (shoulder), 2850, 1690 (shoulder), 1643, 1611 (shoulder), 1496, 1463, 1434 (shoulder), 1375, 1261 (broad), 770, 720 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$) : $\delta = 0.8\text{--}1.25$ (m, cyclic CH axial), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, CH_3), 1.13 (m, (cyclic CH)- CH_2), 1.26 (m, CH_2 chain), 1.58 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.0 (m, cyclic CH equatorial), 2.16 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.37 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ chain), 2.52 (m, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$ cycle), 3.15 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ amide), 3.23 (m, $\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2$ amide and $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NCH}_2$ urea), 3.26 (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2$ amide), 3.32, (t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ imidazolidone), 3.43, (t,

NCH₂CH₂NH imidazolidone), 5.07-5.36 (m, CH=CH cycle + chain).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃/CD₃OD) : δ = 175.5 (C(O) amide), 163.5 (C(O) imidazolidone), 160 (C(O) ureas), 46 (H₂N-C(O)NH-CH₂), 44.7 (C(O)NH-CH₂-CH₂), 42.3 (C(O)N-CH₂ cyclic), 37.7 (C(O)N-CH₂ linear), 35.7 (CH₂-C(O)NH amide), 31.4 (CH₂-CH₂-CH₃), 30-29 (CH₂ and CH), 25.3 (CH₂-CH₂-CONH), 22.2 (CH₂-CH₃), 13.4 (CH₃)

Nuclear Magnetic Resonance, NMR

¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 (at 400 MHz and 100 MHz respectively). All chemical shifts (δ) are reported in ppm downfield of TMS. All spectra were recorded in a CDCl₃/CD₃OD (90/10 v/v) mixture at 298 K. NMR prediction spectra were achieved with the software NMRPredict®.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR

A Bruker TENSOR 37 fitted with a SPECAC Goldengate heating diamond ATR stage was employed for these experiments. Before experiments, the samples were nitrogen flushed and the ATR cell was equipped with a hermetic seal in order to avoid possible oxidation at high temperature. Spectra were recorded from the bulk as a function of the temperature.

Size exclusion chromatography, SEC

SEC measurements of the polymers synthesized were carried out in CHCl₃/BzOH (80/20 v/v) at a flow rate of 1.0 mL.min⁻¹, using a 4 set of HT3, HT4, HT5 and HT6 μ Styragel columns, a Waters 590 pump, a Waters R410 RI detector and an experimental viscosimeter. Linear polystyrenes were used as calibration standards. All the solutions were filtered on Millipore filters HV 0.45 μ m prior to injection. For all polymer samples, the concentration was always equal to 0.45 % w/w. As the compounds are oligomers, the weight of chain ends has been considered to calculate $\overline{DP}_n$.

Results and discussion

Synthesis of OA 1016

Compounds **2** results from the condensation of a mixture of diacid/triacid (Figure 11.1) with diethylenetriamine (DETA) at 160 °C.

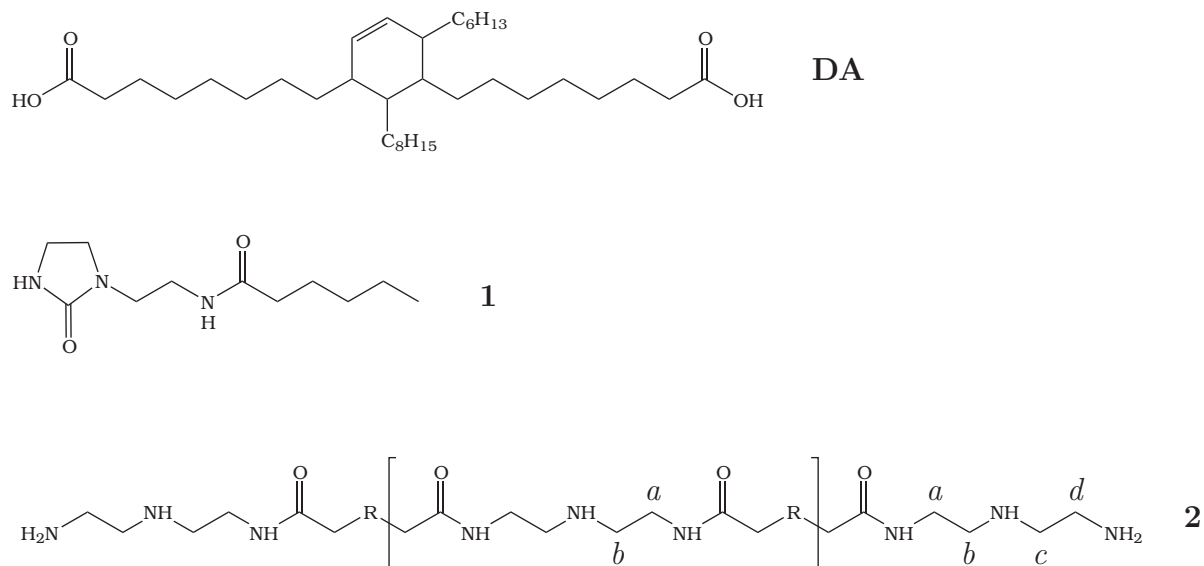


FIG. 11.1: Formulae of a dimer fatty acid **DA**, the model compound **1** and the intermediate product **2**. *a*, *b*, *c*, *d* are useful methylene protons of **2** to determine its structure and degree of polymerization.

Under these conditions, polycondensation is unavoidable[17] unless a large excess of triamine is used (more than 10 times excess). If a 10 times excess of amine was used, the amount of free amine at the end of the reaction would be significantly large, making the free amine extraction with water more difficult. In order to limit the degree of polymerization and simplify the purification process, the amine excess was limited to 2.2 times. As the triamine contains two primary amine groups and one secondary amine group, two different reactions may occur : (*i*) the reaction between an acid and a primary amine; (*ii*) the reaction between an acid and a secondary amine. Following the second reaction, *N,N*-disubstituted amides are expected with a characteristic absorption at about 1223 cm⁻¹. As such band is not present in infrared spectra or too weak to be detected, it can be concluded that this side reaction does not occur. Thus, the reaction to be considered is the condensation of a primary diamine with a mixture of polycarboxylic acids.

Molecular weight calculation

In order to describe the molecular weight distribution of such compounds, polycondensation of multifunctional reactants has been considered. For this kind of polymerization, the number average degree of polymerization $\bar{x}_n$ is equal to

$$\bar{x}_n = \frac{1 + rp \times (f - 1)}{1 - rp} \quad (11.1)$$

where r is the stoichiometric imbalance between the two functional groups, H_p is the extent of reaction and H_f is the average functionality.[17] For the same type of systems, a more complete theory has been developed by Stockmayer to determine the population of each species.[18] This model is valid whenever an assembly of $A_1, A_2, \dots, A_i \dots$ moles of different monomers bearing respectively 1, 2, ..., $i \dots$ functional groups of type A is reacted together with $B_1, B_2, \dots, B_i \dots$ moles of different monomers with 1, 2, ..., $i \dots$ functional groups of type B. Here (A_i) states for the mixture of polycarboxylic acids and (B_j) , with $B_{j \neq 2} = 0$, states for the diamine. Thus, the number $N\{m_i, n_j\}$ of oligomers made up of m_i monomers of type A and n_j monomers of type B is equal to :

$$N\{m_i, n_j\} = \frac{K \times \left(\sum_i m_i \times (f_i - 1) \right)! \times \left(\sum_j n_j \times (g_j - 1) \right)!}{\left(1 + \sum_i m_i \times (f_i - 1) - \sum_j n_j \right)! \times \left(1 + \sum_i n_j \times (g_j - 1) - \sum_i m_i \right)!} \times \prod_i \frac{x_i^{m_i}}{m_i!} \times \prod_j \frac{y_j^{n_j}}{n_j!} \quad (11.2)$$

with

$$x_i = \frac{f_i A_i}{\sum_i f_i A_i} \times \frac{p_B (1 - p_A)^{(f_i - 1)}}{(1 - p_B)} \quad (11.3)$$

$$y_j = \frac{g_j B_j}{\sum_j g_j B_j} \times \frac{p_A (1 - p_B)^{(g_j - 1)}}{(1 - p_A)} \quad (11.4)$$

$$K = (1 - p_A) (1 - p_B) \sum_i f_i A_i \quad (11.5)$$

where p_A is the extent of reaction for the A groups and p_B the extent of reaction for B. Then, the proportion of each oligomer may be calculated as a function of the degree of polymerization, x , defined by $x = \sum_i m_i + \sum_j n_j$. With a 2.2 ratio

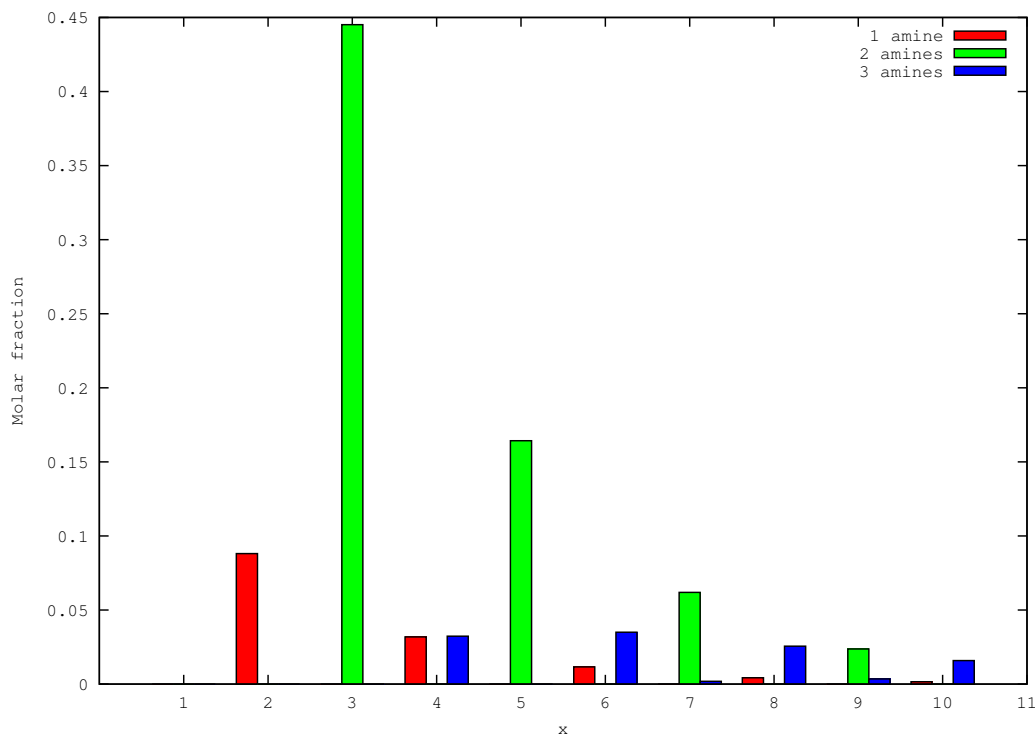


FIG. 11.2: Population of oligomers as a function of x , Flory's degree of polymerization, and the number of terminal amines. The plot takes into account only oligomers with $x < 10$, the ones with $x > 10$ being negligible.

of amine to acid, the calculation shows that the main product is the B-BA-AB-B molecule (Figure 11.2).

Thus it is possible to calculate the number average degree of polymerization with the formula :

$$\overline{x}_n = \frac{\sum_{i,j} N m_{i,n_j} \times (i + j)}{\sum_{i,j} N m_{i,n_j}} \quad (11.6)$$

For each oligomer, the number of fatty dimer groups is equal to $DP = E(x/2)$, where $E()$ denotes the integer part function. In a similar way, the average number of dimer acid groups in the molecules, $\overline{DP}_n$, can be calculated. With the experimental conditions, r is equal to 0.45, the values of $\overline{x}_n = 4.8$ and $\overline{DP}_n = 1.8$ were found, for high extents of reaction $p > 99\%$.

The number average degree of polymerization, $\overline{DP}_n$ was also determined from integration of end chain NMR signals. The characteristic group detectable by ^1H NMR are shown in Figure 11.1. From the ^1H NMR spectrum of **2**, the amount of chain end can be determined by the methylene protons H_c at $\delta = 2.57$ ppm and H_d at $\delta = 2.70$ ppm, while the peaks of methylene protons H_q at $\delta = 2.16$ ppm, H_a at $\delta = 3.23$ ppm and H_b at $\delta = 2.65$ ppm characterizes the main chain (Figure 11.1). The ratio of relative integrations of H_q to H_d signals is equal to $\overline{DP}_n$. [17] The numerical value found from the ^1H NMR spectrum, $\overline{DP}_n = 1.8$, is in excellent agreement with Stockmayer's calculations. This result is also confirmed by the SEC analysis. The number average molecular weight $\overline{M}_n$ of **2** was found equal to 1270 g.mol^{-1} , which corresponds to a $\overline{DP}_n$ of 1.8. During this first step, part of DETA molecules react twice with acids giving rise to **2a** groups (Figure 11.3(a)), while the others yield end groups **2b** (Figure 11.3(b)).

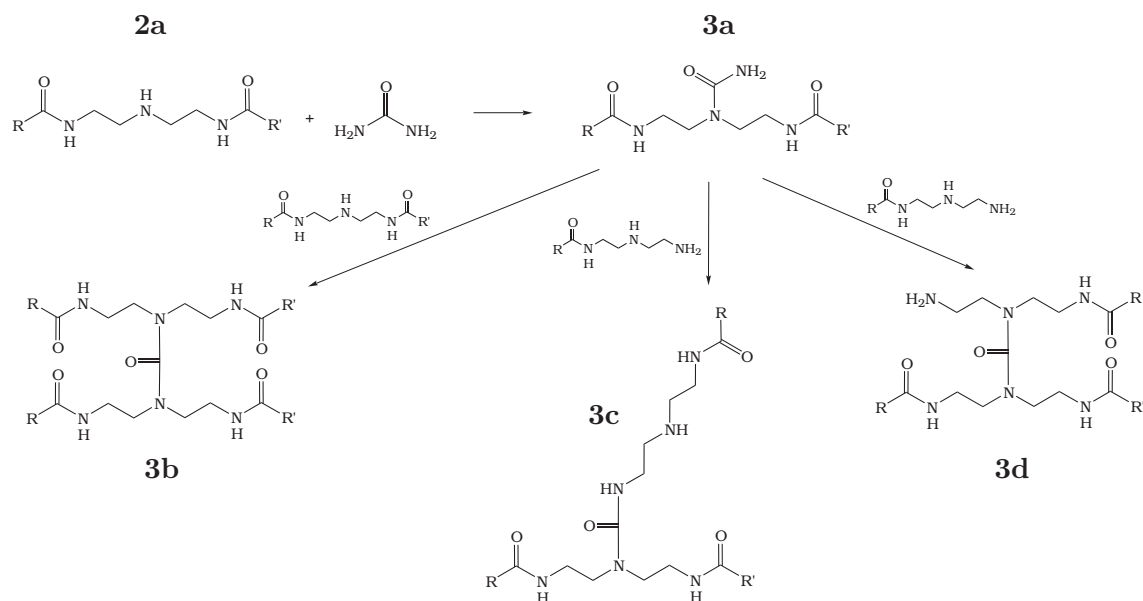
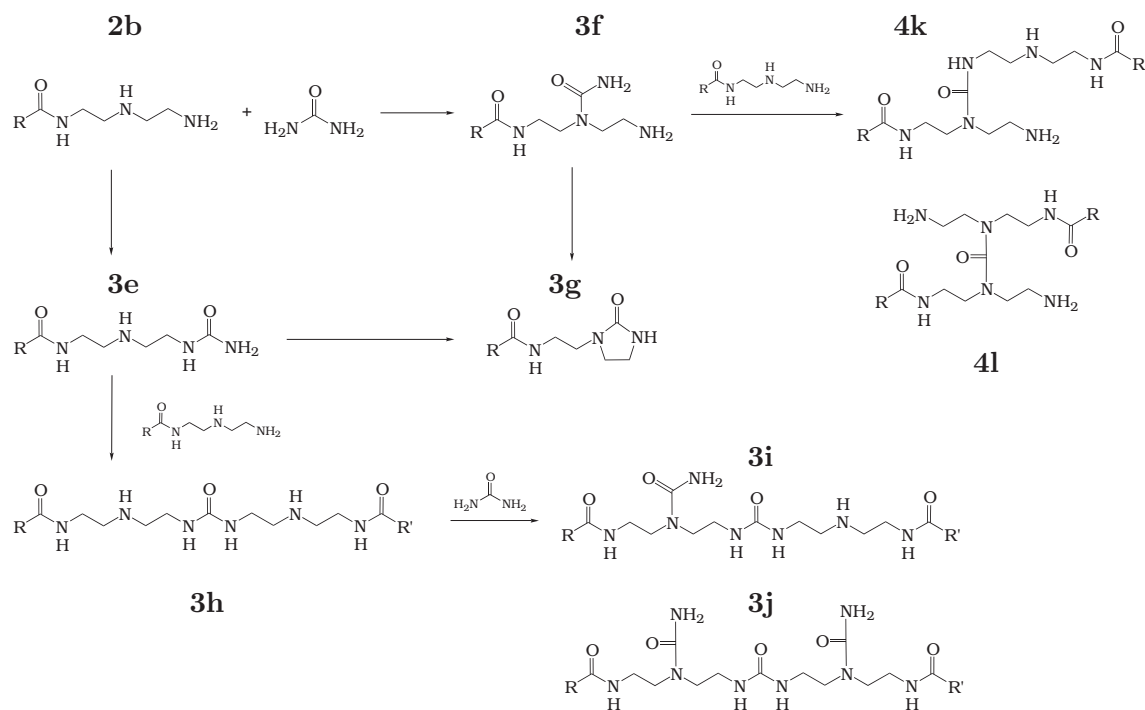
(a) Possible reactions of **2a** with urea.(b) Possible reactions of **2b** with urea.

FIG. 11.3: Possible reactions during the second step of synthesis. (a) Reactions of urea with **2a** functional groups. (b) Reactions of urea with **2b** functional groups. Some of the reactions with **2b** groups not represented since they give the same by-products as **3a**.

The relative amounts of **2a** and **2b**, r_1 and r_2 respectively, are important because they behave differently in the second preparative step. Indeed, **2b** may react with urea to give imidazolidone while two **2a** groups may crosslink chains by coupling with urea. They can be accessed both from the NMR spectra and Stockmayer's calculation and were found equal to $r_1 \approx 29\%$ and $r_2 \approx 71\%$ for **2**. As the amount of **2b** is less important than **2a**, the probability of chemical crosslinking by urea is low and imidazolidone may readily form.

Synthesis of UOA 1016 and possible side reactions

Amidoethylimidazolidone sticker (**3g**, Figure 11.3(b)) has already been synthesized and it has been shown to self-associate via multiple H-bonds.[16] Then, the aim of this reaction is to form such end groups by condensation of **2b** with urea (Figure 11.3(b)). This reaction happens spontaneously by simply mixing **2** with urea above its melting point at 135 °C. As the reaction proceeds, ammonia is produced, resulting from the NH_2 substitution of urea by an amine function of **2**. NH_3 is insoluble in the melt and evaporates which is favorable to high conversions.

As the reaction takes place in the bulk, side reactions may be important. As a result, several bridging, pending and end groups may be present in the final compound **3**. The hypothetic groups formed owing to side reactions are presented in Figure 11.3 (formulae **3a** to **3j**). As the ^1H chemical shifts of methylene protons belonging to such structures may fall in the same ppm range, a model compound **1** has been synthesized. The protons of the amidoethylimidazolidone (Figure 11.4) were assigned by ^1H - ^1H (COSY) and ^1H - ^{13}C (HSQC) correlation spectra of **1** as : H_m at $\delta = 3.16$ ppm, H_n at $\delta = 2.97$ ppm, H_o at $\delta = 3.27$ ppm and H_p at $\delta = 3.08$ ppm.

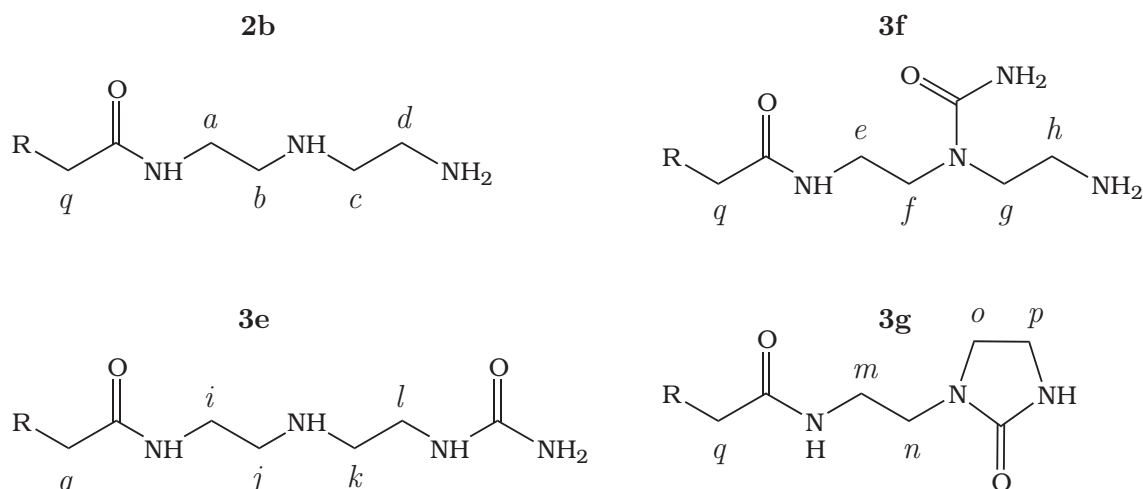


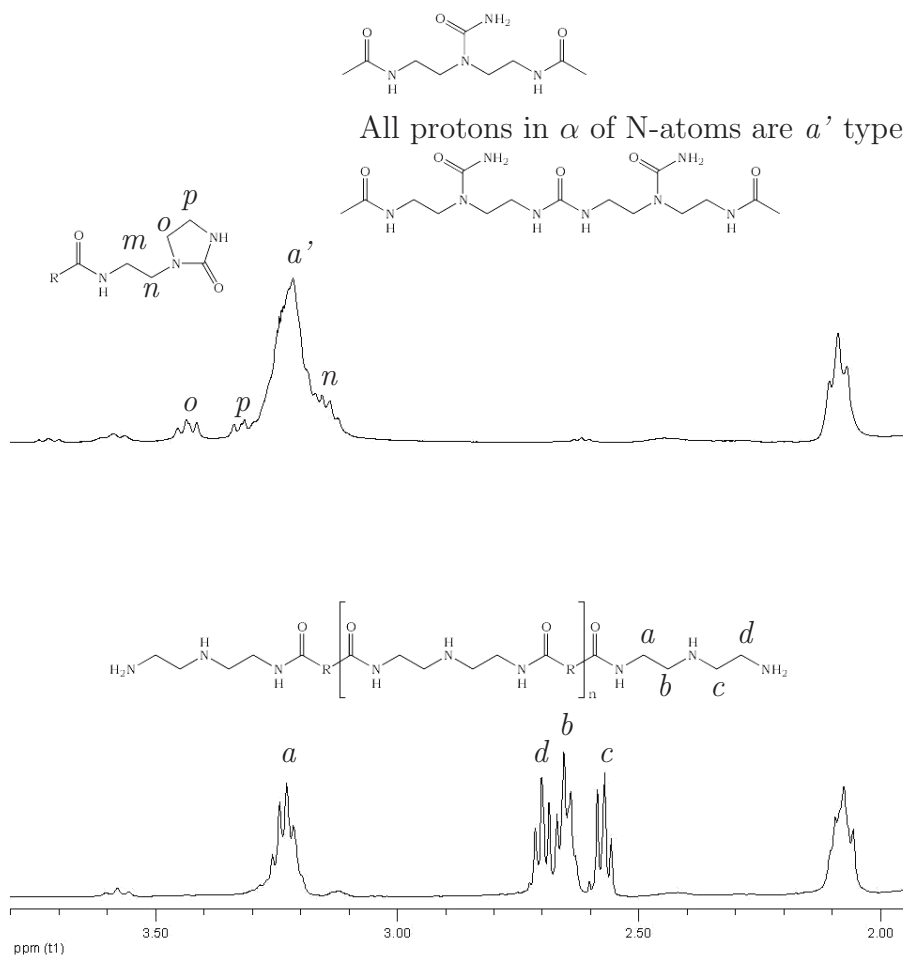
FIG. 11.4: Proton's numbering of some intermediates products **2b**, **3e**, **3f** and **3g**.

