



**HAL**  
open science

# Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA

Reda Agnaou

► **To cite this version:**

Reda Agnaou. Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066544 . tel-01169073

**HAL Id: tel-01169073**

**<https://theses.hal.science/tel-01169073>**

Submitted on 27 Jun 2015

**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.



# **Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie**

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Sujet de la thèse :

## **Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA**

Par **Réda AGNAOU**

Pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie**

Présentée et soutenue publiquement le 17 Novembre 2014

Devant le jury composé de :

M. Olivier COLOMBANI	Rapporteur
M. Alain FRADET	
M. Pierre GERARD	Invité
M. Didier GIGMES	Rapporteur
M. Etienne GRAU	
M. Ludwik LEIBLER	
M. François TOURNILHAC	



# Sommaire

## **Chapitre 1 : Etat de l'art sur les matériaux élaborés par chimie supramoléculaire**

I) L'ère des matériaux polymères : avantages et inconvénients liés à leur expansion	7
II) La chimie supramoléculaire : un outil polyvalent pour le développement de matériaux aux propriétés uniques	17
III) Comment améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant la dynamique et la réversibilité	37
IV) Choix du design : un optimum à déterminer	42
Références	44

## **Chapitre 2 : Synthèse et caractérisation chimique de polymères supramoléculaires à base polyamide.**

I) Mise au point des stickers	57
II) Synthèse des oligomères	73
Partie expérimentale	92
Références	103

## **Chapitre 3 : Propriétés physico-chimiques des polymères supramoléculaires à base PA36-36**

I) Propriétés thermiques : impact du sticker et du squelette	109
II) Etude IR des stickers : constante d'association et influence de la température	115
III) Propriétés mécaniques : DMA et traction	117
IV) Propriétés rhéologiques : faible viscosité en fondu, impact du sticker, cristallisation	120
V) Recyclabilité et réutilisation : les propriétés résistent elles à des sollicitations cycliques ?	122
VI) Forces et faiblesses des polymères supramoléculaires à sticker UDETA-Cn	124
Partie expérimentale	126
Références	128

## **Chapitre 4 : Synthèse et propriétés de polymères supramoléculaires à base PA 36-6**

I) Introduction de segments cristallisables dans les oligomères : synthèse et caractérisation, conséquences attendues en cas de conversion incomplète	133
II) Influence du nouveau design sur les propriétés thermiques : DSC	141
III) Influence du design multibloc sur les propriétés rhéologiques	151
IV) Propriétés mécaniques sans recuit et après recuit	151
Bilan	155
Annexe : la DSC modulée	156
Partie expérimentale	161
Références	168

## **Chapitre 5 : Etude structurale des composés supramoléculaires par diffusion des rayons X**

I) La diffusion des rayons X : le synchrotron SOLEIL	174
II) Préparation des échantillons et traitement des données	175
III) Etude des composés basés sur un squelette PA36-36	177
IV) polymères supramoléculaires à base PA36-6	188
V) Effets de recuit et de fusion/cristallisation sur l'organisation au sein des matériaux supramoléculaires	193
Bilan	197
Annexe	198
Partie expérimentale	200
Références	208

## **Chapitre 6 : Synthèse et caractérisation de polymères supramoléculaires à base PMMA**

Introduction	211
I) Synthèse et fonctionnalisation du PMMA par chimie radicalaire conventionnelle	212
II) La polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères téléchéliques	214
III) Synthèse de copolymères en peigne du PMMA par télomérisation.	221
IV) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par ATRP et modification chimique des bouts de chaînes	222
V) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par RAFT et modification chimique des bouts de chaînes	232
VI) Propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des oligomères	237
Partie expérimentale	241
Références	246

<b>Conclusion générale</b>	249
----------------------------	-----





## Chapitre 1 :

# **Etat de l'art sur les matériaux élaborés par chimie supramoléculaire**

## **Avant propos :**

Ce premier chapitre du manuscrit a pour objectif de décrire la problématique industrielle que nous souhaitons résoudre et les matériaux que nous avons choisis de développer pour répondre à cette problématique, ainsi que de contextualiser le projet et de décrire les concepts mis en œuvre tout au long de la thèse pour faire cohabiter au sein d'un même polymère les propriétés parfois antagonistes que nous voulons lui attribuer.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la mise en évidence des paramètres importants qui gouvernent le comportement des matériaux polymères classiques. Nous évoquerons les points forts de ces matériaux ainsi que les inconvénients majeurs liés à leur utilisation massive dans la société actuelle.