This pattern is evidently present in the ^1H NMR spectrum of **3** (Figure 11.5) meaning that **3g** groups are produced as chain end.

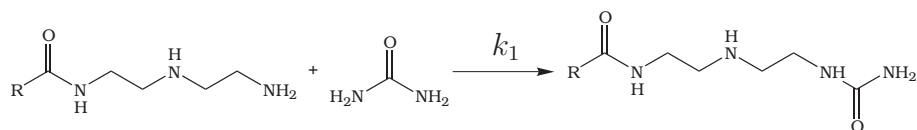
Among possible by-products, tetra-substituted ureas (**3b**, **3d** and **3l**) and tri-substituted ureas (**3c** and **3k**) have been hypothesized. From separate experiments performed on diethylene triamin/urea condensation, such structures were not detected. In more sterically hindered compounds, like **2a** and **2b**, these side reactions are more unlikely. Moreover, tetra-substituted ureas have a characteristic signal at 165 ppm which is not detected. On the other hand, ^1H NMR signals corresponding to methylene protons in the α position of amine functions eventually disappear. As there is no more amine function in the final material, structures **3h** and **3i** have been ruled out. Consequently, the final material can be described as a combination of **3a**, **3g** and **3j** fragments linked to each other by fatty dimer groups. The situation is schematically depicted in Figure 11.6.

Kinetic aspects of urea condensation

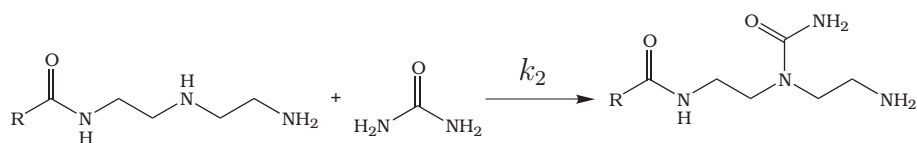
Once the improbable side reactions have been ruled out, the quantities of the different by-products formed by reaction with urea may be predicted on the basis of kinetic equations. In this way, we have to distinguish several elementary processes. The following condensations have been considered :

FIG. 11.5: ^1H NMR spectra of **2** and **3** in the range 0-5 ppm.

i) primary amine + urea



ii) secondary amine with urea



iii) primary amine + alkylurea

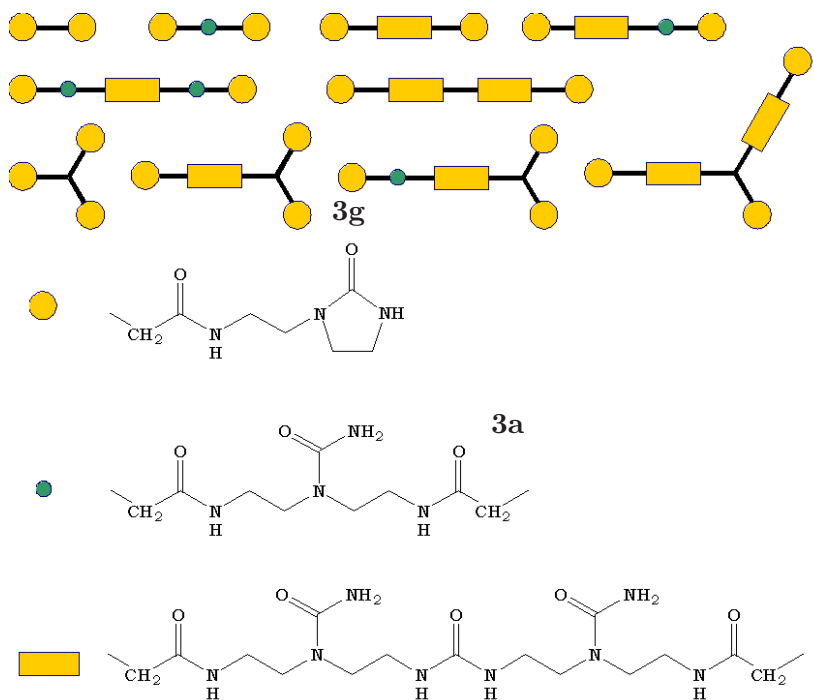
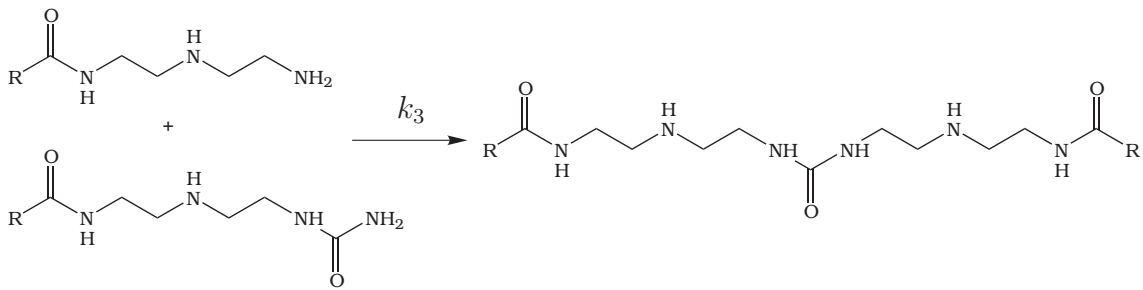
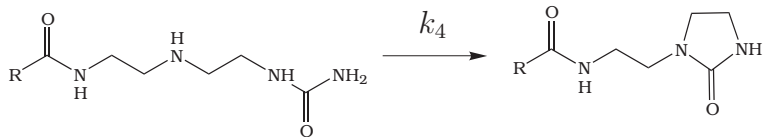


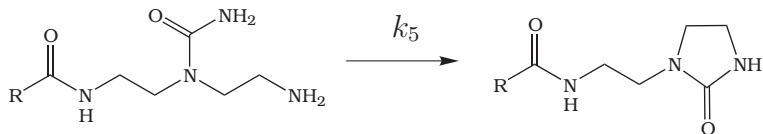
FIG. 11.6: Schematic of the molecules showing the increase of functionality during the second step considering **3a**, **3g** and **3j** as possible stickers.



iv) primary urea cyclization



v) secondary amine cyclization



For simplicity, the reaction constants k_i were taken independent of R_j fragments. Moreover, as already mentioned, NH_3 which is poorly soluble in the medium rapidly evolves making reverse reactions unlikely. From literature data,[20] it is also expected that primary amine reacts faster than the secondary one in the bulk, then k_1 and k_5 are significantly larger than k_2 and k_4 respectively. From the chemical structure of compound 3, it is clear that there is a competition between reactions *iii*) and *iv*). In contrast reaction *v*) is free of intermolecular by-products and consequently, k_5 may be conveniently fixed to infinity. Then, the evolution of the system may be described by the system of differential equations 11.7 to 11.14 :

$$\frac{dy_1}{dt} = -k_2 \times y_1 \times y_0 \quad (11.7)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = k_2 \times y_1 \times y_0 \quad (11.8)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = -(k_1 + k_2) \times y_3 \times y_0 - k_3 \times y_4 \times y_3 \quad (11.9)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = -k_1 \times y_3 \times y_0 - k_4 \times y_4 - k_3 \times y_4 \times y_3 \quad (11.10)$$

$$\frac{dy_5}{dt} = k_4 \times y_4 + k_2 \times y_3 \times y_0 \quad (11.11)$$

$$\frac{dy_6}{dt} = k_3 \times y_4 \times y_3 - k_2 \times y_6 \times y_0 \quad (11.12)$$

$$\frac{dy_7}{dt} = k_2 \times y_6 \times y_0 - k_7 \times y_7 \times y_0 \quad (11.13)$$

$$\frac{dy_8}{dt} = k_2 \times y_7 \times y_0 \quad (11.14)$$

where y_0 is the concentration of urea and y_1 to y_8 the concentrations of the different species depicted in Figure 4. This nonlinear system has been solved numerically using an order 4 Runge-Kutta algorithm, leading to the $y_1 - y_8$ quantities as a function of time. These results may be compared to the ^1H NMR data. To determine, the actual reaction rates during urea condensation, the reaction has been followed by ^1H NMR as a function of time. As the NMR solvent is a $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ mixture, the mobile protons cannot be observed, and thus, the amounts of amines, amides and ureas cannot be measured directly. However, these functions may still be traced thanks to the methylene protons in the position of N atoms. As all these signals fall in the $\delta = 2.2 - 3.5$ ppm range, despite many overlaps, the following

combination may be resolved (Table 11.1).

Symbol	δ range (ppm)	CH_2 assignment
H_a	3.10-3.39	in α of amide and urea except H_e
H_b	2.54-2.65	in α of secondary amine except H_c
H_c	2.65-2.69	$\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
H_d	2.69-2.75	in α of primary amine
H_e	3.39-3.48	$\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ imidazolidone

TAB. 11.1: Protons that can be resolved by ^1H NMR in **3d**.

The integrals of H_a to H_o (Figure 11.7) signals may be compared to the ones calculated through the formulae 11.15 to 11.19 :

$$H_a = 2 \times y_1 + 4 \times y_2 + y_3 + 2 \times y_4 + 4 \times y_6 + 6 \times y_7 + 8 \times y_8 \quad (11.15)$$

$$H_b = 2 \times y_1 + y_3 + y_4 + 4 \times y_6 + 2 \times y_7 \quad (11.16)$$

$$H_c = y_3 + y_4 \quad (11.17)$$

$$H_d = y_3 \quad (11.18)$$

$$H_o = y_5 \quad (11.19)$$

The solid lines in Figure 11.7 correspond to calculated values, the best fit were found with $k_1 = 0.17$, $k_2 = k_4 = 0.05$ and $k_3 = 1$ (min^{-1}) and y_0 constant to 1, that is to say a zero order in urea.

Characterization of the final material

The previous analyses affords a description of the material as a combination of **3a**, **3g** and **3j** building blocks. It is the purpose of this section to confirm the proposed structure by quantitative arguments. The starting material is a mixture of monomer, dimer and trimer acids in proportions m_1 , m_2 , m_3 . Unfortunately, these species cannot be distinguished by spectroscopy. However, the relative quantities are expected to vary during the reactions. Moreover, the mean acid number per

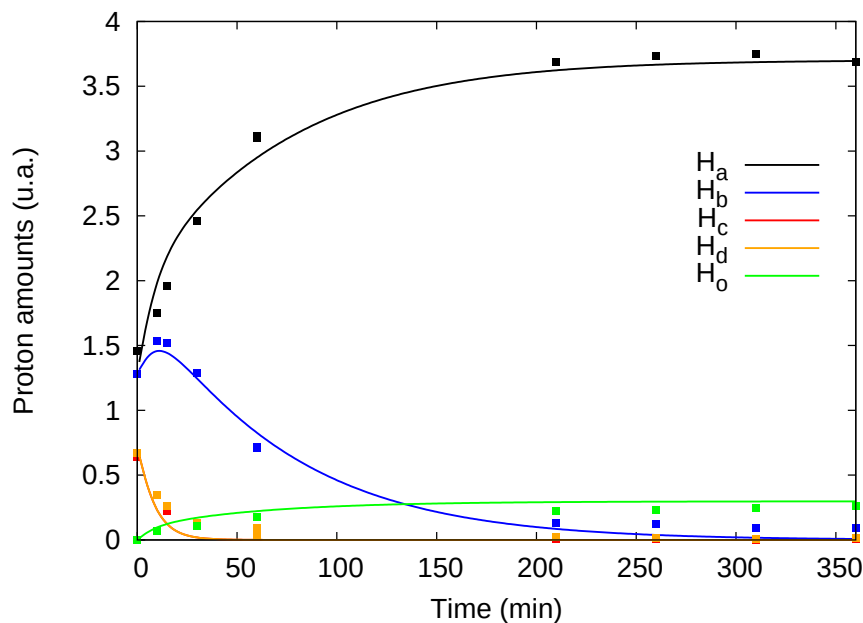


FIG. 11.7: Experimental and calculated of protons H_a to H_e as a function of time.

molecule, $m_1 + 2 \times m_2 + 3 \times m_3$, is equal to 2.02. For commodity, the whole material will be described on the basis of a dimer formula. The presence of 16 wt. % trimer derivatives is reminded in Figure 11.6. As a result of urea condensation, three types of stickers are present in the molecular material, **3a**, **3g** and **3j**, with respective quantities q_1 , q_2 , q_3 .

3a, **3g** and **3j** formulas

As all molecules formed are terminated by **3g** groups, q_3 was fixed to the value of 2, to be consistent with the description as a dimer. The two other values q_1 and q_2 are given by ^1H NMR integrations. The best fit was found with $q_1 = 2$ and $q_2 = 1.5$ (Table 11.2), which affords a polymerization number $\overline{DP}_n = q_1 + q_2 + q_3 - 1 = 4.5$ dimer fatty units.

Besides, the weight distribution after the first and the second step are not independent of each other. As side-reactions have been ruled out, **2a** gives only **3a**, which can be reflected by the relationship : $q_1 = (\overline{DP}_n - 1) \times (q_2 + q_3 - 1)$, where $\overline{DP}_n$ is the polymerization number of the first step. With the actual value $\overline{DP}_n = 1.8$, this relationship is fulfilled. Moreover, q_1 , q_2 , q_3 values are also consistent

δ , ppm / δ CHCl ₃ at 7.26 ppm.	Attribution		Formula	Integral calc. for $q1=2.0$ $q2=1.5$	Integral found
0.45 to 1.20	①	cyclic CH (axial)	$I_1 + I_2 =$ $60(q_1 + q_2 + 1)$	270	273
0.62 (triplet)		CH ₃			
1.00		CH ₂ (chain)			
1.33		CH ₂ -CH ₂ -CONH			
1.6 to 1.8		cyclic CH (equatorial)			
2.27		-CH=CH-CH (cycle)			
2.45	②	-CH=CH-CH ₂ (chain)			
4.82		-CH=CH-			
5.11		(cycle + chain)			
1.91	③	CH ₂ -CONH	$I_5 = 4(q_1 + q_2 + 1)$	18.0	17.8
2.97	⑨	NCH ₂ CH ₂ NHCO	$I_9 = 4$	52.0	52.4
3.05	⑥	-CONH-CH ₂	$I_6 = 8q_1 + 16q_2$		
3.08	⑩	NCH ₂ CH ₂ NHCO	$I_{10} = 4$		
3.16	⑦	CH ₂ CH ₂ -NCH ₂ CH ₂ NHCO	$I_8 = 4$		
3.27	⑧	CH ₂ -NCH ₂ CH ₂ NHCO	$I_7 = 4$	4.0	4.2

TAB. 11.2: Determination of the amounts of **3a**, **3g** and **3j** by ¹H NMR.

with the results of elemental analysis. Finally, in order to confirm the presence of N-carbamyl groups expected from literature but not resolved by spectroscopy, TGA experiments have been performed on dried samples. From 100 to 220 °C, a weight loss event is observed with an amplitude of -3.1 %, identified as isocyanic acid, HN=C=O by IR spectroscopy (2254 cm⁻¹). The weight loss is consistent with the cleavage of all pendant urea groups in **3a** and **3j** fragments (-3.2% expected Table 11.3).

Discussion and conclusion

Element	Abundance	Weight	wt. %	wt. % with 2 % H ₂ O	wt. % found 1 st det ⁿ
C	$46 + 41q_1 + 47q_2 = 198.5$	2382	70.18	68.78	68.23
H	$84 + 76q_1 + 88q_2 = 368$	368	10.84	10.85	11.00
N	$6 + 4q_1 + 8q_2 = 26$	264	10.72	10.51	10.91
O	$4 + 3q_1 + 5q_2 = 17.5$	280	8.25	9.86	10.03
Total		3394	100	100	100.17

TAB. 11.3: Elemental analysis of **3** with an additional 2% water. This amount of water was taken into account because of the hygroscopicity of the material.

Recently, the study of new materials based on natural resources has been prompted by ecologic and economic reasons. However, working with natural raw materials may become challenging when complex mixture are considered. In this work, the choice of oleochemicals was driven by the need of non crystallizable and multifunctional compounds in order to obtain elastomeric networks. In addition, fatty dimer acid of different compositions and vegetable origins are widely available, hence permitting to tune the end properties of the material. On the other hand, green processes, (*i.e.* in the absence of solvent) are generally sources of side reactions, usually undesired, in particular in the field of supramolecular chemistry. In the present case, the structure of the final material is determined by competition of three reactions, giving rise to **3a**, **3j** and **3g** in the $q_1 = 2 : q_2 = 1.5 : q_3 = 2$ proportions. As already mentioned, despite a polymerization number of only 4.5, this material is a self healing rubber with an elongation at break of 500 %. When using a more controlled pathway (*i.e.* by reaction of 1-aminoethyl-2-imidazolidone with the fatty dimer acid) the compound with $q_1 = q_2 = 0$ and $q_3 = 2$ is obtained. In that case, the material is also a supramolecular polymer, but with the properties of a semicrystalline thermoplastic, with an elongation at break. Thus, the "side reactions" hereby described are necessary to give birth to unique properties.

Chapitre 12

Elastic behavior and self-healing of supramolecular rubbers

Abstract

Supramolecular rubbers are prepared by condensation of urea onto ethylene diamine terminated polyamides. Two polyamide substrates based on fatty dimer acid and diethylenetriamine (DETA) with different polymerization numbers $\overline{DP}_n = 1.8$ (resp. $\overline{DP}_n = 3.3$) were used. The resulting materials can be swollen by 0-13 wt. % of *n*-dodecane. Neat materials as well as swollen ones have been investigated by DSC, rheology, X-ray diffraction and tensile tests. Neat materials display a glass transition of 29 °C (resp. 26 °C). From 90 to 180 °C, both compounds exhibit a rubbery plateau with a G' value of 2.5×10^5 Pa (resp. 4.0×10^5 Pa). Moreover creep tests revealed that the material does not flow at 90 °C and recovers its original shape after release of the stress. In swollen materials, T_g drops to 9.5 °C (resp. 4.5 °C). The viscoelastic behavior is similar to the one of the neat materials but with a G' value of 2×10^4 Pa (resp. 3×10^4 Pa). The stress-strain curves are typical of elastomeric materials with a Poisson ratio of nearly 0.5. The elongation at break is of about 300-350 % in neat materials and 550-600 % in swollen ones. Moreover, after break, swollen materials are able to self-heal at room temperature. These results are interpreted in terms of H-bonds reconstruction.

Introduction

Among materials, elastomers appear as a class of their own. They are soft, resilient and can undergo large reversible deformations [1]. This is due to the ability of stretched macromolecules to recover an entropically more favourable disordered state when the stress is released. Conventional elastomers like vulcanized natural rubber are made up of long flexible chains connected to each other by permanent links and thus cannot be reprocessed. Many systems have been developed with physical cross-links in place of chemical ones.[2] Above a certain temperature, cross-links are disrupted hence allowing the individual chains to flow. In gelatin-water gels,[3] disordered proteic chains are connected by helical nodes. In polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene (SBS),[4] polystyrene blocks are segregated in glassy microphases, linked to each other by long flexible polybutadiene chains. Alternatively, the physical crosslinks may be obtained by ionic aggregates as in sulphonated polyolefines and related compounds known as ionomers.[5] Linear polymers fitted with a certain number of H-bond stickers may also behave as elastomers.[6-8] In all aforementioned systems, polymer chains are considered linked to each other by permanent or nonpermanent bridges; in other words, we are always dealing with already polymerized moieties. Small molecules have a strong tendency to crystallize. When precautions are taken to prevent the system from crystallizing, the direct transition from glassy solid to liquid states is observed. Supramolecular polymers have been described,[9,10] in which small molecules are linked to each other to form non-permanent polymer chains. Under certain circumstances, such systems demonstrate the characteristic properties of polymers, [9-11] such as the viscoelastic behavior, adhesion, glass transition, etc.

In the pioneering work of Stadler *et al.*, phenylurazole was used as a sticker to form physical crosslinks in polybutadiene via twin H-bonds, but at large deformations, such networks have a tendency to creep. In low molecular weight systems, more than two H-bridges in parallel, as in phenylurazole, are necessary to ensure enough stability of the association. Several systems have been described based on DNA bases analogs,[12] ureidopyrimidones[10] and bisureas.[13] In addition to H-bonds, such strongly polar systems, when being combined with apolar backbones,

tend to aggregate. Once linear polymer chains may be obtained by concatenation of small molecules, stable networks are expected, when using mixtures of bi- and multifunctional units.

The common experience teaches that a broken piece of rubber can never self-repair. Potentially, all thermoplastics can be repaired by heating above T_g . To date, a few self-healing materials have been described. A trick has been proposed by White *et al.* using a dispersion of encapsulated reactive sealant,[14] instead of heating. When a crack propagates, the sealant fills the voids and quickly polymerizes thanks to a catalyst dispersed in the matrix. Chen *et al.* use the potentially reversible Diels-Alder reaction [15]. At 120°C, the material partly depolymerizes in the form of diene and dienophile pairs which in turn repolymerize on cooling. These systems suffer from different disadvantages : the number of healings is limited in the microcapsules-based materials, and the retro Diels-Alder is effective only at high temperature.

Recently, we reported the synthesis of small oligomers which give rise to elastomeric material with the ability to self-heal.[16] In this work the self-healing ability at room temperature is investigated in hydrogen bonded materials. Here, we design and synthesize molecules that associate via hydrogen bonds to form materials that show recoverable extensibility up to several hundred percent. In striking contrast to conventional cross-linked or thermoreversible rubbers when broken or cut they can be simply put together to self-heal at room temperature and recover their enormous extensibility. At high temperatures these materials flow and resume their rubber elasticity upon cooling. They can thus be easily processed, reused and recycled. We expect that heat resistance combined with unique self repairing properties should open many applications for these materials. The simplicity of the synthesis, the availability from sustainable resources and low cost of raw ingredients, fatty acids and urea, constitute an additional boon.

Experimental section

Materials.

Fatty dimer acids Empol 1018 and Empol 1016 were kindly provided by Cognis

(DA 1018 and DA 1016). Empol 1018 typically contains 81 % dibasic acid 14 % polybasic acid and 5 % monobasic acid. This compound, not produced on a regular basis, is now replaced by Empol 1028. In our experiment, Empol 1016 of similar composition but with a slightly lower monomer content has been preferred. Diethylene triamine (DETA, MW = 103 g, 98.5%) and urea (MW = 60 g, 99%) were purchased from Acros. All the compounds were used as received.

Synthesis and characterization

Ethylenediamine terminated polyamide were obtained by condensation of diethylene triamine with dimer acids following standard procedures.[16] **OA3.3, 1**, was obtained from Empol 1018 and has a number average degree of polymerization $\overline{DP}_n$ equal to 3.3. **OA1.8, 2**, was obtained from Empol 1016 and has a number average degree of polymerization $\overline{DP}_n$ equal to 1.8. **UOA3.3, 3**, and **UOA1.8, 4**, were condensed with urea following known procedures.[16]

n-dodecane swelling

The materials were swollen by *n*-dodecane at 40 °C, for varying times to have varying swelling ratios. The materials swollen by *n*-dodecane will be further referred on as **3d** and **4d**.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermograms were obtained on a DSC Q1000 apparatus from TA Instruments under helium flush. Samples were sealed in hermetic pans in order to limit evaporation of gases. The typical sequence is : a preliminary heating at 120 °C followed by a cooling at 2 °C·min⁻¹ and finally a second heating at 5 °C·min⁻¹.

WAXS and SAXS

Wide angle X-ray scattering (WAXS) and small angle X-ray scattering (SAXS) were performed, at various temperatures, in transmission mode using the CuK α radiation ($\lambda=1.54$ Å) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 25mA and 40kV. The samples were placed in a Mettler heating stage (Mettler FP 80) and

the scattered intensity was recorded on imaging plates (BAS Reader Raytest) at 100 mm from sample for WAXS and on a linear position detector (LPS55 Inel) at 710 mm from sample for SAXS. Standard data corrections were applied for WAXS and SAXS scattering profiles, which have been normalized by transmission, thickness, intensity of the incident beam, acquisition duration and finally corrected for background scattering. WAXS scattering profiles were fitted using the Peakoc Inel Software in order to separate amorphous and crystalline contributions. The crystalline rate (wt %) determined by the ratio of the integration of the crystalline peaks to the integration of the total intensity (the amorphous and the crystalline) in the 10-30° 2θ range.

Rheology

Viscoelastic behavior of the materials was probed on an ARES rheometer in the parallel plate geometry. Samples, prepared by molding at 140 °C, were 20 mm discs with an average thickness of 2 mm. Frequency sweeps were recorded at different temperatures in the 10⁻³-10 Hz range with a 1% strain.

Tensile tests

Tensile tests were performed on standard dog bones shaped samples, punched out from a plate molded at 140°C, on an Instron 5564 apparatus equipped with a 10 N load cell, at 25, 40 or 90 °C. Elongations until failure were performed with different elongation rates between 0.5 and 25 mm·min⁻¹. Creep-recovery tests were done by the following procedure : elongation at 100 % (varied strain rates), strain was maintained for 4-12 hours, and then compression until strain was equal to 0 %. The residual strain was measured after 1 night.

Self-healing

Self-healing tests were performed at 25 °C for **3d** (resp. 40 °C for **4d**) on standard dog bone shaped sample. After cutting the sample with a razor blade, the fracture was exposed to air for a varying dwell time, t_1 , at 25 °C (resp. 40°C), after which the fracture surfaces were brought back in contact. After another varying time, t_2 , at 25

°C (resp. 40°C), the sample was stretched in the same conditions as virgin samples.

Results and discussion

Synthesis

UOA3.3 and **UOA1.8** (compounds **3** and **4**) were obtained in two steps from widely available products. Fatty dimer acids have been selected as starting materials. Compared to other classical diacids, fatty dimer acids have several advantages. Being made from natural renewable resources, they are available in bulk quantities. In contrast to azelaic or other linear diacids, they are hardly crystallisable, which is an indubitable advantage for designing new elastomeric materials, as elastomers are amorphous polymer chains chemically crosslinked. Moreover, depending on preparation conditions, these materials are supplied with variable amounts of trimer acids whereas the residual of monoacid may be reduced to less than 0.3 %.[17]

The diacid was condensed with diethylene triamine to give an amine terminated polyamide mixture of oligomers with an average condensation number of about 3.3 for **3** and 1.8 for **4**. In the second step, the $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ functions are reacted with urea, leading to imidazolidone end groups. As revealed by NMR, FTIR and TGA analyses, side reactions with urea also occur, leading to alkyl urea groups in the middle of the molecule (Figure 12.1).[18] Some of these alkyl urea groups cause chain extension, while others are pendant groups. Nevertheless, all alkyl ureas may behave as stickers.

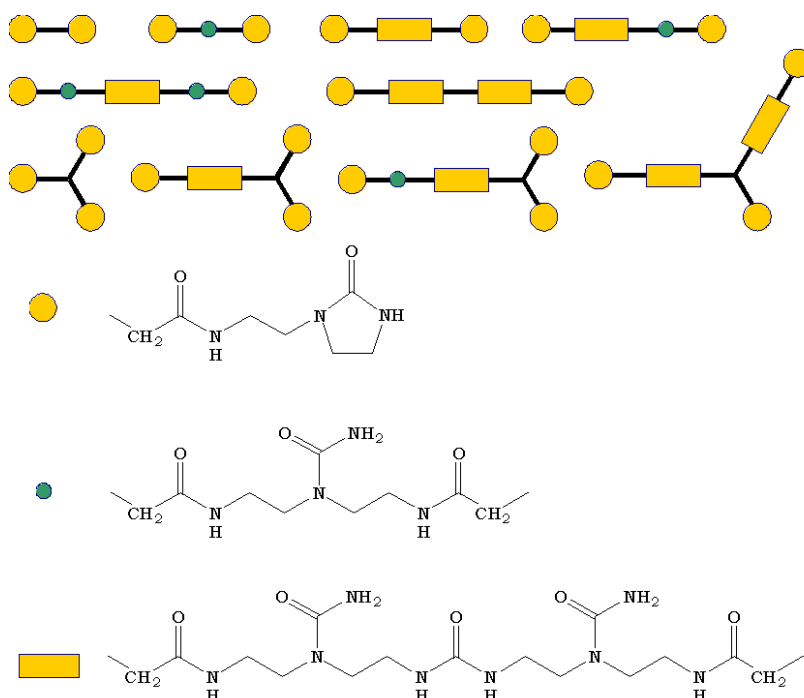
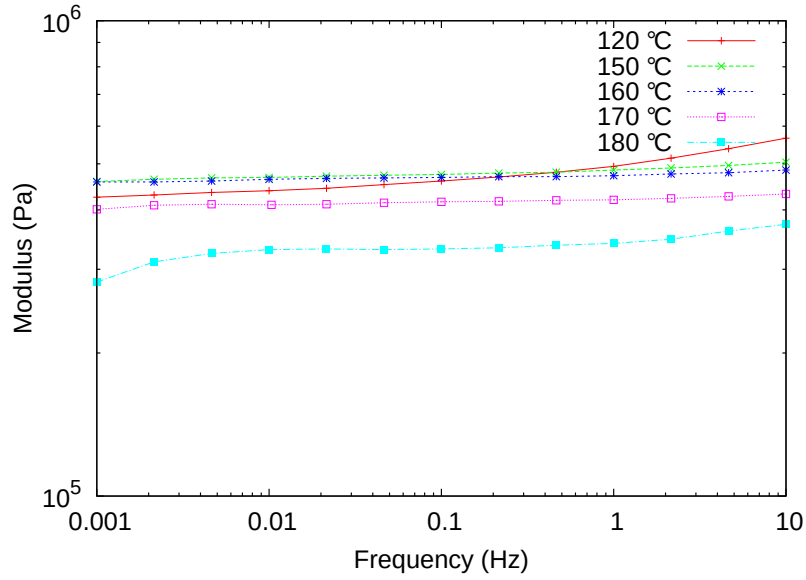


FIG. 12.1: Schematic representation of the molecular composition of the self-healing supramolecular rubber and of the network formation.

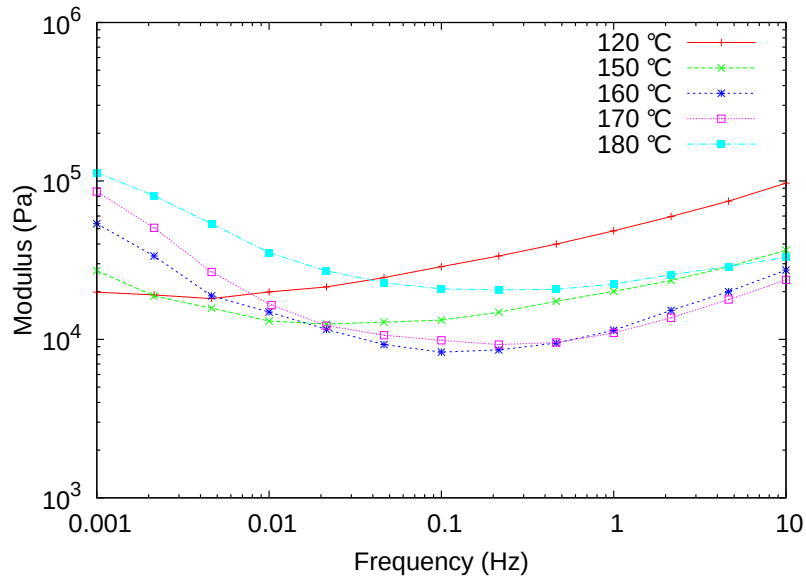
Amidoethylimidazolidone as well as alkyl urea stickers are likely to self associate via multiple H-bonds between NH and C=O functions.[18] Actually, the $\nu_{C=O}$ stretching wavenumbers of imidazolidone, amide and ureas are those of H-bonded species. The materials thereby obtained, compounds **3** and **4**, are transparent optically isotropic solids, soluble in benzyl alcohol as well as $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ mixtures, with a glass transition temperature of 26 °C (**3**) and 29 °C (**4**), and are stable up to 220 °C. According to DSC and X-ray diffraction experiments, the material is not crystalline.

*Mechanical properties of neat materials **3** and **4***

The temperature variations of the storage modulus, G' , and the loss modulus, G'' , of neat material **3** are presented in Figure 12.2(a) and Figure 12.2(b) (similar plots are obtained for **4**).



(a)



(b)

FIG. 12.2: Viscoelastic behavior in the 10^{-3} -10 Hz range of **3** as a function of the temperature (120-180 °C). a) evolution of G' showing an elastic plateau in the whole temperature range. b) evolution of G'' showing that $G'' \ll G'$.

For both **3** and **4**, the materials exhibit an elastic plateau from 120 to 180 °C, with $G' \gg G''$ as in elastomers. In the case of **4**, the terminal relaxation is visible at 180 °C, while terminal relaxation is not observed for **3** before thermal degradation.

Moreover, the absolute value of the modulus at plateau is higher for **3** ($G' \sim 4.0 \times 10^5$ Pa) than for **4** ($G' \sim 2.5 \times 10^5$ Pa). Creep-recovery experiments show that **3** and **4** do not flow even when large stresses are applied like in usual rubbers (Figure 12.3).

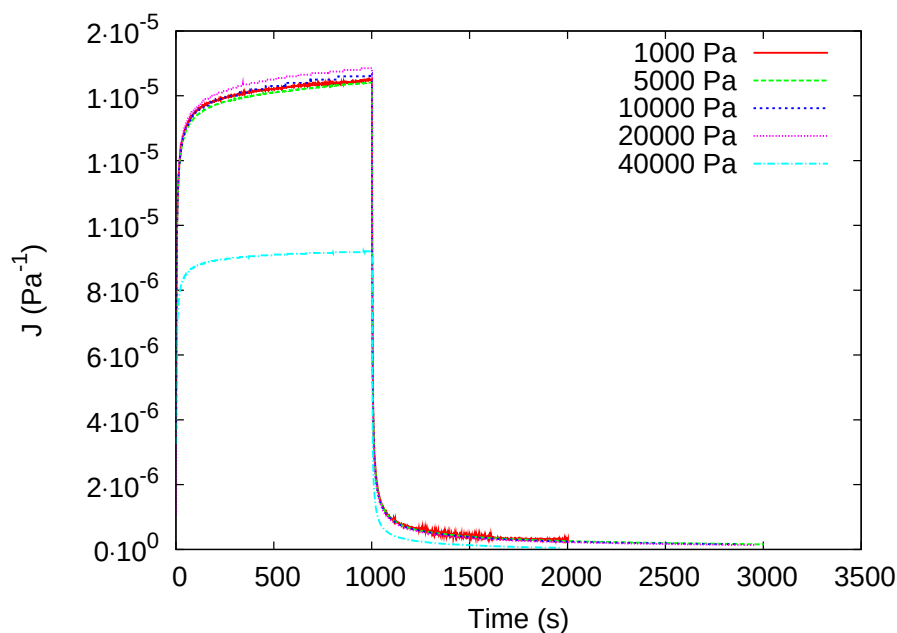


FIG. 12.3: Creep-recovery experiments showing that **3** does not flow at 90 °C when large stresses are applied for long times. The stresses were applied during 1000 s before release. $J = \gamma/\sigma$ is plotted as a function of time. The strains ϵ attained after 1000 s are given for each applied stress. 1000 Pa (1.45 %), 5000 Pa (7.2 %), 10000 Pa (14.7 %), 20000 Pa (29.7 %), 40000 Pa (36.8 %).

For example, when 40000 Pa stress is applied for 1000 s, the final strain is 36.8 %, and the residual strain is negligible when the stress is released. These results are confirmed by tensile tests at 90 °C, well above the T_g of the material. When performing tensile tests until break, the stress-strain curve of **3** is typical of an elastomer with a linear domain at short strains, followed by a softening (Figure 12.4). The Young modulus calculated at low strains is about 1.2 MPa. Using the relationship, $E/G = 2 \times (1 + \nu)$, the Poisson ratio, ν , is found nearly equal to 0.5, which is the expected value for elastomers. At last, the failure is observed at the beginning of the strain hardening phase at about 360% (Figure 12.4). Moreover, when doing deformation cycles between 0 and 100%, the plots are nearly superimpose, meaning

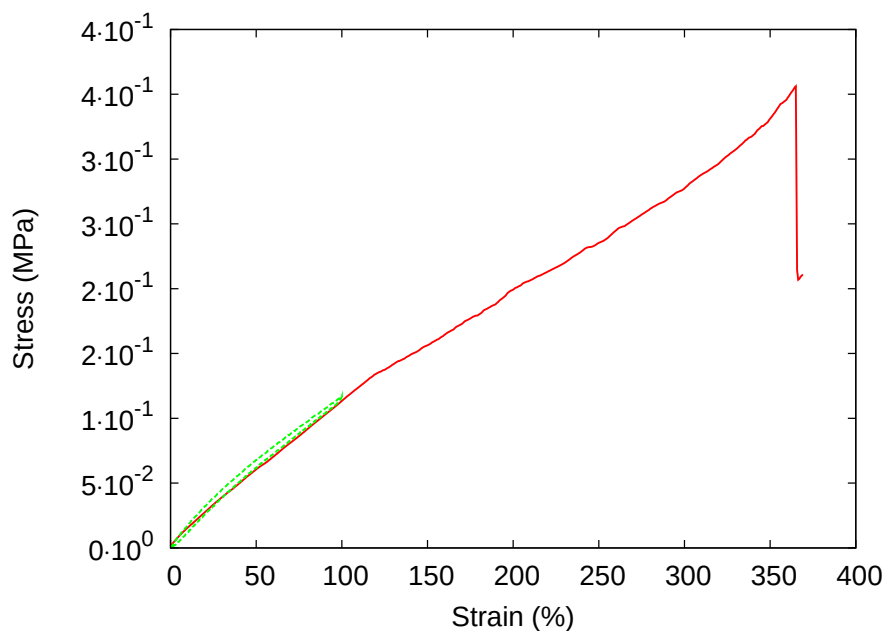


FIG. 12.4: Tensile behavior of **3** at 90°C. Elongation at break (red line) is about 350%. The bold line represents a cycle at 100% strain showing that the deformation is reversible.

that the deformation is reversible (Figure 12.4).

Finally, during a 24 h relaxation test at 100 % strain, the stress is decreased from 0.8 to 0.55 MPa. However, when releasing the deformation, the residual strain is only of about 6 % just after the test and 3 % one hour after the test, which means that **3** does not creep. Due to the reversibility of H-bonds, most supramolecular materials have a tendency to creep.[19] In **3** and **4**, the chains and the crosslinks of the network result from the association of H-bonding stickers (alkyl ureas and amidoethylimidazolidone, Figure 12.1). This means that the lifetime of the associated stickers is very long in comparison with the characteristic time of the experiments, here 24 hours. Indeed, if this lifetime was shorter than 24 hours, according to sticky reptation theory,[20] the material would behave as if no stickers were associated, that is to say as oligomers, and it would have flowed. Hence, in **3**, the recombination of stickers' pairs, which would lead to stress relaxation, is negligible, even at 90°C. This assumption is also confirmed by rheology, since from 90 to 170 °C, the materials exhibit an elastic plateau in the whole 10^{-3} -10 Hz range with meaning that the

network is nearly perfect.[21]

*Rheological properties of n -dodecane swollen materials **3d** and **4d***

Even though **3** and **4** behave as elastomers, their glass transition temperatures are too high to envision their use at room temperature. In order to lower the T_g , compounds **3** and **4** need to be plasticized. However, the plasticizer must respect several criteria : *i*) it must be compatible with the fatty backbone, *ii*) it must not affect the H-bonds association, *iii*) the boiling point must be high, *iv*) easy availability would be an advantage. From these considerations, n -dodecane seemed to be a good candidate. **3** and **4** were successfully swollen with variable amounts of n -dodecane between 8.6 and 12.6 % and the T_g were dropped to 4.5 °C for **3d** and 9.5 °C for **4d**. The variation of the glass transition of **3** with the amount of n -dodecane is presented in Table 12.1.

n -dodecane swelling ratio (wt. %)	T_g
0	26.5
8.6	7.5
11.8	6.5
12.6	4.5

TAB. 12.1: Evolution of the glass transition temperature with the swelling ratio in n -dodecane of **3d**.

Compounds **3d** and **4d** present rheological similarities with their unswollen precursors. The elastic plateau still observed is shifted towards lower temperatures (Figure 12.5).

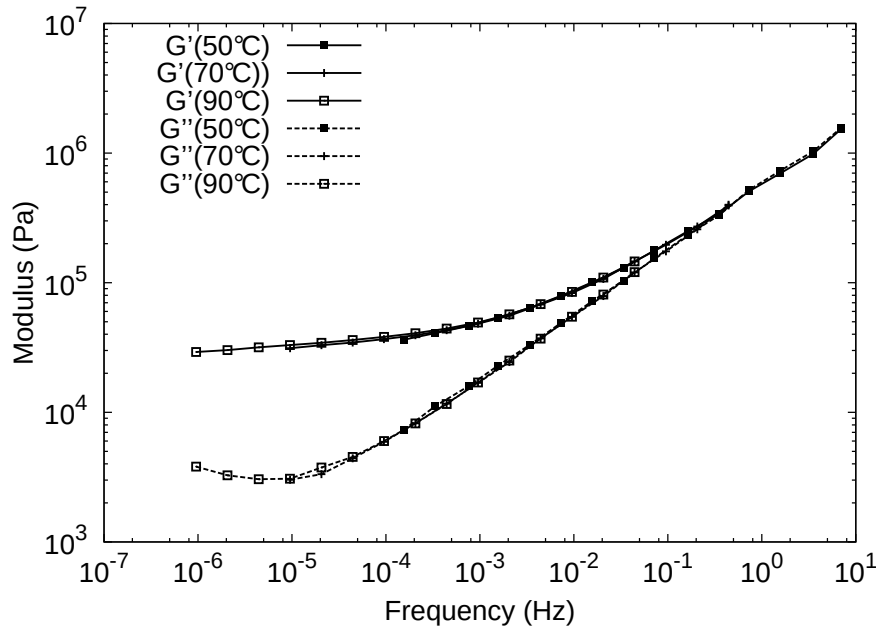


FIG. 12.5: Master curves for G' and G'' for **3d** using time-temperature superposition with a temperature reference of 50 °C

The G' values at the plateau are : $G'(\mathbf{3d}) = 3.0 \times 10^4$ Pa and $G'(\mathbf{4d}) = 2.0 \times 10^4$ Pa. Nevertheless, for a 11 wt. % swelling, the ratio of $G'(\mathbf{3})$ to $G'(\mathbf{3d})$ is equal to about 13, which is much higher than the values calculated from swelling of polymer gels theories, close to 1.2-1.35.[21] Two reasons may explain this important drop of the moduli. First, it can be interpreted in terms of structural change. For example, the modulus of a block copolymer is affected by its morpholgy.[22] The value of the modulus is different for a sphere morphology than for a cylinder morphology. The same is true when an unordered structure becomes ordered. Secondly, some H-bonds may have been hindered by the presence of *n*-dodecane and some crosslinks may have been disrupted. Then the distance between them is increased making the elastic modulus decrease. As its non swollen precursor, **3d** is creep resistant when stresses are applied for long times. At 50 °C, when a 10^4 Pa stress is applied for 80000 s, the final strain is 32 % with $d\gamma/dt = 0.04 \text{ \%} \cdot \text{h}^{-1}$. After release of the stress, the residual strain is negligible. When the applied stress is 4×10^4 Pa, the final strain is 144 % after 80000 s, while the residual strain is about 8 % after release of the stress.