La seconde partie du chapitre sera consacrée à l'état de l'art sur la chimie supramoléculaire qui est un outil de choix pour le développement de matériaux aux propriétés thermiques et rhéologiques originales. La chimie supramoléculaire est la chimie des liaisons faibles. Un de ses objectifs est de remplacer les polymères thermoplastiques de fortes masses molaires par des chaînes plus courtes, de taille oligomérique, unies par les interactions faibles. Seront discutés notamment les types d'architectures moléculaires envisageables, la variété d'interactions possibles entre oligomères et la constante d'association.

La troisième et la quatrième partie de ce chapitre traiteront des concepts que nous mettons en œuvre pour compenser les faiblesses des matériaux élaborés par la chimie supramoléculaire, à savoir les propriétés mécaniques. Seront notamment évoqués la microséparation de phases et la structure de type copolymères à blocs comportant des segments cristallisables. Il est bien évident que le remplacement de liaisons "fortes" par des liaisons "faibles" ne peut pas se faire sans altération des propriétés. L'introduction d'unités monomères cristallisables aux extrémités de nos chaînes pourrait permettre de compenser la perte de tenue mécanique consécutive à l'utilisation d'oligomères en lieu et place de polymères. Le design de ces unités est finalement abordé.

## **Table des matières**

I) L'ère des matériaux polymères : avantages et inconvénients liés à leur expansion	7
1) Points historiques	7
2) Caractéristiques des polymères : les enchevêtrements	9
3) Caractéristiques des polymères : la Tg	14
4) Les polymères réticulés	15
II) La chimie supramoléculaire : un outil polyvalent pour le développement de matériaux aux propriétés uniques	17
1) Qu'est-ce que la chimie supramoléculaire ?	17
2) Les interactions faibles en remplacement des liens covalents	18
3) La chimie supramoléculaire dans les systèmes biologiques	19
4) Localisation des liaisons faibles	21
5) Différentes architectures sont accessibles	24
6) Vers des matériaux aux propriétés originales	31
7) Inconvénients liés à l'utilisation d'interactions faibles	37
III) Comment améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant la dynamique et la réversibilité	37
1) Système modèle	37
2) Séparation de phases	39
3) Cristallisation selon le modèle des copolymères à blocs	40
IV) Choix du design : un optimum à déterminer	42
1) Les stickers	42

2) L'espaceur	43
Références	44

L'industrie chimique est constamment à la recherche de procédés de productions de pièces à moindre coût. Plusieurs pistes sont exploitées pour atteindre cet objectif. Des cadences de production élevées peuvent permettre de générer de nombreux objets en un temps minimal diminuant ainsi les coûts de production. Une minimisation des rebuts de production permettrait une faible perte de matière première. Le coût énergétique reste toutefois l'un des paramètres de production les plus onéreux. Celui-ci regroupe plusieurs problématiques, principalement reliées à la synthèse des polymères et leur mise en forme dans leur état final avant commercialisation. Beaucoup de matériaux polymères sont mis en forme à chaud, mais leur viscosité en fondu constitue souvent une limitation en termes de process et de mise en forme d'objets de géométries complexes. En outre, un certain nombre de matières plastiques ne présentent qu'un seul cycle de vie. Lorsqu'ils sont détériorés ou obsolètes, il est souvent difficile de les recycler et les réutiliser tout en conservant leurs propriétés originales. Afin d'identifier les points forts et les faiblesses des matériaux polymères, une bonne compréhension de leurs propriétés intrinsèques est nécessaire. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description des phénomènes qui influencent le comportement des polymères à l'échelle macroscopique.