*X-ray patterns of **3** and **3d***

In order to elucidate a possible structural change when swelling the materials by *n*-dodecane, X-ray diffraction patterns were recorded in both small and wide angle regions. The diffraction pattern of **3** has only two diffraction events at $2\pi/q_1 = 35 \text{ \AA}$ and $2\pi/q_2 = 4.04 \text{ \AA}$. For **3b**, the first diffraction event q_1 is slightly moved towards smaller angles meaning that in **3b**, the structure of **3** is swollen by *n*-dodecane.

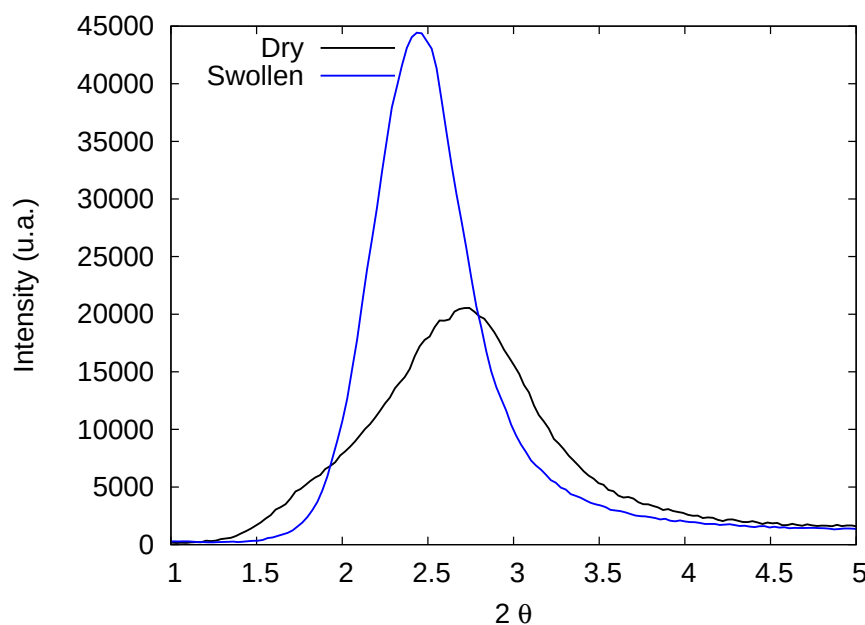


FIG. 12.6: Evolution of the small angles peak upon swelling with *n*-dodecane.

Therefore, the drop of elastic modulus is not the result of a structure change and therefore it may be the result from H-bonds hindrance.

Poisson ratio.

True elastomers have an isochoric deformation resulting in a Poisson ratio, ν , of 0.5. Image analysis is a useful tool to follow the deformation of a sample volume section during deformation. A rectangular element $w \times l$ was painted on a tensile test sample and subjected to tensile stress. The l direction is parallel to the elongation direction, therefore the ratio l_0/l is equal to the inverse of the strain $1/\varepsilon$ while $(w/w_0)^2$ is the ratio of cross-section areas. The deformation is isochoric only if $l/w^2 = l_0/w_0^2$ and thus $l_0/l = (w/w_0)^2$. Figure 12.7 shows clearly that this is the case for

UD_1016_m even at strains of about 150 %.

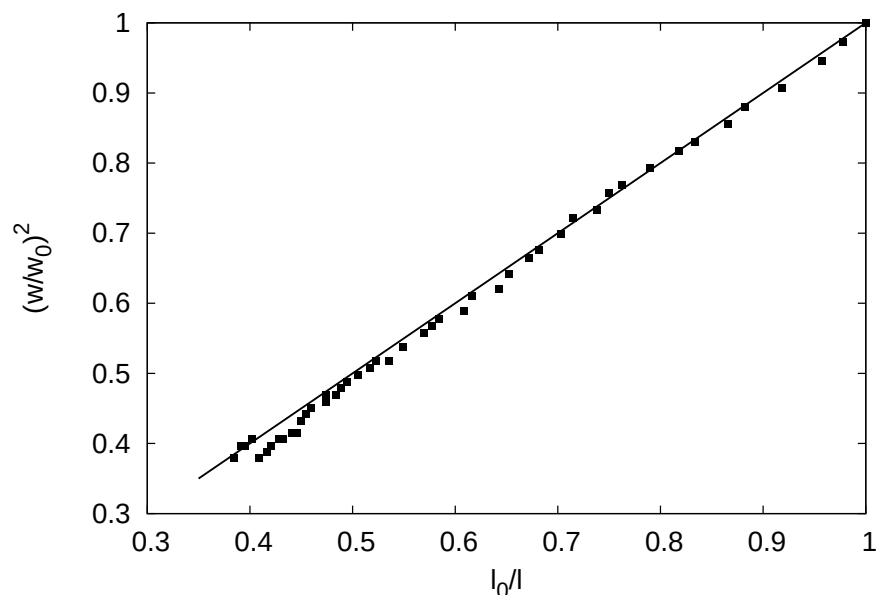


FIG. 12.7: Deformation of a rectangular element of $w \times l$ dimensions during tensile tests, showing that the Poisson ratio of the deformation is nearly isochoric. l is parallel to strain direction and is proportional to the strain ($l_0/l = 1/\varepsilon$). w is perpendicular to the strain and is proportional to the square root of the cross-section ($(w/w_0)^2$ is the cross-section)

This means that the elastic modulus is much lower than the bulk modulus, as in conventional elastomers, a property not shared by other elastic solids whose Poisson ratio is lower than 0.5 (metals, organics, ceramics...).

*Tensile properties of n -dodecane swollen materials **3d** and **4d***

As the glass transition temperature of both **3d** and **4d** is lower than room temperature, their tensile properties were tested at room temperature. A typical stress-strain plot of **3d** is presented in Figure 12.8. It resembles the one of an elastomer, but with a slight difference. At low strains the elongation modulus is high, $E = 10^6$ Pa, in comparison to the one measured by rheology $G = 3 \times 10^4$ Pa. Indeed, as the Poisson ratio of **3d** is equal to 0.5, E should follow the relationship $E = 3 \times G$ and thus be equal to 9×10^4 Pa. Even though the glass transition temperature is below

room temperature, room temperature is still in the vicinity of the T_g , which may explain this observation. Smith[23] has found that time-temperature superposition treatment[24] can be applied to rubbers to give master curve for the modulus.

In tensile tests performed at constant strain rate, the elongation rate $\dot{\epsilon}$ is not constant but proportional to $1/(1 + \epsilon)$. Moreover, $\dot{\epsilon}$ is the equivalent of $\dot{\gamma}$ in oscillatory shear experiments, where is proportional to the frequency ω of the oscillation. Therefore for low elongation strains, $\dot{\epsilon}$ is large and the material behaves like in a high frequency regime. As room temperature is close to the glass transition temperature, large viscous dissipations happen at high frequencies and make the modulus increase. Therefore the high value of the modulus measured at low strains is due to the vicinity of the T_g . An increase of the strain is equivalent to a decrease in frequency ω and thus the material will behave as in the plateau region at larger strains. The Young modulus find in the 40-100 % strain deformation is equal to 2×10^5 Pa.

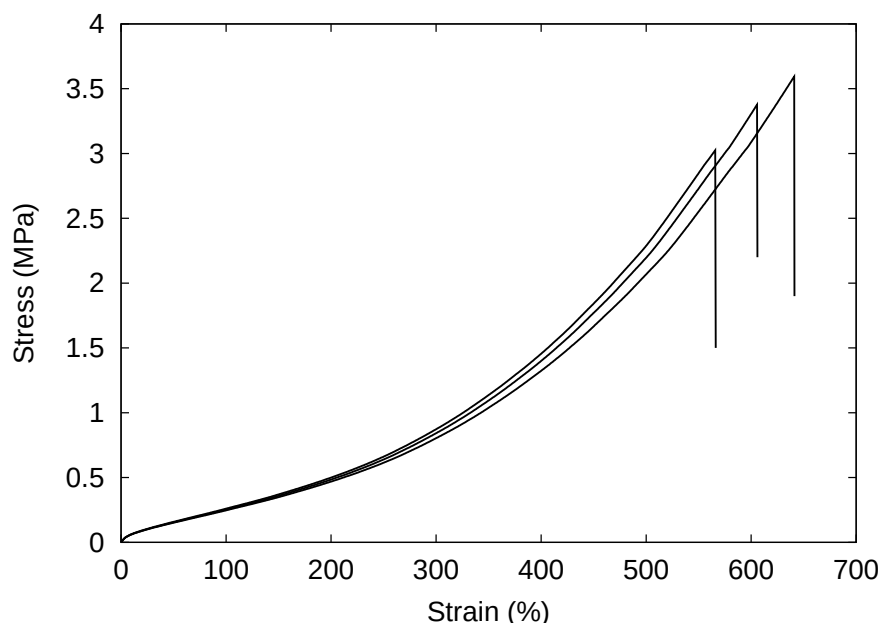


FIG. 12.8: Tensile properties of **3d** showing its elastomeric properties

However, despite this initial viscous dissipation the materials behave as elastomers, with a soft regime from 10 to 250 % and a strain hardening before the break

at about 600 % for **3d**. As the T_g of **4d** is higher than the one of **3d**, the viscous dissipation is more important than for **3d**, leading to overload of the load cell of the tensile machine. Thus for commodity, tensile tests of **4d** were performed at 40 °C and the same kind of behavior is observed for **3d**, but with a shorter elongation at break of about 550 %.

In addition to high elongation at break, elastomers have the ability to recover their initial shape even after high strains deformations meaning that the deformation is reversible. This ability was first tested through successive cycle tests at 100 % strain (Figure 12.9).

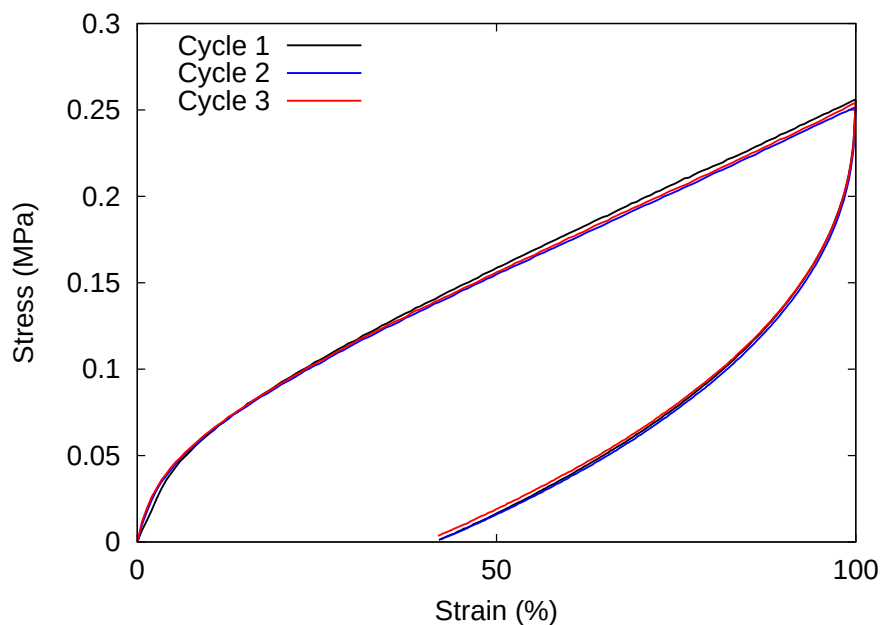


FIG. 12.9: Tensile properties of **3d** during successive cycles

At first sight, during such cycles, the deformation may be not reversible since the loading and the unloading plots do not superimpose. Indeed, during the unloading phase, the zero load is attained for 40 % and it could be assumed that the sample had flown. However, after a 2 h dwell time, the sample recovers its initial length. Once more, this phenomenon can be explained by the friction between the chains in the vicinity of T_g which makes the recovery process slow. As the sample recovers its initial shape, other cycles can be performed and their stress-strain plots superimpose

with the one of the first cycle, meaning that the deformations are reversible. Such reversible deformations were recorded even after a 400 % deformation for **3d** and 300 % one for **4d**, with residual strains not larger than 5 %.

Finally, because of crosslinks, elastomers do not creep when large stresses are applied for long times. Therefore **3d** samples were stretched at 100 % with various strain rates (0.5 to 10 mm·min⁻¹) and the strain was maintained for 12 hours before releasing the strain (Figure 12.10). The stress at the end of the strain plateau seems to be independent of the strain rate at 100 % and is equal to $\sigma_\infty \simeq 0.1$ MPa.

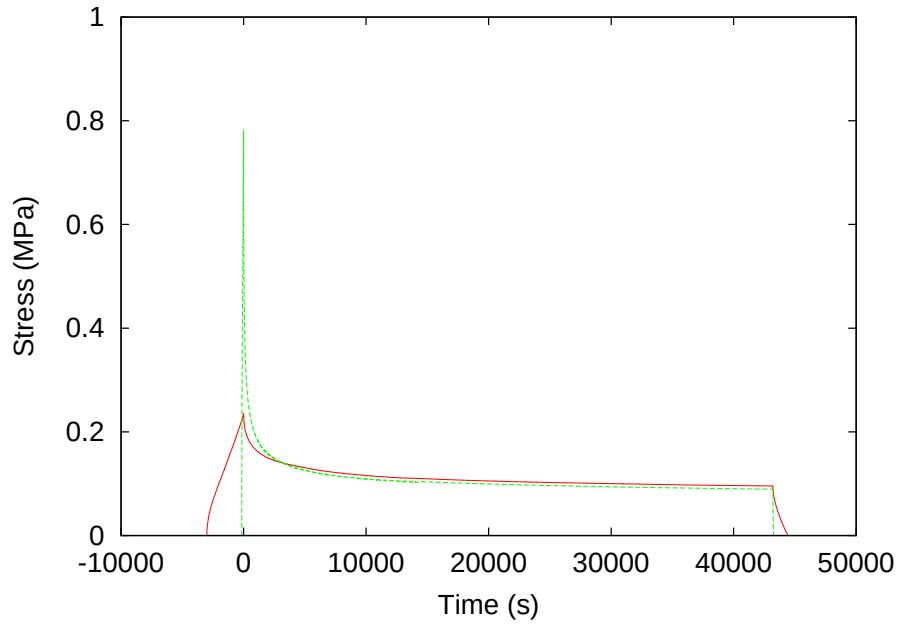


FIG. 12.10: Long time creep experiments. Samples of **3d** are stretched at 100 % for two elongation rates (0.5 mm·min⁻¹ (red), 10 mm·min⁻¹ (green)). Time $t = 0$ was taken at the beginning of the strain plateau. The 100 % strain is maintained for 12 hours before unloading the samples. Even though the stress at the beginning of the strain plateau depends on the elongation rate, the stress after 12 hours is independent of the elongation rate.

For covalently crosslinked polymers, the stresses can be fitted by the empirical equation of Chasset and Thirion :[25]

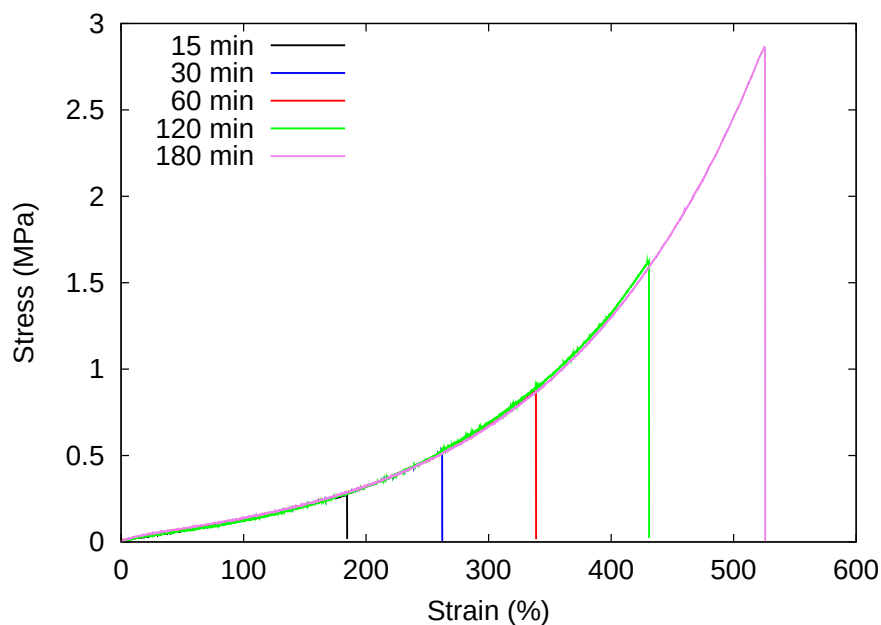
$$\sigma(t) = \sigma_\infty \times \left(1 + \left(\frac{\tau_E}{t}\right)^m\right) \quad (12.1)$$

where $\sigma(t)$ is the stress at time t , σ_∞ is the final stress after one hour creep, τ_E is a characteristic time of the stress decay and $m = 0.14 \pm 0.02$. For randomly crosslinked networks, m is usually a small number in the range 0.1-0.3.[26] In most systems, this exponent is approximately 0.1 and the modulus relaxation is due to the pendant chains of the network which can reptate and relax stress.[26] Hence, the material behaves like a permanent network. Moreover, when the strain is released the residual strain is not larger than 2 % meaning that the material has not flown during these long time strain experiments. Then, even though *n*-dodecane seems to hinder the formation of H-bonds, it can be assumed that the recombination of stickers' pairs is negligible. Indeed, as already mentioned if stickers' recombination could occur, the material would behave as oligomers and thus flow.

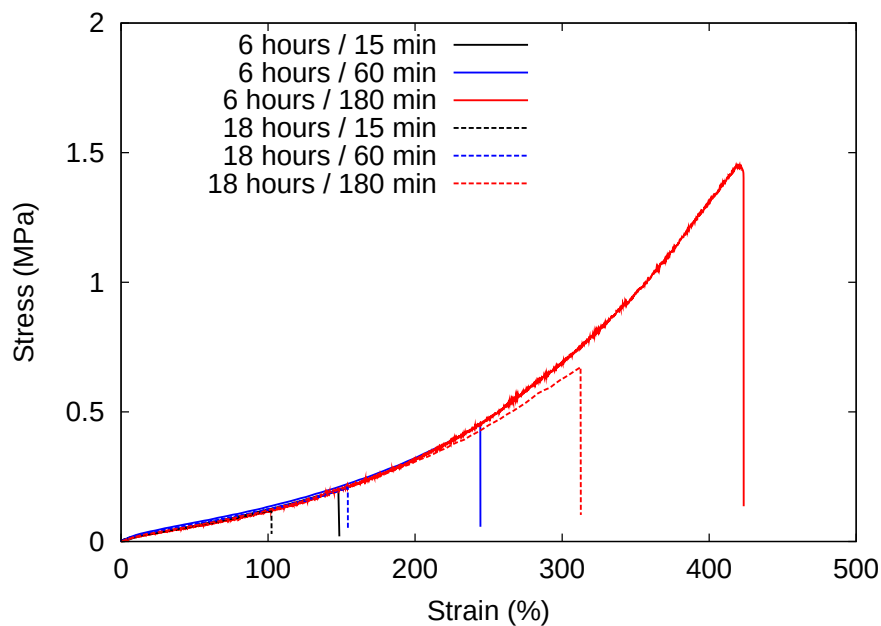
Self-healing of 3d and 4d

The unique property of **3d** and **4d** is their ability to self-heal when the two faces of a fresh fracture are put in contact.[16] Indeed, after a 15 min time of contact, a self-healed sample of **4d** is able to be stretched again and the elongation at break is about 180%.[16] As hydrogen bonds are weaker than covalent ones, it may be assumed that the failure of the sample is mainly due to the disruption of H-bonds between stickers. In this case, when both fracture surfaces are put in contact, it may be expected that some broken H-bonds are restored. Moreover as the chains and crosslinks result from H-bonds association between oligomers, the volume fraction of stickers is high. Hence the surface of a broken specimen is likely to be covered by a high density of lone stickers. Thus when brought back in contact with the opposite surface, the probability to reform sticker pairs is very high despite the macroscopic mismatch of the surfaces.

In this view, two parameters seem particularly important for the self-healing process : *i*) the time elapsed after break and before the breaking surfaces are brought back in contact, t_1 , *ii*) the self-healing time, t_2 . The influence of t_2 on elongation at break is presented Figure 12.11.



(a)



(b)

FIG. 12.11: Evolution of the elongation at break as a function of self-healing time for **4d**. (a) Self-healing after immediate put in contact and 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min dwell times. (b) Self-healing after 6 hours (full lines) and 18 hours (dotted lines) air exposure of the fracture and varying self-healing time : 15 min, 60 min, 180 min.

For **3d**, the elongation at break is increasing from 140 % to about 450 % while the self-healing time is increasing from 30 min to 12 hours. For **4d**, the elongation at break is increasing from 180 % to about 500 % while the self-healing time is increasing from 15 min to 3 hours (Table 12.2).

Self-healing time (min)	Elongation at break (%)
15	180
30	260
60	340
120	430
180	500

TAB. 12.2: Influence of self-healing time on the elongation at break of **4d**.

Therefore, it can be assumed that after approximately 3 hours, the self-healing is almost complete and nearly perfect as the elongation at break of self-healed samples is close to the one of a virgin sample (500 % for a self-healed sample vs. 550 % for a virgin sample). Indeed, if the self-healing time is increased, lone stickers have more time to reform broken pairs and thus, the self-healing should be more efficient and the elongation at break should increase.

When a fracture is kept exposed to air open for long t_1 times, the lone stickers at the surface of the fractures may recombine with stickers in the bulk and the material would be gradually unable to self-heal anymore. Moreover, recombination of stickers makes the materials creep. As no creep was observed within 12 hours with 100 % strain applied, such times to should be greater than 12 hours. Experimentally, for **4d** at 40°C, no quick self-healing ability ($t < 3$ h) was observed after about 48 hours of air exposure of the fracture. However, when two such surfaces of **4d** are put in contact for long times, self-healing occurs after about 48 hours of contact. Finally when putting in contact a freshly cut surface and a recombined surface, self-healing does not occur within a night. Therefore, the self-healing process is quick only when two fresh fractures are put in contact while in other cases it is very slow. As the material is not self-adherent, this confirms that quick self-healing is the result of

complementary shapes of the two surfaces resulting from a fresh fracture and thus comes from reforming of H-bonds between lonely stickers.

For intermediate times of air exposure ($t_2 < 48$ h), some lone stickers at the surface may have recombined either in the bulk or with other lone stickers of the same surface, lowering the density of lone stickers at the surface. Therefore, the probability to reform stickers' pairs as well as the number of stickers' pairs that can be reformed is decreasing when air exposure time is increasing. Under this assumption, the self-healing should be less efficient and so the elongation at break. When a fracture is exposed to air for 6 h, the elongation at break is 150 % for 15 min self-healing and 420 % for 3 hours self-healing. When a fracture is exposed to air for 18 h, the elongation at break is 100 % for 15 min self-healing and 310 % for 3 hours self-healing. Thus when t_2 is increasing, the elongation at break is decreasing, which confirms the hypothesis made earlier (Figure 12.11(b)).

Conclusion

Amidoethylimidazolidone compounds are likely to self-associate by several parallel H-bonds. With short alkyl chains, like in N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]acetamide, the regular association result in the formation of a fully crystalline material.[27] When a non crystallizable acyl unit is used instead of acetyl, the crystallinity of the sticker part coexists with amorphous alkyl areas.[28] Here the presence of alkylurea sticker in addition to amidoethylimidazolidone ones results in a fully amorphous material. This may be interpreted by the heteroassociation of the various stickers. It is shown that the macroscopic properties are sensitive to the respective amounts of the each sticker. On the other hand, the incorporation of *n*-dodecane has been shown to strongly affect the mechanical properties in a way which cannot be interpreted merely by swelling. The presence of foreign molecules inside the supramolecular network affects the density of crosslinks, probably due to topological constraints. These characteristics may be used to tune the final properties (elastic modulus, elongation at break, T_g ...) of the material. Non permanent links are also responsible of the self-healing property which is driven by the probability of reforming broken sticker

pairs.

Acknowledgments

CNRS, ESPCI, Arkema and DGA are gratefully acknowledged for financial support. We are indebt to M. Cloître and M. Millequant for their help in experiments.

Chapitre 13

Structure and properties of a supramolecular elastomer swollen by water

Abstract

We describe the swelling of self-healing supramolecular rubbers by water. Swollen materials have been investigated by DSC, X-ray diffraction, optical microscopy, rheology and tensile tests. While the neat material displays a glass transition temperature of 29°C, the one of the swollen materials is of -15°C. Moreover during the swelling, syneresis takes place and water droplets are forming. Rheology reveals that the swollen materials still behave as gels with an elastic modulus of about 65 kPa. The stress-strain curves of the swollen material is typical of an elastomeric material with an elongation at break of about 500%. Moreover, after break, swollen materials are able to self-heal at room temperature. These results are interpreted in terms of H-bonds reconstruction.

Introduction

For the past decade, supramolecular chemistry has become an important tool for polymer chemists as it is very useful for tailoring the properties of the polymers using the reversibility of the non-covalent interactions.[1-9] Good mechanical properties are usually associated with high molecular weights. This implies a high melt viscosity [ref] and prevents the materials from being processed under standard

conditions. Therefore, a compromise has to be found between the melt viscosity and the mechanical properties of the material. Hydrogen-bonded supramolecular polymers are good candidates to address this issue. Indeed, it has been reported that well designed hydrogen bonds stickers may have high association constant. The H-bonds may behave at room temperature as a covalent bond.[1,2] Therefore at standard processing temperatures ($T \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), when hydrogen bonds are disrupted, the polymer has a low viscosity while at low temperatures a hydrogen bonded network forms, increasing virtually the molecular weight and thus the mechanical properties. Many polymers have been successfully modified with hydrogen bonded stickers and the mechanical properties are dramatically improved.[2,4-7]

Among polymers, elastomers appear to be a class on their own. Indeed elastomers are soft and resilient materials omnipresent in everyday life and able to undergo high reversible deformations. Such materials can be obtained in two ways. The first one is to crosslink chemically long flexible polymer chains (natural rubber, poly-dimethylsiloxane). Elastomeric properties result from the formation of covalent bonds between the chains, which unfortunately prevent from reprocessing the material. The second one is to use strong physical interactions between chains. The formation of so-called thermoplastic elastomers consists in creating a noncovalent network with strong physical interactions between the chains.[9-14] The physical network can be broken by heat, which leads to a (re)processable polymer.[9]

The formation of a noncovalent network can result from weak interactions such as ionic interactions, hydrogen bonds and self-assembly of block copolymers.[9] Hydrogen bonds are particularly useful to form and control the toughness of noncovalent networks thanks to their directionality and relative strength. Thermoplastic elastomers, where hydrogen bonds are used to cross-link the polymers chains, have already been obtained.[5] For example, Stadler et al. studied polybutadienes modified with phenyl urazoles grafted onto the polymer.[4] These systems have a higher elastic modulus than starting polybutadienes. However, their viscoelastic properties are poor due to the relative weakness of the association constant of phenyl urazoles (10^2 L.mol^{-1} in chloroform).[4] Ureido-pyrimidones grafted on non polar polymer

chains drastically improve the rheological and tensile properties.[2,5] This dimerization constant of these molecules is much higher than the one of phenyl urazoles (10^7 L.mol⁻¹ in chloroform [2]). This dimerization leads to the formation of very strong physical networks.[14] In the molten state, the polymer flows with a viscosity close to the starting polymer one. Recently, in order to lower the molecular weight and thus the melt viscosity of the starting polymer, hydrogen bonding units have been used for both chain extension and cross-linking of the chains to give a supramolecular elastomer.[13] Nevertheless, the starting materials are always polymer chains with a degree of polymerization at least 15 and the strain at break are low ($\sim 150 - 200\%$).

Recently, we reported the synthesis of small oligomers which give rise to elastomeric material with the ability to self-heal.[15] Moreover hydrogen bonds are known to be hindered by the presence of water, which is unavoidable due to the air humidity. Meijer already reported that in the case of multiple hydrogen bonds arrays, the role of water is restricted to the one of a plasticizer.[16] To our knowledge, there is no reference of supramolecular polymers swollen by water.

In this work, we describe the swelling by water of our supramolecular self-healing elastomers. The structure of the bulk material during the swelling is investigated through X-ray experiments and optical microscopy, showing that syneresis takes place. The mechanical properties have also been investigated to see a possible tragic influence of the water. As the water present in the material may hinder the H-bonds, self-healing of this material was also investigated.

Experimental section

Materials

The synthesis of **UD_1016** and characterization has already been reported elsewhere.[15,17]

Swelling

Prior to swelling experiment, sample of **UD_1016** were dried at 80°C under a vacuum of 10^{-3} mbar during 4 days. The swelling experiments were lead with

ultra-pure water at 40°C. The swollen samples will be denoted as **UD_1016_m**.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermograms were obtained on a DSC Q1000 apparatus from TA Instruments under helium flush. Samples were sealed in hermetic pans in order to limit evaporation of gases. The following typical was used : a preliminary heating at 120°C followed by a cooling at 2 °C·min⁻¹ and finally a second heating at 5 °C·min⁻¹.

Optical microscopy

Optical micrographs were obtained from sections on a LEITZ DMRXE microscope.

WAXS and SAXS

Wide angle X-ray scattering (WAXS) and small angle X-ray scattering (SAXS) were performed, at various temperature, in transmission mode by using the CuK radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 25 mA and 40 kV. The samples were placed in a Mettler heating stage (Mettler FP 80) and the scattered intensity was recorded on imaging plates (BAS Reader Raytest) at 100 mm from sample for WAXS and on a linear position detector (LPS55 Inel) at 710 mm from sample for SAXS. Standard data corrections were applied for WAXS and SAXS scattering profiles, which have been normalized by the transmission, the thickness, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering. WAXS corrected scattering profiles were fitted using the Peakoc Inel Software in order to separate amorphous and crystalline contribution, then the crystalline rate was evaluated. The crystalline rate (wt %) is equal to the ratio of the integration of the crystalline peaks to the integration of the total intensity (the amorphous and the crystalline) in the 10-30° 2θ range.

Mechanical analysis

Viscoelastic behavior of the materials was probed on an ARES rheometer in the parallel plate geometry. Samples were 20 mm discs with an average thickness of 2

mm. Frequency sweeps were recorded at different temperatures in the 10^{-2} -10 Hz range.

Tensile tests were performed on standard dog bones shaped samples on an Instron 5564 apparatus. Elongations until failure were performed with different elongation rates between 5 and 100 mm·min⁻¹. Creep recovery tests were performed following this procedure : elongation at 100 % (varied strain rates), strain is maintained for 1 hour, and compression until 0 %. The residual strain was measured after 1 day.

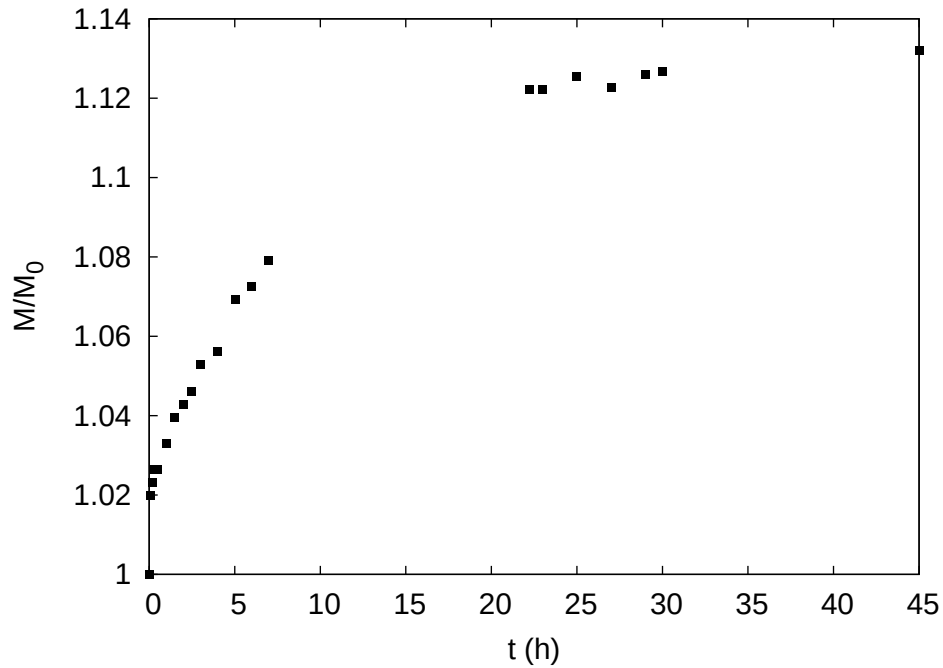
Self-healing

Self-healing ability was tested as followed. Standard dog bones shaped samples were freshly cut with a razor blade. The two fractures surfaces were put in contact manually for 20 s. After a dwell time in water, the sample was submitted to the same tensile tests as a virgin sample.

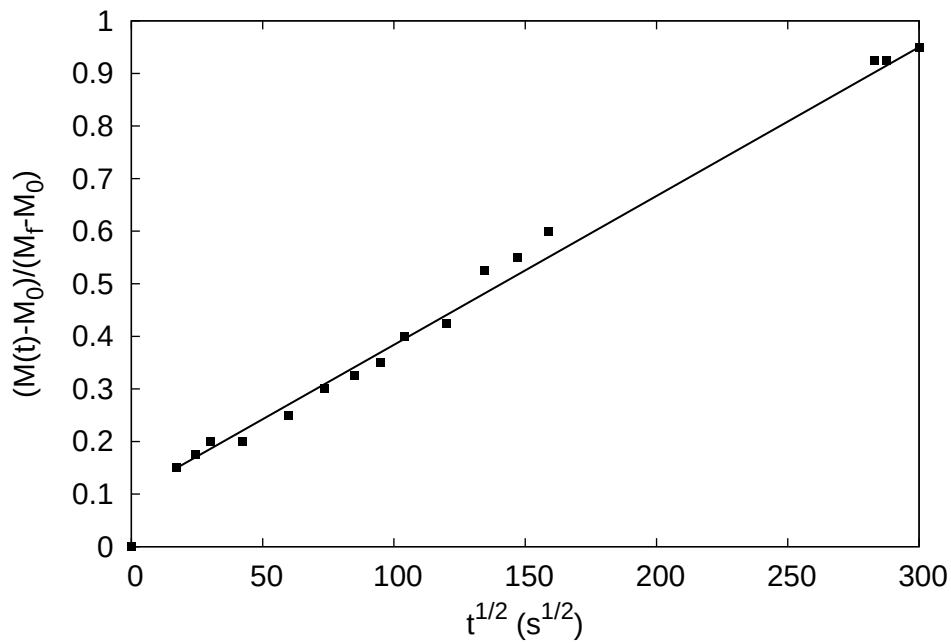
Results and discussion

Swelling kinetics and phase transition.

The swelling kinetics were followed at 40°C, above the glass transition temperature of pure **UD_1016**, which is about 26 °C. If the experiment was carried out at room temperature, the compound would have been glassy at the beginning of the experiment and rubbery at the end. As the diffusion speed is much slower in a glassy phase than in a rubbery phase, the kinetics would have been the superposition of two phenomena. Thus, the temperature of 40°C was chosen to ensure that the material is in a rubbery phase throughout the whole experiment. At the beginning of the experiment, the sample weight is increasing rapidly (about 3% in 1 hour and 7% in 6 hours). After three days, the weight of the sample seemed to be stable at a swelling ratio of 13.2 %.



(a)



(b)

FIG. 13.1: Swelling with water at 40°C. (a) Evolution of the ration $M(t)/M_0$ as a function of time t , where M_0 is the initial of the sample. (b) Evolution of the ratio $M(t)/M_f$ is plotted as a function of $\sqrt{t}$, where M_f is the mass at final mass of the sample. The full line is a diffusion model through an infinite plate.

The plate can be considered as an infinite plane since it is a square plate of about $c = 2$ cm with a thickness of $e = 4$ mm. The swelling should then follow a two-dimensional Fick's law :

$$\frac{M(t) - M_0}{M_f - M_0} = \frac{4\sqrt{D \times t}}{e\sqrt{\pi}} \quad (13.1)$$

where $M(t)$ is the mass of the sample at time t , M_f the final weight of the sample, D the diffusion coefficient and e the thickness of the sample. The weight evolution of the sample is in good agreement with the model using a diffusion coefficient of $D = 1.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 13.1), which is in the order of magnitude for rubbery polymers.[18]

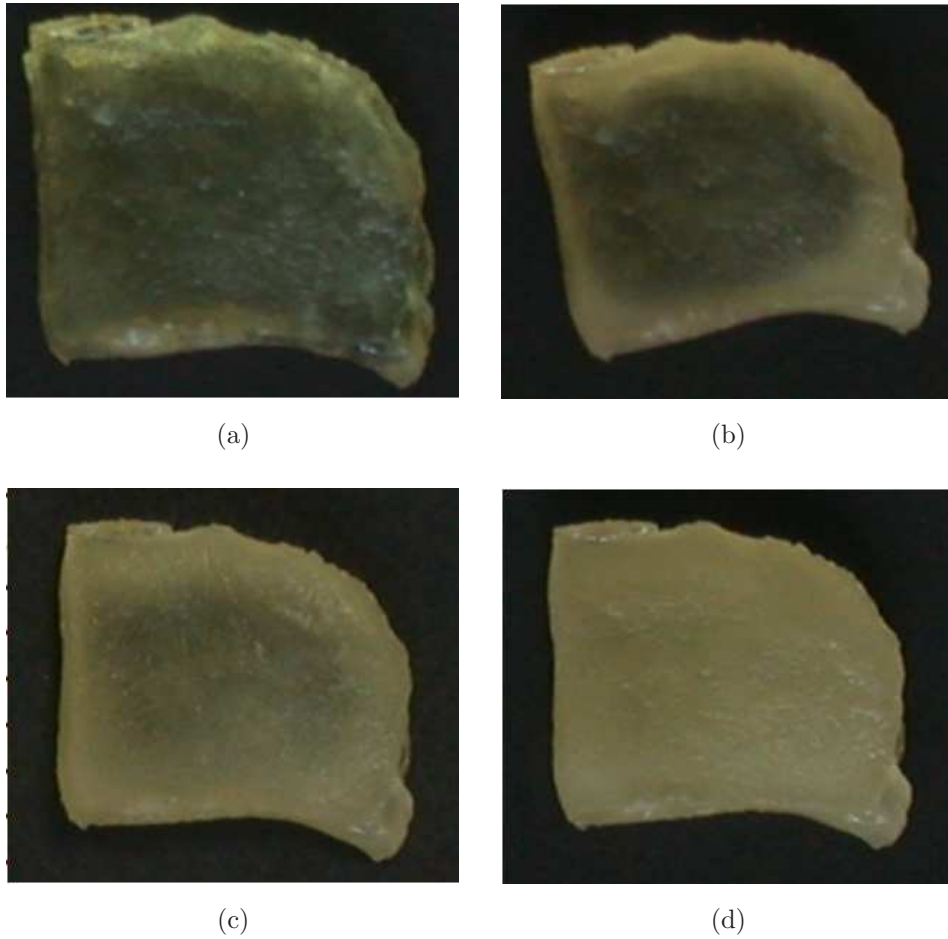


FIG. 13.2: Evolution of the visual aspect of the sample during the swelling at 40°C. (a) After 5 hours. (b) After 22 hours. (c) After 29 hours. (d) After 46 hours.

Moreover the visual aspect of the sample evolves during the swelling. During the first hours of the experiment, the sample is a transparent yellowish material (Figure 13.2(a)). As the swelling proceeds, the sample whitens by the edges (Figure 13.2(b) and 13.2(c)), becoming entirely white after 46 hours (Figure 13.2(d)).

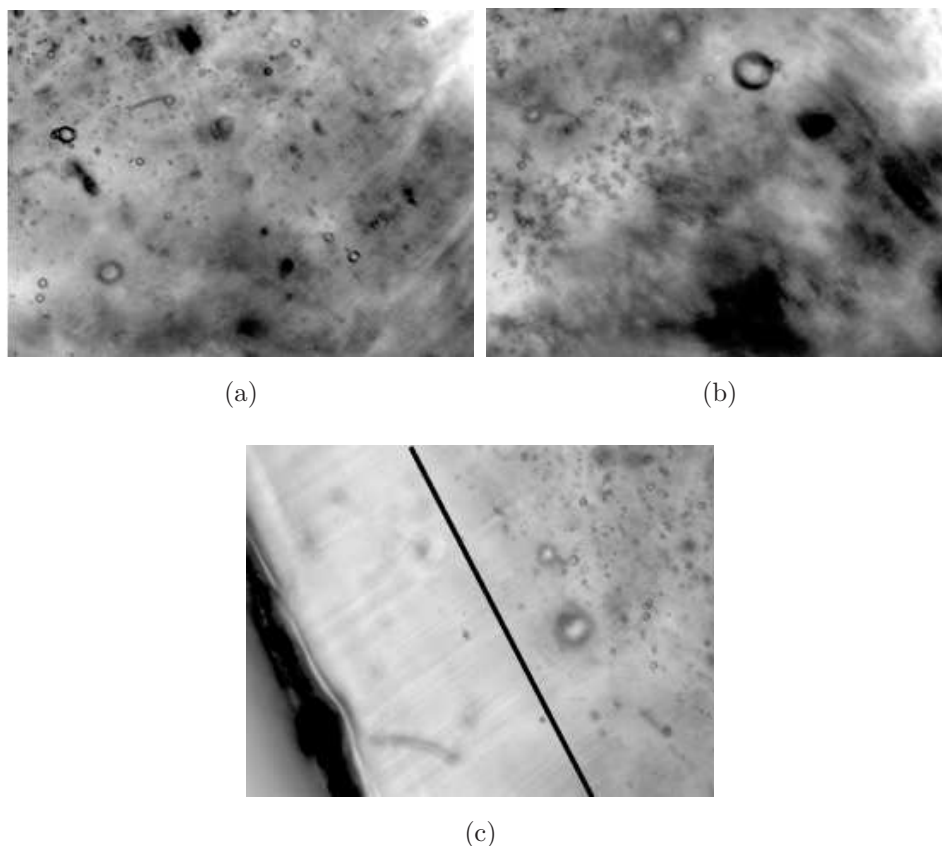


FIG. 13.3: Optical micrographs of **UD_1016_m** at varying places and depth of the sample. (a) 180 μm under the surface in the middle of the sample. (b) 480 μm under the surface in the middle of the sample. (c) 340 μm under the surface near the edge of the sample. The black line separates approximately the transparent region (left) from the white region (right).

This transition may be due to the presence of domains larger than 400 nm, which have a different refractive index than the one of the matrix. These regions were revealed by optical microscopy of a partially swollen sample (Figure 13.3). To get rid of the problems that can appear on the surface (dust, roughness), the depth of the material was focused. As the sample is observed in contact with air, water

can diffuse out of the sample during observations. Therefore, near the edges of the sample, the water content decreases and transparent regions appear. Nevertheless, as the core of the material is still white and swollen by water, these transparent regions should be swollen by water too.

In Figure 13.3(a) and 13.3(b), pictures in the white region at different depths from the surface are shown, demonstrating that water droplets are formed in the material. The dispersion is very large for the size and for the distance between droplets. The droplet diameter ranges from 5 to 50 μm and no characteristic distance between the droplets could be found. Looking at a same sample that was kept into water for two weeks shows that the diameter of the droplets increased to about 150 μm . The size distribution of the droplets seems to be dependent of the time subjected to swelling. In every instance, the droplets are much larger than 400 nm and would scatter light, whitening the sample. White regions first appear near the edges of the sample where water can diffuse into the sample in two directions, perpendicular and parallel to the sample planes.

In Figure 13.3(c), a picture at the border between a transparent and a white region is shown. Even though the transparent regions are swollen by water, no droplets were observed in this zone. On the other hand, there are some water droplets in the white regions. This confirms the hypothesis that the droplets cause the whitening of the sample. Therefore, it can be assessed that **UD_1016_m** is first swollen homogeneously by water before macro-phase separation occurs, which means that syneresis takes place.

X-Ray scattering.

Dry **UD_1016** shows an amorphous diffraction peak at $2\pi/q_1 = 4.04 \text{ \AA}$ and a peak at $2\pi/q_2 = 40 \text{ \AA}$. **UD_1016_m** presents an additional halo at $2\pi/q_3 = 3 \text{ \AA}$ and was attributed to water. Indeed, when performing WAXS experiments on a water capillary, only one peak at $2\pi/q_3 = 3 \text{ \AA}$ was observed. Upon air drying of **UD_1016_m**, three phenomena were observed : (i) the decrease of the water halo as water evaporation proceeds, (ii) q_2 remains almost constant as long as the sample is

white, $t < 300$ h, (iii) after further drying, q_2 increases up to $2\pi/q_2 = 37.5$ Å (Figure 13.4).