## I) L'ère des matériaux polymères : avantages et inconvénients liés à leur expansion

### 1) Points historiques

Les polymères sont des macromolécules constituées d'unités monomères, dont le nombre peut varier d'une centaine à plusieurs centaines de milliers, attachées entre elles par des liaisons covalentes de forte énergie. Le terme polymère est utilisé dès l'année 1866 lorsque Berthelot, dans un article publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France, affirmait que « *le styrolène (le styrène), chauffé à 200° pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux* ». Staudinger<sup>1</sup>, dans les années 20, définit la notion de polymère telle que nous la connaissons aujourd'hui et sera récompensé d'un prix Nobel en 1953 pour ses travaux sur les macromolécules qui sont à la base de la chimie des polymères actuelle. Si le premier polymère artificiel, la nitrocellulose, obtenu par modification chimique de la cellulose naturelle, a vu le jour dès la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, il aura fallu attendre 1907 pour voir apparaître le premier polymère entièrement synthétique : la bakélite (figure 1). Leo Hendrik Baekeland a mis au point le procédé d'obtention de ce premier thermodurcissable, c'est-à-dire durci de façon permanente après chauffage et moulage.

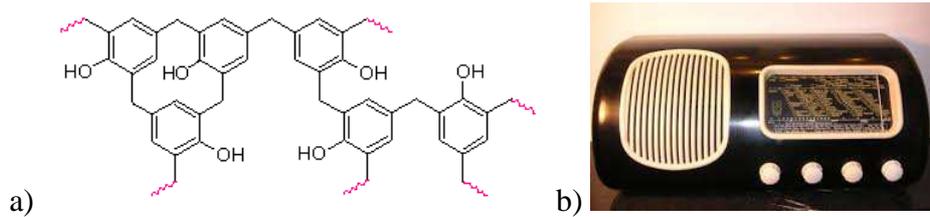
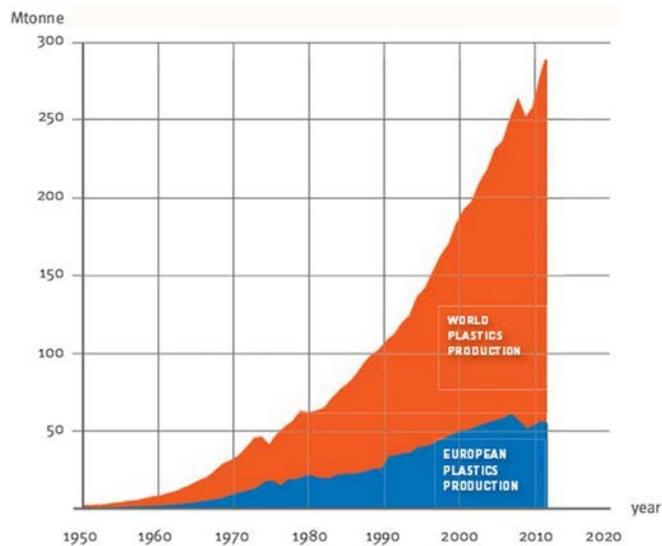


Figure 1 : a) structure chimique de la bakélite et b) Poste de radio en bakélite

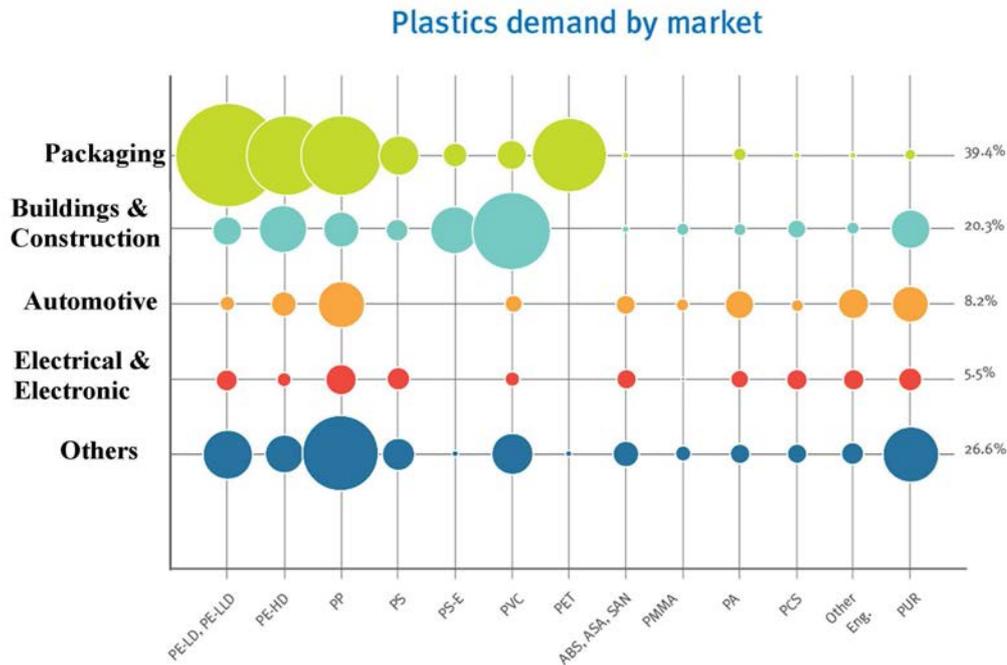
Carothers enfin a confirmé l'existence et la définition des polymères en préparant un certain nombre de polymères synthétiques<sup>2</sup> à partir de 1930, et notamment les polyamides qui sont toujours très utilisés de nos jours.