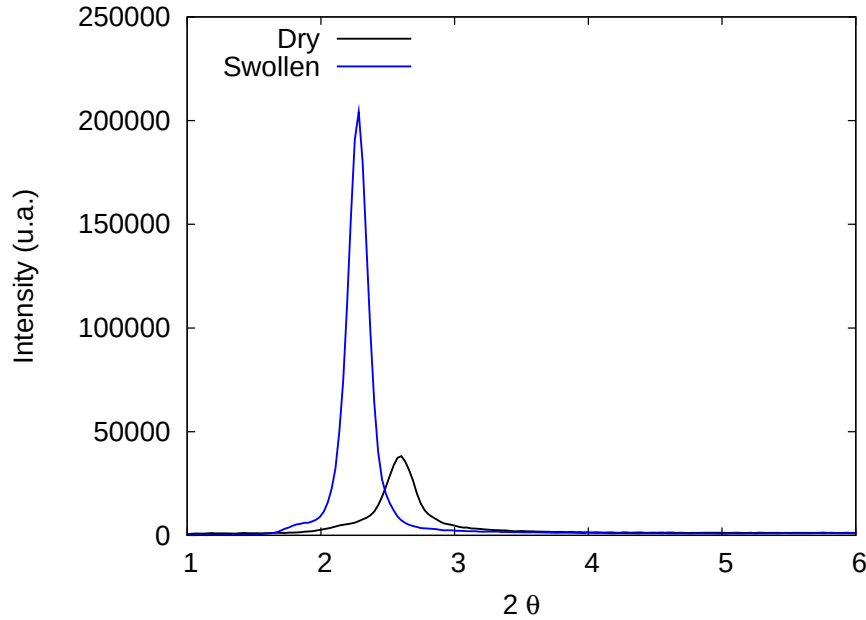


FIG. 13.4: Evolution of the small angles peak upon drying.

After drying under vacuum (0.1 mbar for 48 h at 60°C), q_2 still increases until $2\pi/q_2 = 35.7$ Å. When **UD_1016_m** is still white, water droplets are present in the material. The only peak that presents changes is the water halo q_3 , which decreases with water evaporation. The fact that q_2 remains proportionally constant means that the organization of the material is the same. Thus it can be assessed that is the water in the droplets which is evaporating. Between 300 and 400 hours drying, the sample becomes transparent in the center of the sample and no more water droplets are present in **UD_1016_m**. Thereby, the only water that can evaporate is the one which plasticizes the material. This would result in a deflation of the gel. This is confirmed by the increase of the q_2 angle meaning that the long range organization is shortened as the water is released from the material. After 1000 hours, it can be assessed that the water content of the sample is equilibrated with the relative humidity of air and $2\pi/q_2$ is equal to 37.5 Å. Once dried under vacuum, $2\pi/q_2$ decreases to reach the one of pure **UD_1016**, which is 35.7 Å.

It can be concluded that, during swelling experiments, the microstructure is first homogenously swollen before the material start to whiten. At this moment, the material is plasticized and the glass transition temperature decreases down to -15°C . Once **UD_1016_m** whitens, the matrix is not swollen anymore and water heterogeneities are formed confirming the syneresis phenomenon.

Rheology.

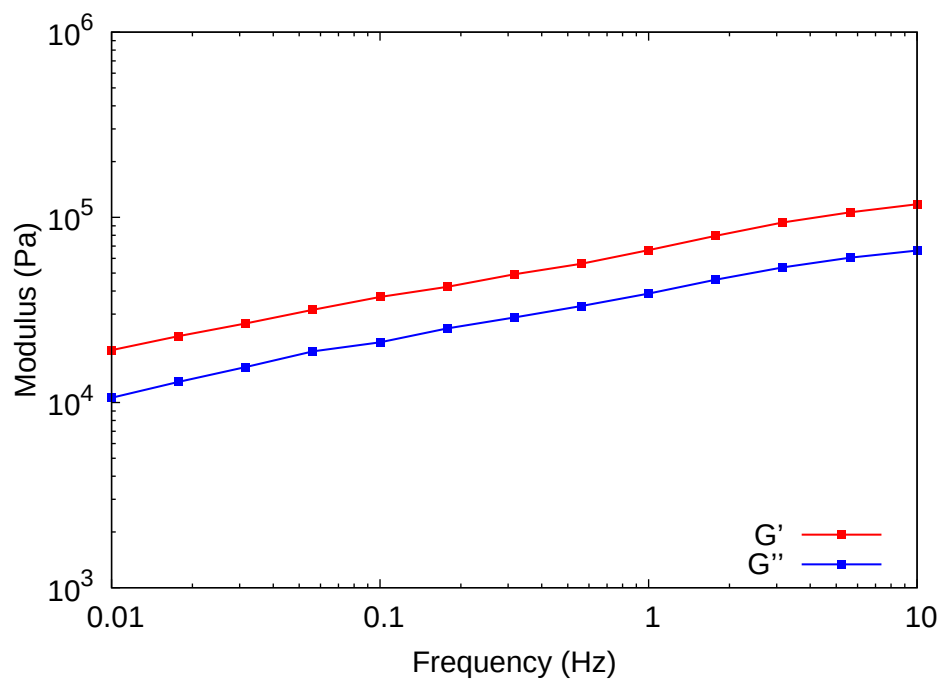
While **UD_1016** is a glassy fragile compound at room temperature, **UD_1016_m** is a soft, elastic and non tacky solid, which was confirmed by rheology. The viscoelastic behaviour as a function of frequency in the linear domain shows that G' is greater than G'' , with the same frequency dependance. At 1 Hz and 40°C , the elastic modulus is $G' = 60$ kPa. Over the 10^{-2} -10 Hz range, G' and G'' have the same frequency dependence at both 25°C and 40°C (Figure 13.5(a) et 13.5(b)).

At 25°C , G' is proportional to $\omega^{0.33}$ while at 40°C , G' is proportional to $\omega^{0.26}$. This means that **UD_1016_m** behaves as an elastic gel, but as $\partial G'/\partial \omega$ is negative, this is not a perfect gel.[19] Besides, the frequency dependence is evolving when the temperature increases. At 40°C , the influence of the frequency over G' is more important as the exponent is 0.33 while it is only 0.26 at 25°C . This means that the network is less perfect at 40°C than at 25°C .

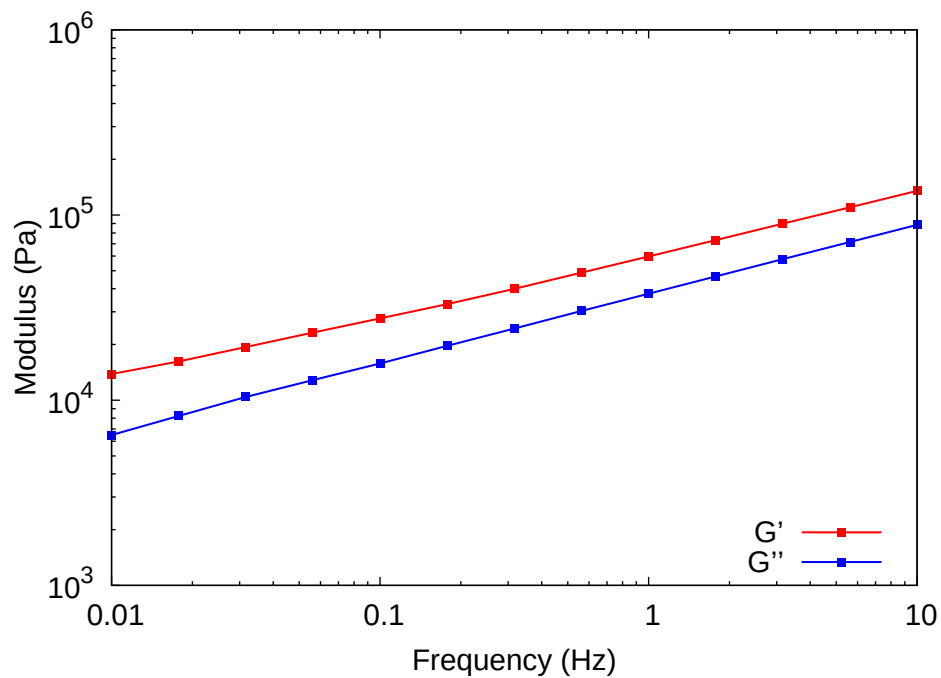
Poisson ratio.

True elastomers have an isochoric deformation resulting in a Poisson ratio, ν , of 0.5. The Poisson ratio can be extracted from E and G by the relation $E/G = 2 \times (1 + \nu)$, where E denotes the elongation modulus and G the shear modulus, which gives $E/G = 3$, in the case of true elastomers. The elongation modulus was measured at low strains during tensile tests experiments with a value of $E' = 190$ kPa at room temperature while at 1 Hz, $G' = 65$ kPa, leading to $E/G = 2.9$ and $\nu = 0.45$.

Image analysis is a useful tool to follow the deformation of a sample volume section during deformation. A rectangular element $w \times l$ was painted on a tensile test sample and subjected to tensile stress. The l direction is parallel to the elongation



(a)



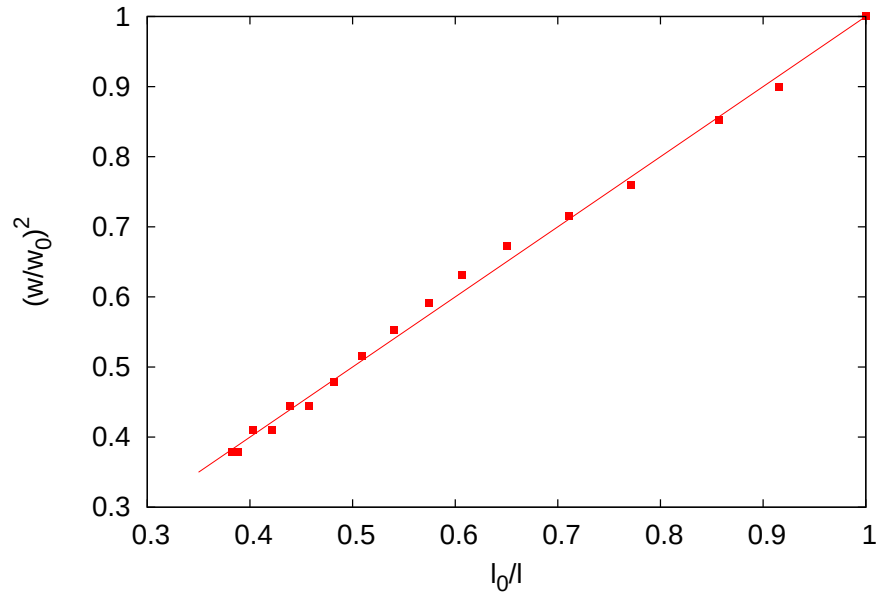
(b)

FIG. 13.5: Rheological behavior of **UD_1016_m** in the linear domain, showing that G' and G'' have the same frequency dependance at (a) 25 °C and (b) 40 °C.

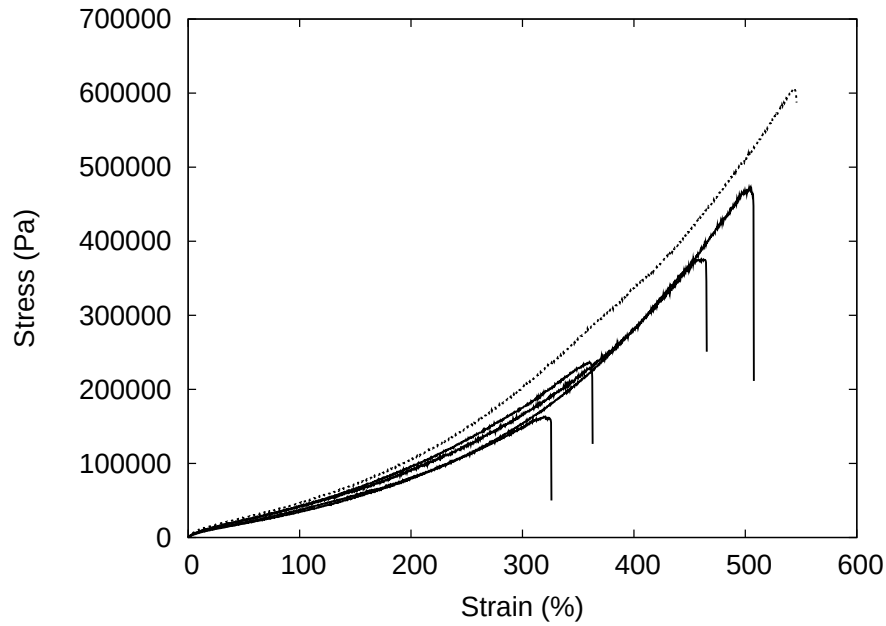
direction, therefore the ratio l_0/l is equal to the inverse of the strain $1/\varepsilon$ while $(w/w_0)^2$ is the ratio of cross-section areas. The deformation is isochoric only if $l/w^2 = l_0/w_0^2$ and thus $l_0/l = (w/w_0)^2$. Figure 13.6(a) shows clearly that this is the case for **UD_1016_m** even at strains of about 150 %. As demonstrated both with image analysis and the E/G ratio, the Poisson ratio of **UD_1016_m** is almost equal to 0.5, like true elastomers. This means that the elastic modulus is much lower than the bulk modulus, as in conventional elastomers, a property not shared by other elastic solids whose Poisson ratio is lower than 0.5 (metals, organics, ceramics...).

Tensile tests.

Elastomers have the ability to recover their initial shape after large deformations. The stress-strain curve of **UD_1016_m** is typical of an elastomer as showed in Figure 13.6(b). We observe first a linear region when $\varepsilon < 10$ %, followed by a softening until $\varepsilon \approx 200$ %. Finally a strain hardening is observed until break at a strain of about 500 %. One of the most important properties of the elastomer is their creep resistance, as they do not flow even when large strains deformations are applied for long times. Due to the reversibility of H-bonds, most supramolecular materials have a tendency to creep under stress and do not recover their initial shape.[13] For recovery tests, samples of **UD_1016_m** were deformed up to 330 % with a strain rate of 5 mm.min⁻¹. For true elastomers, the whole strain recovery process is almost instantaneous, but for **UD_1016_m**, fast recovery occurs only over a moderate strain range (≈ 200 %). After this, the recovery is slow and can be traced as a function of time. Samples were kept in saturated water atmosphere and their dimensions were measured as a function of time. Over the 2-1400 min range, the strain is proportional to $t^{-0.3}$ and the residual deformation of **UD_1016_m** is not larger than 3 % at very long times (overnight).



(a)



(b)

FIG. 13.6: (a) Deformation of a rectangular element of $w \times l$ dimensions during tensile tests, showing that the Poisson ratio of the deformation is nearly isochoric. l is parallel to strain direction and is proportional to the strain ($l_0/l = 1/\varepsilon$). w is perpendicular to the strain and is proportional to the square root of the cross-section ($(w/w_0)^2$ is the cross-section) (b) Performance of **UD_1016** self-healed samples. Tensile tests of **UD_1016_m** after 2 min self-healing at ambient temperature (full lines). The dotted line is a virgin sample and serves as reference.

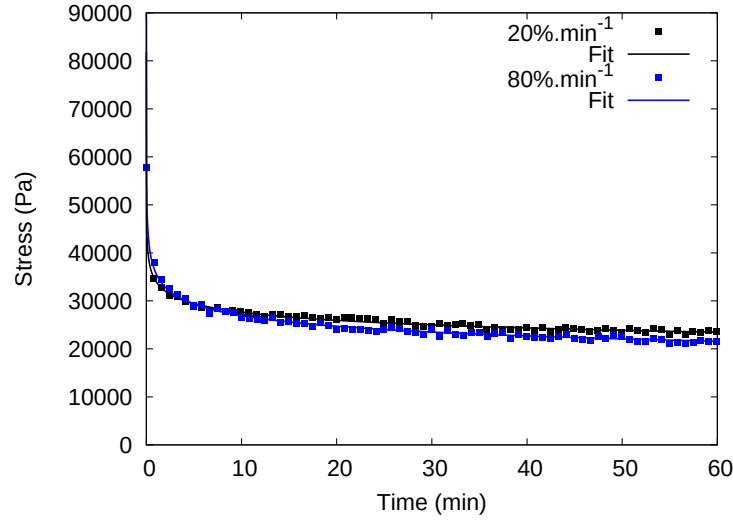


FIG. 13.7: Evolution of the stress as a function of time during a strain plateau at 100 % for one hour. The time $t = 0$ is at the beginning of the plateau. The relaxation is well fitted by a Chasset and Thirion relation.[20]

Creep resistance has also been tested via long time relaxation experiments. Samples were deformed to 100 % at different strain rates (from 5 to 20 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) and the strain was maintained for 1 hour before the stress was released. The time $t = 0$ corresponds to the beginning of the strain plateau. Even though, the stress at $t = 0$ depends on the strain rate, the final stresses after 1 hour are approximately the same, $\sigma_f = 20000 \pm 1500$ Pa. Moreover, after the stress is released, the samples recovered their initial shapes with residual strains not larger than 5%, showing that **UD-1016_m** does not creep under large strains and indeed behaves as a true elastomer.

During the relaxation step, the stresses can be fitted by the following equation :

$$\sigma(t) = \sigma_{\infty} \times \left(1 + \left(\frac{\tau_E}{t}\right)^m\right) \quad (13.2)$$

where $\sigma(t)$ is the stress at time t , σ_{∞} is the final stress after one hour creep, τ_E is a characteristic time of the stress decay and $m = 0.1 \pm 0.02$ (Figure 13.7). This equation is the same as the empirical equation of Chasset and Thirion[20] for covalently crosslinked polymers, but the modulus has been replaced by the stress. For

randomly crosslinked networks, m is usually a small number in the range 0.1-0.3.[21] In most systems, this exponent is approximately 0.1 and the modulus relaxation is due to the pendant chains of the network which can reptate and relax stress.[21] The material then behaves like a permanent network meaning that the recombination of stickers' pairs in order to relax the stress is negligible.

Self-healing.

The self-healing ability of **UD_1016** swollen by n -dodecane (**UD_1016_d**) was one of its unique properties []. However, due to the high water fraction in **UD_1016_m**, the hydrogen bonds may be hindered. Nevertheless, **UD_1016_m** has the same ability as **UD_1016_d** to self-heal and can do it as fast as in 2 min (Figure 13.6(b)). The strain at break of self-healed samples is about 400 %, which is 80 % of the original one and higher than the one of **UD_1016_d**, meaning that the efficiency of the self-healing is better for water swollen elastomers. Self-healed samples seem softer than the original ones, with strain hardening happening at higher strains. The healed fracture may act as defect in the sample that make the sample fail at shorter strains. Indeed, the healed samples tested failed by slow opening of the healed fracture, which would overestimate the measured strain. The broad dispersion on strain at break, between 300 and 450 %, could be explained by the macroscopic action of putting in contact the two faces of the fracture which is hardly reproducible. Indeed as the fracture is a source of defects, it may initiate the break at a moment depending on the way the surfaces were put in contact.

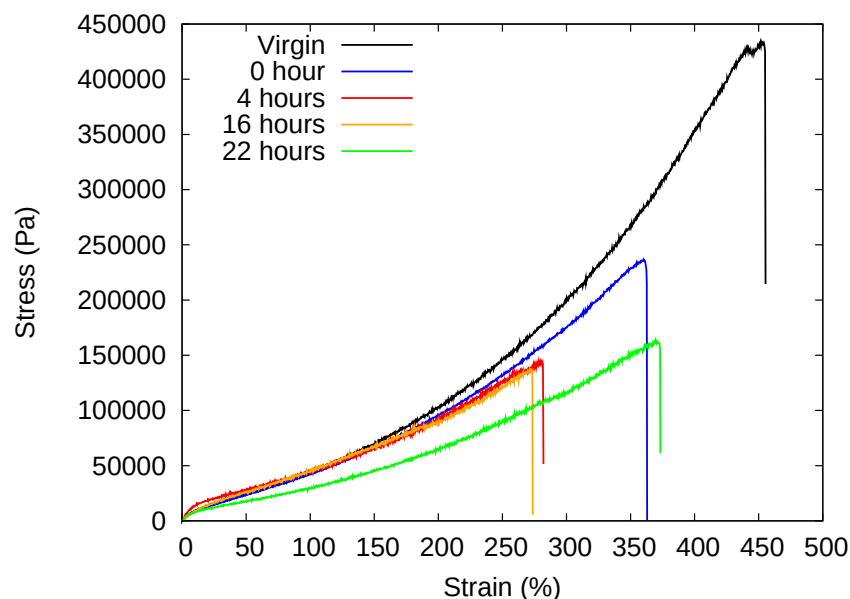
As in the case of **UD_1016_d**, this may be due to the high volume fraction of stickers in the material. In other examples of hydrogen-bonded supramolecular elastomers, hydrogen-bonds are only to crosslink polymer chains and the volume fraction of stickers is low. In the case of **UD_1016_m**, chains and crosslinks are formed via hydrogen bonds between molecules and the volume fraction of stickers is high. In addition, as hydrogen bonds are weaker than covalent bonds, the fracture may disrupt preferentially the hydrogen bonds between the stickers. Under this assumption, a high density of free stickers is at the surface of the fracture. If the

surfaces are quickly put in contact, the stickers' pairs may be reformed resulting in the self-mending of the fracture.

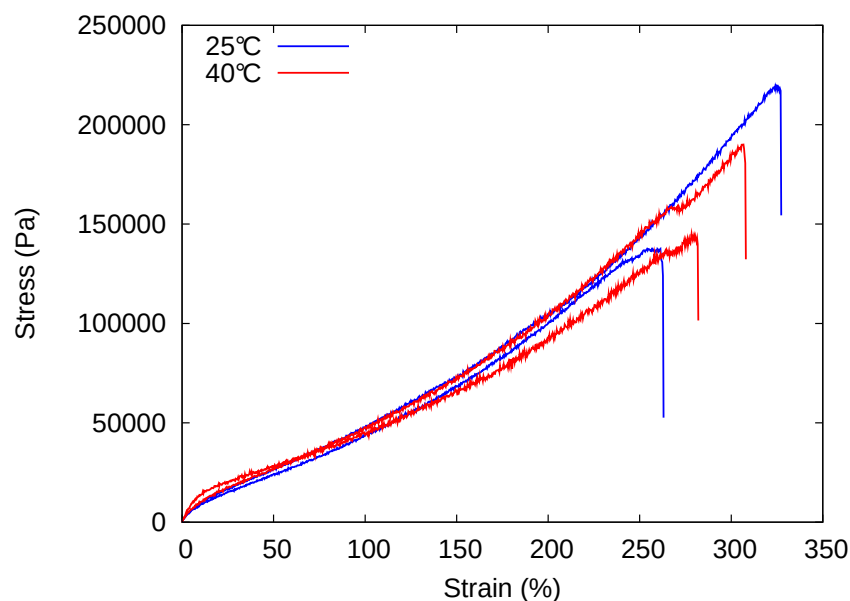
Several parameters can influence the self-healing ability : the time of self-healing, the temperature of self-healing and the time before the two faces are put in contact.

Influence of self-healing time - The time of self-healing has an unusual influence on the ultimate properties of self-healed samples. For very short times, it was observed that self-healing is quite efficient, with a strain at break of about 360 % (Figure 13.8(a)). It would seem logical that, with an increase of the self-healing time, the self-healing process should be more efficient, improving the properties of the samples, but the strain at break decreases at about 270 % for 4 and 16 hours self-healing times. For longer self-healing times, the strain at break increases for a self-healing time of 22 hours with a value of about 370 %. However, at these long times, the material is softer than for the shorter times.