### World plastics production grows

1950	1976	1989	2002	2009	2010	2011	2012
1,7	47	99	204	250	270	280	288
0,35	19,8	27,4	56,1	55	57	58	57



a)



b)

Figure 2 : a) Production mondiale de plastiques entre 1950 et 2012 (incluant les thermoplastiques, les polyuréthanes, les thermodurcissables ou thermosets, les élastomères, les adhésifs, les revêtements de surfaces, ne sont pas inclus le PET, les PA), b) Domaines d'application de certains polymères usuels (Source<sup>3</sup> : <http://www.plasticseurope.org>)

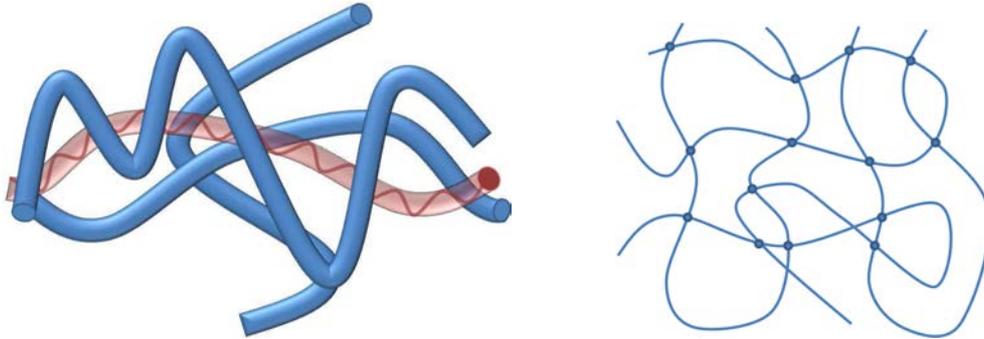
Depuis 1950, Les polymères ont connu une croissance exponentielle, comme en attestent les graphes de la figure 2, cette croissance est toujours d'actualité et va de pair avec les besoins constants de matériaux répondant à des exigences toujours plus ambitieuses.

## 2) Caractéristiques des polymères : les enchevêtrements

L'utilisation des matériaux polymères n'a cessé de croître durant ce dernier siècle. Leur production annuelle est en effet passée de 1,7 millions de tonnes dans les années 1950 à plus de 250 millions de tonnes au début du 21ème siècle<sup>3</sup>. Ce développement exponentiel peut s'expliquer d'une part par les faibles coûts de production, et d'autre part par des propriétés intrinsèques remarquables et parfois très avantageuses par rapport à celles des métaux par exemple qu'ils ont peu à peu remplacés dans beaucoup de domaines d'applications. Omniprésents dans les technologies du sport, des textiles ou des matériaux pour le transport, les polymères ont également inondé notre vie quotidienne (figure 2b).

Si les bénéfices liés à cette fulgurante ascension sont indéniables, leur surconsommation associée au faible développement des méthodes de recyclage des plastiques<sup>4</sup> nous conduit petit à petit vers des dommages environnementaux sérieux. En témoigne l'accumulation de déchets de plastiques dans les océans<sup>5</sup>. Afin de mieux comprendre les difficultés liées au recyclage des matériaux plastiques, une bonne compréhension de leur structure et propriétés macroscopiques est nécessaire.