Influence of self-healing temperature - The temperature of self-healing should be an important parameter for the self-healing process. At higher temperature, the process may be speed up due to a greater mobility of the molecules. Samples were freshly cut just before they are put in contact for 4 hours at 25°C or 40°C, after which tensile tests were performed with a rate of 5 mm.min⁻¹ until failure. In all the cases, at 40°C, strains at break are similar to the ones measured when self-healing occurs at room temperature(Figure 13.8(b)). The mobility of the molecules increases with temperature and thus the probability of stickers' encounter as well as the interdiffusion of the chains at the interface of the fracture which tend to improve the self-healing process. However, the kinetics of recombination of stickers' pairs is also quicker at high temperature and thus tends to prevent from self-healing. When healing at 40°C, these two antagonist effects may compensate each other, since strains at break are almost the same at 25°C and 40°C.



(a)



(b)

FIG. 13.8: Influence of self-healing time and temperature on the self-healing efficiency. (a) Influence of the self-healing time on the elongation at break. The traces represent mean values for each time of self-healing. (b) Influence of the temperature of self-healing. Black lines represent self-healing at 25 °C while grey ones represent 40 °C and the dwell time was 4 h.

Influence of open time before put in contact - To study the influence of this parameter, we proceeded as following : a sample was freshly cut and the two parts of the tensile test sample were kept separated in water. After a dwell time, the two parts were put in contact for 2 hours to check if self-healing occurred. The critical time after self-healing does not occur anymore is approximately 16 hours. Indeed for this particular dwell time, some samples self healed while others not. When the two surfaces of a fracture are kept separated, it can be assumed that the free stickers present at the surface may be able to recombine with other free stickers either at the surface or in the bulk. Those recombinations lower the density of free stickers, which are responsible of the self-healing process, and thus the efficiency of the self-healing process.

Conclusion

Hydrogen bonded supramolecular elastomers obtained from dimer fatty acids and urea have been swollen by water. Surprisingly, water does not hinder the self-association of the stickers but simply acts as a plasticizer, before being expelled by syneresis. As hydrogen bonds are still strong in the material, it behaves as a gel. The elastomeric properties as well as the unique property of self-healing are conserved and even improved when compared to those of its analogue swollen by *n*-dodecane. For example, the self-healing process is so efficient that a sample can be stretched again only two minutes after the surface are put in contact. Raising the temperature does not improve significantly the self-healing process, but the fracture must not be open for too long times which will prevent self-mending to occur.

Acknowledgments

CNRS, ESPCI, Arkema and DGA are gratefully acknowledged for financial support. The authors would like to thank the LEM laboratory (CERDATO Arkema) at Serquigny for facilitating X-Ray scattering experiments and S. Lebreton for her technical help.

Conclusion

Ce travail représente un certain nombre de variations sur le thème de l'amidoéthylimidazolidone et de son utilisation en chimie supramoléculaire. Le choix de ce synthon répond à l'objectif de simplicité qui a été fixé au début de ce travail. Le deuxième ingrédient copieusement utilisé dans nos concoctions, les dimères d'acides gras végétaux, apporte un ensemble de propriétés difficiles à réunir dans des produits synthétiques. En effet, ces dérivés de matières grasses végétales sont à la fois polyfonctionnels, non cristallisables, non toxiques et largement disponibles.

Selon les conditions de synthèse, la combinaison de ces deux ingrédients débouche sur deux familles de matériaux supramoléculaires sensiblement différentes. Quand la synthèse est effectuée de façon contrôlée à l'aide d'**UDETA**, on obtient des matériaux semi-cristallins thermofusibles dont les propriétés peuvent être modulées par la composition dimère/trimère d'acide utilisée.

En revanche, quand le motif amidoéthylimidazolidone est formé à partir d'urée, des propriétés complètement différentes sont observées, les matériaux se comportent comme des élastomères. La quantification des réactions secondaires permet de conclure qu'il s'agit toujours de petites molécules mais que la nature des stickers est différente. Le motif amidoéthylimidazolidone coexiste avec des motifs urée également capables de s'associer par liaisons H. Il s'agit d'ailleurs d'association fortes car l'expérience montre que les propriétés élastomères persistent dans les matériaux gonflés à l'eau. De manière inattendue, c'est aussi dans ces matériaux que s'observe la propriété d'auto-cicatrisation ici interprétée par un mécanisme de reformation des liaisons H rompues lors de la fracture.

Quatrième partie

Annexes

Polymères greffés par UDETA

Annexe A

Greffage sur des squelettes PMMA

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (Chapitre 1 à 5), le greffage de stickers s'associant par liaisons H multiples sur des squelettes polymères permet d'en améliorer les propriétés mécaniques. Nous avons donc fait des essais de greffage sur des matrices polymères thermoplastiques possédant des groupements anhydride. La réactivité du couple amine/anhydride est élevée et la réaction est rapide ce qui permet d'envisager de mener la réaction durant le procédé d'extrusion du polymère thermoplastique.[1-3] Nous avons donc choisi d'utiliser le procédé d'extrusion réactive de préférence à un greffage en solution, moins facilement industrialisable.

Le greffage d'**UDETA** a d'abord été envisagé sur des squelettes polymères à base de poly(méthacrylate de méthyle-*co*-acide méthacrylique). Lorsque ces polymères sont chauffés sous vide, on observe la formation d'anhydride glutarique. Cet anhydride peut se former lors de la déshydratation de deux fonctions acides voisines, mais aussi par condensation d'une fonction acide et d'une fonction ester avec élimination d'une molécule de méthanol.[4]

Polymères utilisés et mode opératoire

Les PMMA fonctionnalisés utilisés sont présentés Tableau A.1.

Nom	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Polymolécularité (I_p)	Taux d'anhydride (mol. %)	Nom du polymère greffé
PMMA5	48000	2.1	5	PMMA5 _g
PMMA10	35000	2	10	PMMA10 _g

TAB. A.1: PMMA anhydridés utilisés pour le greffage d'**UDETA** par extrusion réactive.

Les extrusions ont été réalisées au laboratoire dans une micro-extrudeuse DACA corotative d'une capacité de 3 g. Un canal de recirculation permet d'ajuster le temps de mélange.



FIG. A.1: Micro-extrudeuse DACA utilisée pour les extrusions réactives.

Les polymères ainsi qu'**UDETA** ont été séchés au préalable à 80°C sous vide. Les mélanges ont été réalisés à 220 °C pendant 3 min avec une vitesse de rotation des vis de 60 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. L'extrudeuse est équipée d'un capteur de force qui permet de mesurer la charge (N) lors de l'extrusion, ce qui permet de rendre compte de la viscosité du fondu. Enfin l'**UDETA** a été introduite en quantité stoïchiométriques avec les anhydrides.

Résultats

La variation de la charge lors d'une extrusion est présentée Figure A.2. Lorsqu'on injecte **UDETA**, la charge diminue rapidement car on introduit une petite molécule

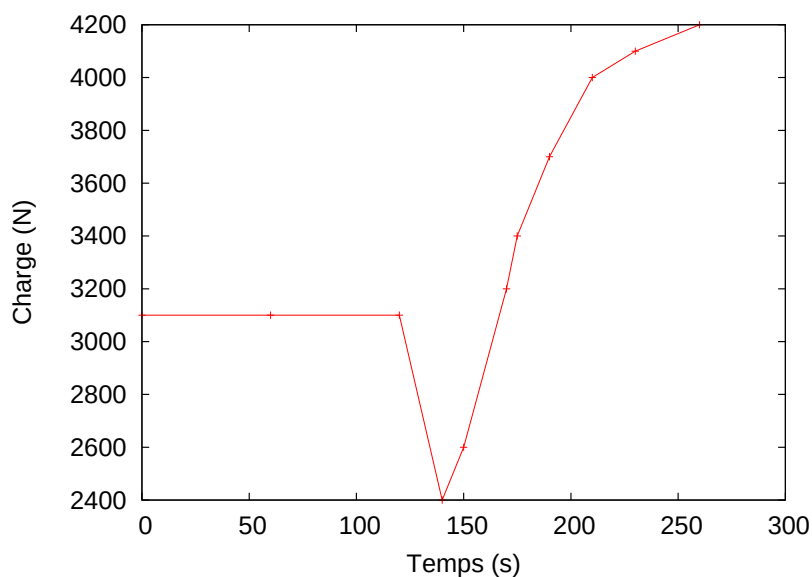


FIG. A.2: Evolution de la charge lors du greffage d'**UDETA** sur PMMA10.

qui joue d'abord le rôle de plastifiant. Cependant après 30 s, la charge commence à réaugmenter et dépasse même celle du copolymère initial. Ceci suggère que la quantité d'**UDETA** libre diminue et donc qu'il y a réaction entre **UDETA** et le polymère fondu. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) montre que les masses molaires des copolymères greffés sont identiques à celles des copolymères de départ. Ainsi, l'augmentation de la charge n'est pas due à une réticulation chimique.

Une autre preuve du greffage nous est apportée par la spectroscopie infrarouge en solution dans le chloroforme (Figure A.3).

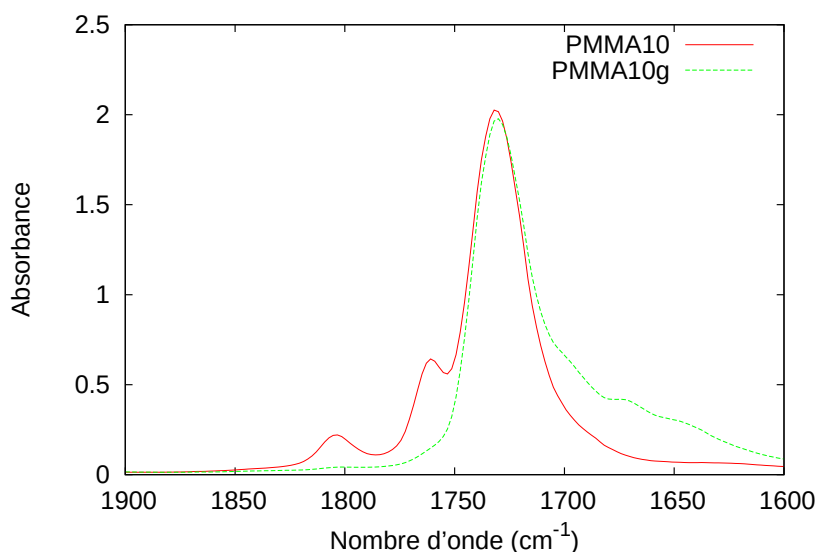


FIG. A.3: Superposition des spectres FTIR de PMMA10 et PMMA10_g montrant la disparition des bandes caractéristiques des anhydrides lors de l'extrusion

En effet les anhydrides glutariques présentent deux bandes caractéristiques à 1803 et 1760 cm^{-1} , dans la zone d'absorption des barboyles (1600-1900 cm^{-1}). Lors de la réaction, ces deux bandes disparaissent et l'on voit apparaître trois bandes à 1684, 1674 et 1650 cm^{-1} caractéristiques des fonctions imidazolidone, imide et amide. La fonction amide résulte de la réaction entre **UDETA** et l'anhydride. Cependant, une fois greffé, le système peut continuer à réagir et donner des imides (Figure A.4).[5]

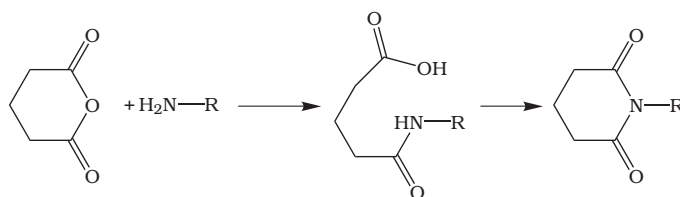


FIG. A.4: Réaction entre un anhydride et une fonction amine primaire.[5]

Alors que la température de transition vitreuse du PMMA10 est de 123 °C, la température du copolymère greffé PMMA10_g est de 129 °C (DSC). L'analyse DMA montre que le PMMA10_g a un comportement différent de son homologue non greffé.

Premièrement, tout comme en DSC, on note une augmentation de la T_g lors du greffage. Au-dessus de la T_g , le module élastique de PMMA10_g est toujours plus grand que celui de PMMA10. Cependant, à partir de 190°C, le module élastique de PMMA10_g diminue plus rapidement que celui de PMMA10. Ces modules deviennent égaux à 210 °C (Figure A.5).

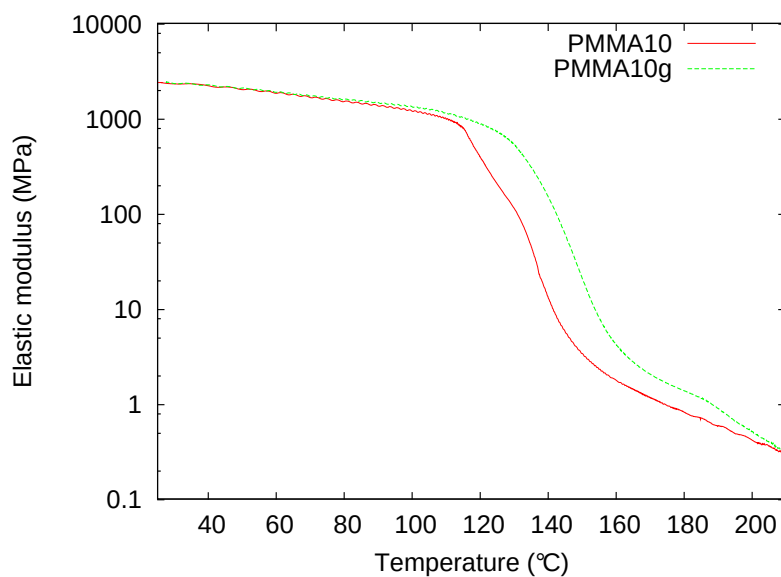


FIG. A.5: Evolution des modules élastiques des PMMA10 et PMMA10_g en mode tension film du DMA.

Ceci sous-entend qu'à partir de 190°C, l'association des stickers est de plus en plus faible et devient quasiment nulle vers 210°C.

Annexe B

Greffage sur des squelettes PE

Dans l'annexe précédente, nous nous sommes intéressés à un polymère thermoplastique d'utilisation courante. Une autre grande famille de polymères d'utilisation courante est celle des polyoléfines, notamment le polyéthylène (PE). Celui-ci peut être copolymérisé avec des monomère acryliques et l'anhydride maléïque. Ce sont les LOTADER ®, qui peuvent être utilisés comme additifs de renforcement au choc ou adhésifs dans les films multi-couches.

Polymère utilisé et mode opératoire

Le copolymère choisi pour le greffage est le LOTADER 3210 (L3210). c'est un copolymère d'éthylène, d'acrylate de butyle et d'anhydride maléïque ($M_n = 13500 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ~ 2.8 anhydrides par chaîne). Comme dans le cas des PMMA, la quantité d'**UDETA** a été ajoutée en proportions stœchiométriques avec les anhydrides. Le mode opératoire utilisé est le même que précédemment, sauf que la température d'extrusion a été abaissée à 140°C afin de mesurer une charge suffisante sur le LOTADER pur.

Résultats

Même si la température de mélangeage est plus basse qu'avec le PMMA, la réaction semble plus rapide. En effet, l'évolution de la charge est si rapide que seules les valeurs initiales et finales ont pu être mesurées de façon fiable. Lors de l'extrusion, la charge du copolymère pur passe de 900 N pour le copolymère pur à 1600 N en moins d'une minute. Comme dans le cas du PMMA, ceci peut être attribué au greffage d'**UDETA** sur le copolymère (L3210_g).

La spectroscopie IR (en solution dans le chloroforme) nous confirme que cette réaction a bien eu lieu. L3210 présente 4 bandes caractéristiques dans la zone d'absorption des carbonyles (1600-1900 cm⁻¹), alors que L3210 en possède 5 (Table B.1).

L3210	Fonction	L3210 _g	Fonction
$\nu = 1854 \text{ cm}^{-1}$	Anhydride	$\nu = 1843 \text{ cm}^{-1}$	Anhydride
$\nu = 1782 \text{ cm}^{-1}$	Anhydride	$\nu = 1777 \text{ cm}^{-1}$	Anhydride
$\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$	Ester	$\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$	Ester
$\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$	Acide	$\nu = 1709 \text{ cm}^{-1}$	Acide
-	-	$\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$	Imidazolidone (s)
-	-	$\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$	Amide (s)

TAB. B.1: Bandes d'absorption infrarouge des copolymères L3210 et L3210_g dans la région 1600-1900 cm⁻¹. La notation (s) signifie que ces pics sont des épaulements d'autres pics.

Tout d'abord, la présence d'une bande caractéristique des fonctions acide nous montre qu'un certain nombre de fonctions anhydride de L3210 sont hydrolysées et ne pourront donc pas subir de greffage. Au contraire du greffage du PMMA, les bandes des fonctions anhydrides ne disparaissent pas complètement mais leur intensité a très fortement diminué (Figure B.1). L'ouverture de l'anhydride par la fonction amine génère des fonctions acide ce qui explique l'augmentation de l'intensité du pic à 1709 cm⁻¹. Cependant, la température ne semble pas suffisamment élevée pour permettre la formation d'imide comme dans le cas du PMMA.

Comme dans le cas du PMMA, le greffage d'**UDETA** sur le L3210 se manifeste par une modification des propriétés mécaniques.

Tout d'abord, on note que pour des température allant de -20 à 40 °C, le module élastique du copolymère greffé est plus élevé (Figure B.2). De plus, alors que le module élastique de L3210 s'effondre dès la fusion des parties cristallines ($T \sim 110$ °C), celui de L3210_g présente un plateau entre 110 et 120 °C avec $E' \approx 1.5 \cdot 10^5 \text{Pa}$.

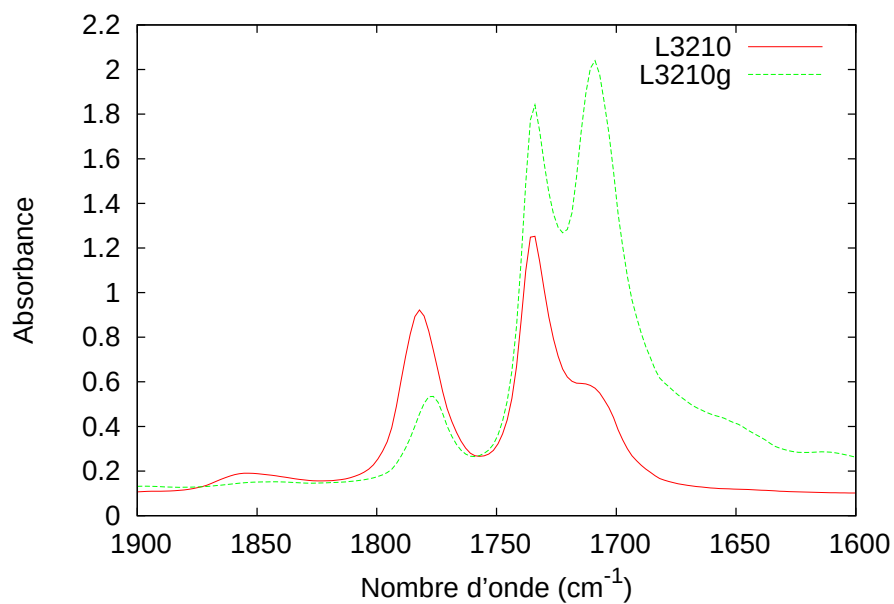


FIG. B.1: Comparaison des spectres IR de L3210 et L3210_g dans la région 1600-1900 cm^{-1} .

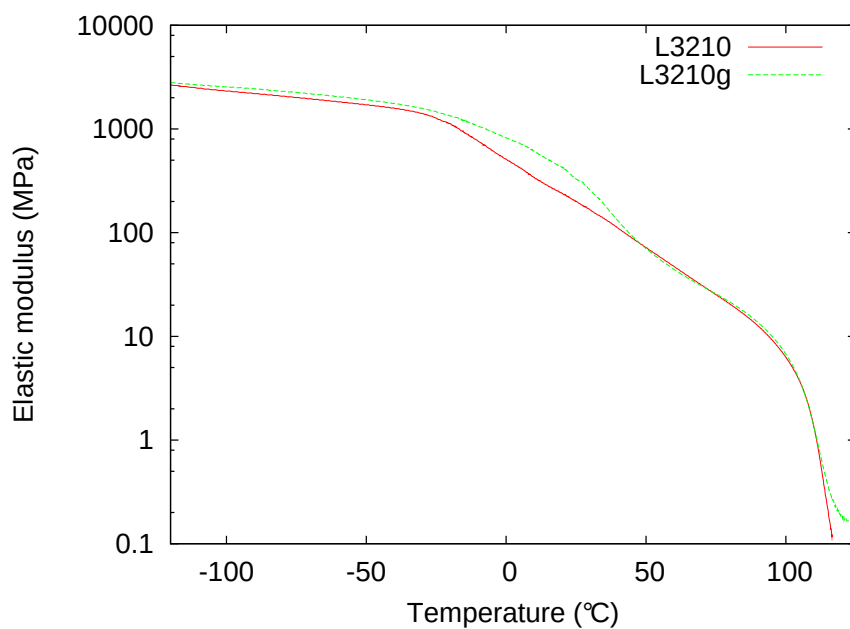


FIG. B.2: Evolution du module élastique de L3210 et L3210_g en fonction de la température en mode tension film du DMA.

Annexe C

Greffage sur des squelettes PA 11

Les annexes 1 et 2 ont présenté le greffage d'**UDETA** sur des groupements pendants de chaînes polymères. Le nombre de stickers ainsi greffés par chaîne peut être très supérieur à 2. Cependant, dans certaines familles de polymères, la fonctionnalisation des chaînes par des groupements réactifs se fait en bout de chaîne. Les polymères téléchéliques ainsi obtenus ne contiennent donc que deux groupements réactifs. C'est notamment le cas des polyamides obtenus par polycondensation. Ainsi dans le cas de la polycondensation d'un ω -aminoacide $H_2N-R-COOH$, les chaînes polymères formées à tout instant possèdent un bout de chaîne NH_2 et un bout de chaîne $COOH$. [1] Des chaînes fonctionnalisées diamine (resp. diacide) peuvent être facilement obtenues par l'ajout d'une diamine (resp. diacide). Dans le cas du greffage d'**UDETA**, il faut donc considérer le cas de polymères téléchéliques fonctionnalisés $COOH$.

Méthode de synthèse et produit de départ

Le polyamide-11 (Rilsan®) est obtenu par la condensation de l'acide 11,amino-undécanoïque. Ce polymère semi-cristallin est connu pour sa très bonne résistance chimique et mécanique au vieillissement à température élevée. De plus, issu des graines de ricin, il a l'avantage d'être un bioplastique.