On distingue deux grandes classes de polymères qui diffèrent par leur constitution qui leur confère des propriétés intrinsèques uniques. Les thermoplastiques, composés de chaînes enchevêtrées pouvant présenter de nombreuses architectures, et les réseaux polymères dont les propriétés mécaniques sont assurées par les points de réticulation covalents (figure 3).



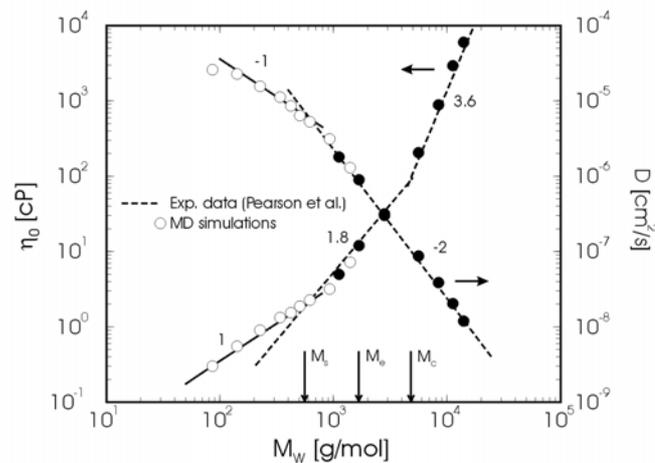
*Figure 3 : représentation schématique a) de chaînes polymères enchevêtrées (thermoplastiques par exemple) et b) de chaînes polymères réticulées (réseau chimique irréversible)*

Focalisons-nous dans un premier temps sur les thermoplastiques. Leur comportement macroscopique dépend en grande partie de deux paramètres qui sont les enchevêtrements et les températures de transitions (température de transition vitreuse et température de fusion).

Les enchevêtrements apparaissent au sein des polymères sous certaines conditions : en fondu lorsque les masses molaires sont suffisamment élevées, ou en solution où il est en plus nécessaire d'être à de fortes concentrations. Si les thermoplastiques présentent des propriétés mécaniques remarquables, les enchevêtrements y contribuent grandement en raison de la faible mobilité des chaînes et les contraintes qui en résultent<sup>6</sup>.

Pour les polymères en bulk, la masse molaire critique entre enchevêtrement ( $M_c$ ) désigne la masse molaire à partir de laquelle les enchevêtrements commencent à jouer un rôle. C'est leur présence qui rend les propriétés macroscopiques des polymères si fondamentalement différentes de celles des petites molécules organiques. On distingue deux régimes de comportements délimités par la valeur critique  $M_c$ .  $M_c$  est une valeur caractéristique de chaque polymère et variable d'un polymère à un autre (figure 4b).

Afin d'illustrer cette caractéristique particulière des thermoplastiques, la figure 4a représente la variation de la viscosité de certains polymères usuels en fonction de la masse molaire.



a)

Polymère	Tg (°C)	Mc (g/mol)
PMMA	100	9 000
PS	95	30 000
PC	150	6 000
PE	-120	6 000
1,4-PB	80	6700

b)

Figure 4 : a) Coefficient d'auto-diffusion (courbe descendante; échelle de droite) et viscosité (courbe ascendante; échelle de gauche) en fonction de la masse moléculaire du polyéthylène fondu à 450 K<sup>7</sup>. b) Masses critiques entre enchevêtrements de cinq polymères usuels (le PMMA, le PS, le PB, le PE et le PA 6,6)