Les synthèses des polyamides, avec ou sans stickers amidoethylimidazolidone,

ont été réalisées par la méthode dite "tube de verre". Dans le cadre de cette étude, 3 grades de polyamide-11 ont été synthétisés. Pour chacun, un polymère sans sticker et un polymère avec sticker ont été synthétisés afin de comparer les propriétés (Tableau C.1). La mesure de la viscosité inhérente été réalisée dans le *m*-crésol et rend compte de la valeur de M_n .

Nom	M_n visé (g·mol ⁻¹)	Agent de terminaison	$\mu_{inh.}$ (dl·g ⁻¹)
PA410	20000	Acide adipique	1.04
PA411	20000	Acide adipique + UDETA	0.97
PA415	10000	Acide adipique	0.68
PA416	10000	Acide adipique + UDETA	0.61
PA417	5000	Acide adipique	0.44
PA418	5000	Acide adipique + UDETA	0.42

TAB. C.1: Les différents polyamide-11 synthétisés.

Propriétés des polyamides modifiés par UDETA

Dans tous les cas, la viscosité inhérente des polymères synthétisés en présence de sticker est plus basse que celle des polymères synthétisés sans sticker, ce qui veut dire que les masses moléculaires des PA-11 greffés **UDETA** est toujours plus faible que celle de leurs homologues non greffés. De plus, le taux de cristallinité des PA-11 greffés (déterminé par rayons X et par DSC) est lui aussi toujours plus faible que celui des PA-11 terminés diacide.

Cependant, malgré des masses moins élevées et une cristallinité plus faible, la présence de sticker a un impact positif sur les propriétés. Le couple PC410/PC411 a été étudié plus en détail et notamment en choc Charpy instrumenté (Tableau C.2).[2]

On se rend compte que pour le PC 411, le module élastique et l'énergie absorbée lors d'un test de choc Charpy sont légèrement supérieurs à celles de PC410, alors

Nom	Sticker UDETA	Solubilité BzOH	Cristallinité (wt. %)	Module élastique (kN·m ⁻¹)	Energie absorbée (kJ·m ⁻²)
PA410	Non	Oui	19	54.8	10
PA411	Oui	Non	17	57.7	10.3

TAB. C.2: Comparaison des propriétés de PC410 et PC411

même que la masse moléculaire et la cristallinité sont moins élevées dans le polymère greffé. Enfin, une dernière preuve des effets du greffage peut être fourni par les propriétés de solubilité. En effet, on sait que plus la masse molaire d'un polymère augmente, plus sa solubilité diminue dans un solvant donné diminue. Or, PC411, qui n'est pas soluble dans l'alcool benzylique, a une masse plus faible que PC410 qui lui est soluble. En vertu de toutes ces observations, on peut conclure que le polymère greffé se comporte comme un polymère de masse plus élevée.

References

Chapitres 1-5

- [1] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.*, **264**, 773 (1986).
- [2] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts & Perspectives*, VCH : Weinheim (1995).
- [3] A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Marcel Decker : New-York (2000).
- [4] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **278**, 1601 (1997).
- [5] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules*, **38**, 1752 (2005).
- [6] E. Kolomiets, E. Buhler, S.J. Candau, J.-M. Lehn, *Macromolecules*, *39*, 1173 (2006).
- [7] G. Holden, H.R Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers - 3rd Edition*, Hanser : Munich, 2004.
- [8] O. Colombani, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6*, 2003.
- [9] L. R. Rieth, R. F. Eaton and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 2153 (2001).
- [10] R. Stadler, *Macromolecules*, **21**, 121 (1988).
- [11] L. de Lucca Freitas, C. Auschra, V. Abetz, R. Stadler, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 566 (1991).
- [12] L. de Lucca Freitas, R. Stadler, *Macromolecules*, **20**, 2478 (1987).
- [13] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Macromolecules*, **22**, 714 (1989).

-
- [14] M. Muller, R. Stadler, F. Kremer, G. Williams, *Macromolecules*, **28**, 6942 (1995).
- [15] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Polym. Bull.*, **15**, 173 (1986).
- [16] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1102 (1988).
- [17] L. Leibler, M. Rubinstein, R.H. Colby, *Macromolecules*, **24**, 4701 (1991).
- [18] M. Muller, U. Seidel, R. Stadler, *Polymer*, **36**, 3143 (1995).
- [19] M. Rubinstein, A.N. Semenov, *Macromolecules*, **31**, 1373 (1998).
- [20] M. Rubinstein, A.N. Semenov, *Macromolecules*, **31**, 1386 (1998).
- [21] M. Rubinstein, A.N. Semenov, *Macromolecules*, **34**, 1058 (2001).
- [22] R. Stadler and L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.*, **266**, 1102 (1988).
- [23] K. Chino and M. Ashiura, *Macromolecules*, **34**, 9201 (2001).
- [24] C. Hilger, R. Stadler, *Polymer*, **32**, 3244 (1991).
- [25] L. de Lucca Freitas, J. Burgert, R. Stadler, *Polym. Bull.*, **17**, 431 (1987).
- [26] C. Hilger, R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Polymer*, **31**, 818 (1990).
- [27] V. Percec, B. Hahn, M. Ebert and J.H. Wendorff, *Macromolecules*, **23**, 2095-2097 (1990).
- [28] C. Hilger, M. Drager and R. Stadler, *Macromolecules*, **25**, 2498 (1992).
- [29] C. Hilger and R. Stadler, *Macromolecules*, **25**, 6670 (1992).
- [30] M. Schirle, I. Hoffmann, T. Pieper, H.G. Kilian and R. Stadler, *Polym. Bull.*, **36**, 95 (1996).
- [31] C. Hilger and R. Stadler, *Polymer*, **32**, 3244 (1991).
- [32] C. Hilger and R. Stadler, *Makromol. Chem.*, **192**, 805 (1991).
- [33] V. Abetz, C. Hilger, R. Stadler and S. Meier, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **52**, 131 (1991).
- [34] C. Hilger and R. Stadler, *Makromol. Chem.*, **191**, 1347 (1990).
- [35] K.Yamauchi, J.R. Lizotte, D.M. Hercules, M.J. Vergne and T.E. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8599 (2002).

-
- [36] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Adv. Mater.*, **12**, 874 (2000).
- [37] Henk M. Keizer, Rik van Kessel, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Polymer*, **44**, 5505 (2003).
- [38] J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules*, **32**, 2696 (1999).
- [39] M. Muller, A. Dardin, U. Seidel, V. Balsamo, B. Ivan, H.W. Spiess, R. Stadler, *Macromolecules*, **29**, 2577 (1996).
- [40] Holger Kautz, D. J. M. van Beek, Rint P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules*, **39**, 4265 (2006).
- [41] R.F.M. Lange, M. Van Gurp, E.W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **37**, 3657 (1999).
- [42] R.J. Spontak, N.P. Patel, *Curr. Opin. Collo. Interf. Sci.*, **5**, 334 (2000).
- [43] L. Born, H. Hespe, J. Crone, K.H. Wolf, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 819 (1982).
- [44] H. Kim, T. Lee, J. Huh, J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 345 (1999).
- [45] T. Ahn, S. Jung, H. Jeong, S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
- [46] E. Yilgor, E. Burgaz, E. Yurtsever, I. Yilgor, *Polymer*, **41**, 849 (2000).
- [47] T. Lee, D. Lee, H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 577 (2000).
- [48] R. F. Storey, B.J. Chisholm, *Polymer*, **37**, 2925 (1996).
- [49] C. B. Wang, S.L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).
- [50] H. Shirasaka, S.I. Inoue, K. Asai, H. Okamoto, *Macromolecules*, **33**, 2776 (2000).
- [51] I. Yilgor, A.K. Sha'aban, W.P. Steckle, Jr., D. Tyagi, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, *PPolymer*, **25**, 1800 (1984).
- [52] D. Tyagi, I. Yilgor, J.E. McGrath, G.L. Wilkes, *Polymer*, **25**, 1807 (1984).
- [53] R.M. Versteegen, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules*, **38**, 3176 (2005).

-
- [54] T. Lee, D. Lee, H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 577 (2000).
- [55] R.F. Storey, B.J. Chisholm, *Polymer*, **37**, 2925 (1996).
- [56] D. Li and R. Faust, *Macromolecules* **28**, 4893 (1995).
- [57] E.H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **69**, 808 (1956).
- [58] Y. Zhu, R. Weidish, S.P. Gido, G. Velis, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **35**, 5903 (2002).
- [59] L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1981).
- [60] P. Antony, S. De, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C41** (1&2), 41 (2001).
- [61] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.*, **2**, 254 (1990).
- [62] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **69**, 1 (1993).
- [63] T. Gulik-Krczywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **90**, 163 (1993).
- [64] C.B. St. Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules*, **28**, 4116 (1995).
- [65] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan, *Nature*, **409**, 794 (2001).
- [66] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science*, **295**, 1698 (2002).
- [67] P. Boul, P. Reutenauer, J.-M. Lehn, *Organic Letters*, **7**, 15 (2005).
- [68] Fischer, Koch, *Annalen Der Chemie*, **232**, 222 (1886).
- [69] M.D. Hurwitz, R.W. Auten, *Brevet US2613212*, 1952.
- [70] B.M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chemistry*, **5**, 340 (2003).
- [71] J.E. McCusker, C.A. Grasso, A.D. Main, L. McElwee-White, *Organic Letters*, **1**, 961 (1999).
- [72] R.B. Cracknell, *Brevet EU496168*, 1992.

Chapitre 6

- [1] M.D. Hurwitz, R.W. Robert, Brevet US2613212, 1952.
- [2] B. Sharma, H. Keul, H. Höcker, T. Loonjens, R. van Benthem, *Polymer* **2005**, *46*, 1775.

Chapitre 8

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995** ; b) J.-M. Lehn in *Supramolecular Polymers*, Chapter 1 (Ed. : A. Ciferri) Taylor & Francis CRC Press, London, **2005**, pp. 3-27.
- [2] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid. Polym. Sci.* **1986**, *264*, 773.
- [3] a) C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254 ; b) J.-M. Lehn *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [4] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601 ; b) J. H. K. K. Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696 ; c) B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874 ; d) H. M. Keizer, R. van Kessel, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Polymer* **2003**, *44*, 5505 ; O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1752.
- [5] S. Sivakova, D. A. Bohnsack, M.E. Mackay, P. Suwanmala, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18202.
- [6] E. Gentric, J. Lauransan, C. Roussel, F. A. Devillanova, G. Verani, *J. Heterocyclic Chem.* **1979**, *16*, 1083.
- [7] a) M. T. Caudle, E. Tassone, T.L. Groy., *Acta Cryst E.*, **2005**, *61*(10), o3269 ; b) M.-R. Spirlet, J.-F. Desreux, A. Riondel, G. Herbst, J. Goudiakas, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, 1258 ; c) M. Kapon, G. Reisner, *Acta Cryst. C* **1989**, *45*, 780.
- [8] a) G. T. Crisp, Y. L. Jiang, E. T. R. Tiekink, *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.*

2000, 215, 85 ; b) A. D. Vasiliev, A. M. Astakhov, M. V. Rogozin, Yu. V. Kekin, L. A. Kruglyakova, R. S. Stepanov, *J. Structur. Chem.* **2002**, 43, 184 ; c) J. Boileau, E. Wimmer, R. Gilardi, M. M. Stinecipher, R. Gallo, M. Pierrot, *Acta Cryst C* **1988**, 44, 696 ; d) D. W. Johnson, F. Hof, L. C. Palmer, T. Martin, U. Obst, J. J. Rebek, *Chem. Commun.* **2003**, 14, 1638.

[9] a) B. Jensen, *Acta Cryst. C* **1988**, 44, 1602 ; b) T. Bach, T. Aechtner, B. Neumuller, *Chemistry A European Journal* **2002**, 8(11), 2464 ; c) H. Ueda, H. Onishi, T. Nagai, *Acta Cryst. C* **1986**, 42, 462 ; d) O. M. Peeters, N. M. Blaton, C. J. de Ranter, *Acta Cryst. C* **1984**, 40, 1748.

[10] A. L. Wilson (Union Carbide), USP 2,517,750 **1950**.

[11] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London **1973**.

[12] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, *Spectrochimie Moléculaire*, Technique et Documentation, Paris, **1977**, pp 233-235.

Chapitre 9

[1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts & Perspectives*, VCH : Weinheim, **1995**.

[2] (a) A. Ciferri, *Supramolecular Polymers*, Dekker : New York, **2000**. (b) J.-M. Lehn, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 825. (c) J. S. Moore, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 108. (d) C.M. Paleos, D. Tsiourvas, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 695. (e) D.C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83. (f) C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4363.

[3] J.-M. Lehn, *Procl. Natl. Acad. Si. U.S.A.* (Special Edition on Self-Assembly Processes) **2002**, *99*, 4763.

[4] L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071.

[5] P.Y. Vuillaume, J.C. Galin, C.G. Bazuin, *Macromolecules* **2001**, *34*, 859.

[6] (a) T. Kato, J.M.J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 311. (b) H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J.M.J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 961. (c) T. Kato, H. Kihara, S. Ujiie, T. Uryu, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8734.

[7] Z. Xu, E.J. Kramer, B.D. Edgecombe, J.M.J. Fréchet, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7958.

[8] (a) S. Palacin, N.D. Chin, ; E.E. Simanek, C.J. MacDonald, G. M. Whitesides, T. M. McBridge, R.T. Palmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11807. (b) E. E. Simanek, L. Isaacs, C.C.C. Wang, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8994.

(c) M. Mammen, I.E. Shakhnovich, M.J. Deutch, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3821. (d) S.I. Choi, X. Li, E.E. Simanek, R. Akaba, G.M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 684.

[9] (a) R. Deans, F. Ilhan, V. M. Rotello, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4956. (b) F. Ilhan, T.H. Galow, M. Gray, G. Clavier, V.M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5895. (c) F. Ilhan, M. Gray, V.M. Rotello, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2597.

[10] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.

[11] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 773.

[12] (a) B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874. (b) Henk M. Keizer, Rik van Kessel, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Polymer* **2003**, *44*, 5505. (c) J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696.

[13] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1752.

[14] L. R. Rieth, R. F. Eaton and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2153.

[15] G. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers - 3rd Edition*, Hanser : Munich, **2004**.

[16] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* 2000, *100*, 3483.

[17] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. M. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300.

[18] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1990**, *29*, 1304.

[19] C.B. St. Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4116.

[20] M.D. Hurwitz, R.W. Auten, USP 2613212, **1952**.

[21] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.

[22] D. B. Davies, S. F. Baranovsky, A. N. Veselkov, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1559.

- [23] E. Gentric, J. Lauransan, C. Roussel, F. A. Devillanova, G. Verani, *J. Heterocyclic Chem.* **1979**, 16, 1083.
- [24] J. Prost, P. Barois, *J. Chim. Phys.* **1983**, 80, 65.

Chapitre 10

- [1] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press : Oxford, **2003**
- [2] F. Chambon, H. H. Winter, *J. Rheol.* **1987**, 31, 683.
- [3] D. Durand, M. Delsanti, M. Adam, J. M. Luck, *Europhys. Lett.* **1987**, 3, 297.
- [4] M. Rubinstein, R. H. Colby, J. R. Gillmor, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1989**, 30, 81.
- [5] G. Odian, *Principles of polymerization - 3rd Edition*, Wiley : New York, **1991**.

Chapitre 11

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts & Perspectives*, VCH : Weinheim, **1995**.
- [2] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **1997**, *278*, 1601.
- [3] E. Kolomiets, E. Buhler, S.J. Candau, J.-M. Lehn, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1173.
- [4] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.* **1986**, *264*, 773.
- [5] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874. Henk M. Keizer, Rik van Kessel, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Polymer* **2003**, *44*, 5505. J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696.
- [6] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1752.
- [7] K. Yamauchi, A. Kanomata, T. Inoue, T.E. Long, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3519. K. Yamauchi, J.R. Lizotte, T.E. Long, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1083. K. Yamauchi, J.R. Lizotte, T.E. Long, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8745.
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1990, *29*, 1304.
- [9] C.B. St. Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4116.
- [10] G. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers - 3rd Edition*, Hanser : Munich, **2004**.
- [11] C.-C. Peng, V. Abetz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5575.
- [12] K. Chino, M. Ashiura, *Macromolecules* **2001**, *34*, 9201.
- [13] H. Kautz, D.J.M. van Beek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4265.
- [14] R.F.M. Lange, M. van Gorp, E.W. Meijer, *J. Polym. Sci., Part A : Polym.*

Chem. **1999**, *37*, 3657.

[15] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.

[16] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.

[17] G. Odian, *Principles of polymerization - 3rd Edition*, Wiley : New York, **1991**.

[18] W.H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **1952**, *9*, 69.

[19] T. Saito, K. Hayamizu, M. Yanagisawa, *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*, http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi

[20] Y. Wu, P.R. Herrington, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1997**, *74*, 61.

Chapitre 12

- [1] W. Kuhn, *Kolloidzeitschrift* **1936**, 76, 258; P.J. Flory, J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 512.
- [2] G. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers - 3rd Edition*, Hanser : Munich, **2004**.
- [3] P. Johns, A. Courts, *Relationship between Collagen and Gelatin in The Science and Technology of Gelatin*, A. Courts Ed. Acad. Press : London **1977**.
- [4] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [5] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.* **1986** 264, 773.
- [6] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874. Henk M. Keizer, Rik van Kessel, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Polymer* **2003**, 44, 5505. J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, 32, 2696.
- [7] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules* **2005**, 38, 1752.
- [8] L. R. Rieth, R. F. Eaton and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 2153.
- [9] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts & Perspectives*, VCH : Weinheim, **1995**.
- [10] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science* **1997**, 278, 1601.
- [11] C.B. St. Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, 28, 4116.

-
- [12] J.M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1990**, *29*, 1304.
- [13] S. Boileau, L. Bouteiller, F. Lauprêtre, F. Lortie, *New J. Chem.* **2000**, *25*, 845.
- [14] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan, *Nature*, **2001**, *409*, 794.
- [15] X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698.
- [16] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.
- [17] R. Wegler, *Polymerisation und Polyadditionsprodukte von cyclischen Monomeren mit Heteroatomen als Ringglieder in Methoden der Organischen Chemie (Houben, Weyl) Band XIV/2 Kap. VI*, Georg Thieme Verlag : Stuttgart, **1963**.
- [18] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.
- [19] H. Kautz, D.J.M. van Beek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4265.
- [19] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press : Ithaca **1953**.
- [20] L. Leibler, M. Rubinstein, R.H. Colby, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701.
- [21] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press : Oxford, **2003**. [20] W.H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.* **1953**, *11*, 69.
- [22] I. Yamaoka, M. Kimura, *Polymer* **1993**, *34*, 4399.
- [23] T.L. Smith, *J. Polymer Sci.* **1958**, *32*, 99.
- [24] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701.
- [25] R. Chasset, P. Thirion, *Proceedings of the Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, 1st ed.*, Amsterdam : North-Holland Publishing Co., **1965**.
- [26] D.A. Vega, M.A. Villar, J.L. Alessandrini, E.M. Vallés, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4591 ; L.E. Rotha, D.A. Vegab, E.M. Vallés, M.A. Villar, *Polymer* **2004**, *45*, 5923 ; A. Batra, C. Cohen, L. Archer, *Macromolecules* **2005**, *38* 7174.
- [27] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.
- [28] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, S. Tencé-Girault, L. Leibler, to be published.

Chapitre 13

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts & Perspectives*, VCH : Weinheim, **1995**.
- [2] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*, **1997**, 278, 1601.
- [3] E. Kolomiets, E. Buhler, S.J. Candau, J.-M. Lehn, *Macromolecules* **2006**, 39, 1173.
- [4] R. Stadler, L. de Lucca Freitas, *Colloid Polym. Sci.* **1986**, 264, 773.
- [5] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J.A.J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874. Henk M. Keizer, Rik van Kessel, Rint P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Polymer* **2003**, 44, 5505. J.H.K.K. Hirschberg, F.H. Beijer, H.A. van Aert, P.C.M.M. Magusin, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, 32, 2696.
- [6] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules*, **2005**, 38, 1752.
- [7] K. Yamauchi, A. Kanomata, T. Inoue, T.E. Long, *Macromolecules* **2004**, 37, 3519. K. Yamauchi, J.R. Lizotte, T.E. Long, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1083. K. Yamauchi, J.R. Lizotte, T.E. Long, *Macromolecules* **2002**, 35, 8745.
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1990, 29, 1304.
- [9] C.B. St. Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, 28, 4116.
- [10] G. Holden, H.R. Kricheldorf, R.P. Quirk, *Thermoplastic Elastomers - 3rd Edition*, Hanser : Munich, **2004**.
- [11] C.-C. Peng, V. Abetz, *Macromolecules* **2005**, 38, 5575.
- [12] K. Chino, M. Ashiura, *Macromolecules* **2001**, 34, 9201.
- [13] H. Kautz, D.J.M. van Beek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules* **2006**, 39, 4265.
- [14] R.F.M. Lange, M. van Gurp, E.W. Meijer, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1999**, 37, 3657.
- [15] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.

-
- [16] L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, *MRS Bulletin* **2000**, 25, 49.
- [17] P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, to be published.
- [18] J. Bandrup, E.H. Immergut, E.A. Grukle, *Polymer Handbook - 4th edition* Wiley : New York, **1999**.
- [19] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press : Oxford, **2003**.
- [20] R. Chasset, P. Thirion, *Proceedings of the Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, 1st ed.*, Amsterdam : North-Holland Publishing Co., **1965**.
- [21] D.A. Vega, M.A. Villar, J.L. Alessandrini, E.M. Vallés, *Macromolecules* **2001**, 34, 4591 ; L.E. Rotha, D.A. Vegab, E.M. Vallés, M.A. Villar, *Polymer* **2004**, 45, 5923 ; A. Batra, C. Cohen, L. Archer, *Macromolecules* **2005**, 38 7174.

Annexe A

- [1] H.K. Jeon, B.J. Feist, S.B. Koh, K. Chang, C.W. Macosko, R.P. Dion, *Polymer* **2004**, 45, 197.
- [2] H. Pernot, M. Baumert, F. Court, L. Leibler, *Nature Materials* **2002**, 1, 54.
- [3] M. Freluche, I. Iliopoulos, J.-J. Flat, A.-V. Ruzette, L. Leibler, *Polymer* **2005**, 46, 6554/
- [4] M. Freluche, *Thèse de Doctorat Paris VI*, **2005**.
- [5] H. Pernot, *Thèse de Doctorat Paris VI*, **2003**.

Annexe C

- [1] G. Odian, *Principles of polymerization - 3rd Edition*, Wiley : New York, **1991**.
- [2] L. Corté, *Thèse de doctorat Paris Vi*, **2006**.