Dans un premier temps, la viscosité varie linéairement avec la masse molaire. Le premier régime, aux faibles masses molaires, montre donc une pente de 1 ( $\eta \sim M$ ) tandis que le second régime présente une pente de 3,4 ( $\eta \sim M^{3.4}$ ). La frontière entre ces deux régimes marque la masse au-delà de laquelle les enchevêtrements jouent un rôle dans le matériau. Il existe donc une masse molaire en dessous de laquelle les chaînes polymères ne sont pas enchevêtrées et présentent des propriétés mécaniques médiocres. Le même effet est observable en solution, à la différence près que cette fois-ci, il existe deux valeurs critiques séparant trois régimes distincts : les solutions diluées, au sein desquelles les chaînes polymères se comportent comme des sphères isolées; la viscosité varie linéairement avec la concentration ( $\eta \sim C$ ), les solutions semi-diluées et les solutions concentrées. La première transition passe par une concentration critique au-delà de laquelle les chaînes se recouvrent donnant lieu à un contact et un enchevêtrement entre pelotes de polymères initialement isolées. On a alors une viscosité qui dépend de la concentration avec une pente de 4.7 ( $\eta \sim C^{4.7}$ ) La deuxième transition marque le passage à une solution concentrée au sein de laquelle toutes les chaînes sont enchevêtrées (figure 5).

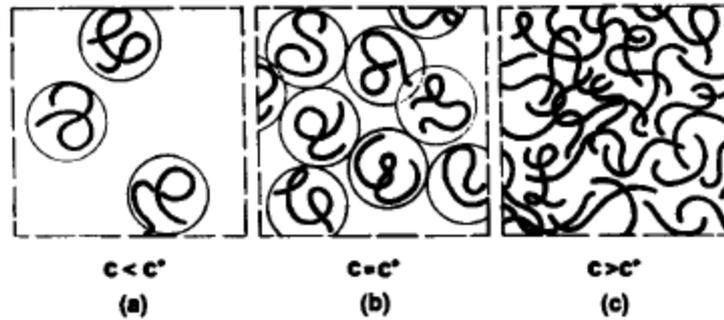


Figure 5 : représentation schématique d'un système polymère (a) en solution diluée, (b) en début d'enchevêtrement (c) en solution semi-diluée, référence 6a.

A l'inverse des métaux, qui présentent un comportement purement élastique, et des liquides composés de petites molécules organiques, qui présentent un écoulement Newtonien, les polymères ont un comportement viscoélastique lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement en raison de la présence des enchevêtrements<sup>8</sup>. En effet, la réponse des polymères à une sollicitation mécanique dépend fortement de l'échelle de temps de cette dernière. Deux types de réponses peuvent en découler : aux temps de déformation courts, soit à des fréquences de sollicitation élevées, la réponse des chaînes est élastique alors qu'elle est visqueuse aux temps longs, soit pour des fréquences de sollicitations basses<sup>9</sup>. Ceci s'explique par le fait que pour des temps de sollicitation courts, les enchevêtrements agissent comme des points de réticulation physiques qui tendent à ramener les chaînes à leur position initiale lorsqu'elles subissent un allongement, à l'image d'un élastique étiré manuellement. Ces pseudo-points de réticulation ont des durées de vie limitées et sont responsables de l'élasticité<sup>8</sup>. A haute fréquence, la relaxation du matériau due au mouvement de reptation<sup>6a, b</sup> de l'ensemble des chaînes permet au matériau de couler à l'échelle du temps d'expérimentation : les polymères ont donc également une composante visqueuse.

La viscoélasticité des polymères est quantifiable, la viscosité et l'élasticité sont caractérisés par des modules,  $G''$  et  $G'$  respectivement, qui varient en fonction de la fréquence de sollicitation du polymère (figure 6). En appliquant une contrainte ou une déformation oscillantes contrôlées, on peut suivre l'évolution de  $G'$  et  $G''$  qui traduisent le stockage ou la dissipation d'énergie suivant la prédominance du module de conservation (ou élastique) ou du module de perte (ou visqueux). Un exemple de mesure est donné en figure 6, pour des chaînes de PS.

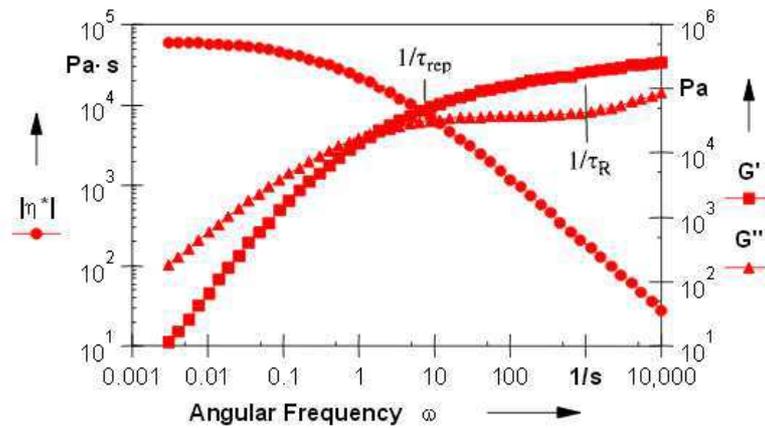


Figure 6 : Master curve du PS calculée à partir de quatre températures (170, 200, 230 et 260°C) en prenant 200°C comme température de référence

Quatre zones peuvent alors être distinguées<sup>8</sup> (lorsque la courbe couvre un domaine de fréquences suffisamment large),

- (i) La zone vitreuse lorsque  $1/\tau_0 < \omega aT$ ,
- (ii) Une zone plateau (solide caoutchoutique) pour  $1/\tau_{rep} < \omega aT < 1/\tau_e$  (où  $\tau_R$  est le temps de Rouse de la chaîne et  $\tau_e$  le temps de Rouse d'un brin enchevêtré),
- (iii) La zone de transition d'un solide caoutchoutique vers un solide vitreux pour  $1/\tau_e < \omega aT < 1/\tau_0$  (avec  $\tau_0$  l'échelle de temps pour le mouvement d'une unité monomère),
- (iv) Le régime terminal pour lequel le polymère coule comme un liquide quand  $\omega aT < 1/\tau_{rep}$ .

Avec  $\tau_{rep}$  le temps de reptation de la chaîne,

La viscoélasticité résulte de la taille des polymères et explique le succès de ceux-ci dans de nombreux domaines d'applications pouvant aller de l'industrie automobile aux produits cosmétiques en passant par les emballages, la médecine, la construction ou encore l'électronique, cette liste étant loin d'être exhaustive.

Les bonnes propriétés mécaniques sont donc sous-jacentes à la présence des intrications, et donc à des masses molaires élevées.

L'importance des enchevêtrements se vérifie également dans le comportement des polymères en fonction de la température à travers la dépendance temps-température<sup>10</sup>. A très basse température (ou à très haute fréquence) les polymères sont dans un état vitreux caractérisé par une très faible mobilité moléculaire et, à l'échelle macroscopique, un matériau fragile et élastique aux faibles déformations uniquement. En augmentant la température, On peut accéder à un plateau caoutchoutique dont l'existence et la longueur dépendent de la masse molaire des chaînes. Plus la masse molaire est élevée, plus il y'a d'enchevêtrements dans les

matériaux et plus le plateau caoutchoutique sera étendu. Nous reviendrons à ces transitions dans la partie consacrée à la température de transition vitreuse.

### 3) Caractéristiques des polymères : la Tg

Hormis la présence d'enchevêtrements, une autre propriété spécifique des polymères peut expliquer les remarquables propriétés des thermoplastiques, la transition vitreuse.

Tandis que la température de fusion ne caractérise que les polymères semi-cristallins, la Tg est une grandeur caractéristique de tous les polymères, mais aussi de certaines petites molécules organiques comme le glycérol ou le propylène glycol<sup>11</sup>. Chaque polymère présente des températures de transition qui lui sont propres et qui gouvernent son état physique, ses propriétés mécaniques et par conséquent les domaines d'application du polymère. Ainsi le polyéthylène, qui présente une température de fusion comprise entre 85 et 140°C, ne peut pas être utilisé dans les coques d'avions puisque ces dernières doivent pouvoir résister à des températures supérieures à 300°C.

La Tg a un impact sur les mouvements locaux des chaînes et leur capacité de réaction vis-à-vis d'une sollicitation mécanique<sup>10</sup>. Le changement de propriétés mécaniques des polymères en fonction de la température dépend de sa nature. On distingue les polymères amorphes, qui ne présentent aucune cristallinité, des semi-cristallins dont le taux de cristallinité gouverne le comportement thermomécanique davantage que la Tg. La figure ci-dessous (figure 7) illustre le comportement que peuvent présenter un polymère amorphe et un semi-cristallin en fonction de la température :

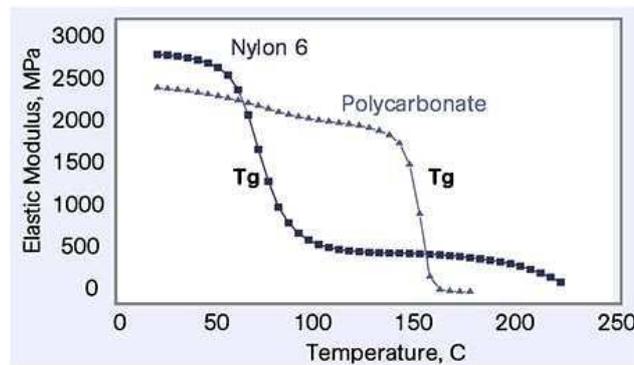


Figure 7 : Evolution du module élastique en fonction de la température pour deux polymères, le Nylon 6 qui est semi-cristallin, et le polycarbonate qui est amorphe

Pour les matériaux amorphes et semi-cristallins en-dessous de la Tg, ou aux hautes fréquences, les polymères sont dans l'état vitreux qui se manifeste par une très faible mobilité moléculaire mais également une fragilité accrue et une réponse élastique uniquement aux faibles déformations<sup>10</sup>. C'est dans ce régime de température que les matériaux présentent le module élastique le plus élevé, de l'ordre de  $10^9$  Pa.

A haute température, i.e. au-delà de la Tg, on atteint le plateau caoutchoutique dont la largeur dépend de la masse molaire du polymère. Plus la masse molaire est élevée, plus il y a

d'enchevêtrements et plus le plateau caoutchoutique sera étendu. Les chaînes sont plus mobiles mais les enchevêtrements les empêchent de diffuser latéralement, ce qui leur confère de l'élasticité. Les polymères amorphes se distinguent alors des semi-cristallins. Le polymère amorphe devient un liquide viscoélastique dont la longueur du plateau caoutchoutique dépend de la masse molaire des chaînes et de la fréquence de sollicitation du matériau. Le module élastique, qui est par exemple de l'ordre de  $10^6$  Pa au plateau caoutchoutique si on sollicite le matériau plus rapidement que le temps de relaxation, s'effondre en l'absence d'enchevêtrements ou lorsque les fréquences de sollicitation sont suffisamment longues pour que les chaînes aient le temps de se désenchevêtrer. Il en va de même des propriétés mécaniques et de la viscosité du matériau. Aux très hautes températures, bien supérieures à  $T_f$ , ainsi qu'à très basse fréquence, les polymères linéaires s'écoulent. Les métaux ne présentent pas ce genre d'inconvénients. Ainsi l'aluminium par exemple conserve des propriétés mécaniques stables entre la température ambiante et 250-300°C et même à proximité du point de fusion, celui-ci maintient 80% de ses performances mécaniques. Les températures élevées et les longs temps de sollicitation représentent donc les conditions extrêmes d'utilisation des thermoplastiques.

Souvent l'on tire de ces malheurs des avantages que l'on n'aurait pas obtenus sans eux. En effet, la malléabilité des chaînes à haute température est alors suffisante pour pouvoir les mettre en forme. Mais pour des applications demandant une grande stabilité thermique, il est indispensable de sélectionner un polymère ayant une  $T_g$  élevée, ce qui est difficile à trouver. En pratique, la  $T_g$  des polymères amorphes plafonne à 130°C environ. En outre, dans certaines circonstances, de nombreux polymères de masse molaire élevée sont très difficiles à recycler. Leur réutilisation implique de pouvoir les remettre en forme, et donc de les rendre mous ou fluides ce qui nécessite des températures élevées dépassant souvent la température de dégradation des polymères.

#### 4) Les polymères réticulés

Afin de compenser les faiblesses liées aux désenchevêtrements et à la fusion, l'introduction de points de réticulation chimiques représente une issue viable et avantageuse sur plus d'un plan. La création d'un réseau permanent permet de supprimer la diffusion des chaînes les unes par rapport aux autres et confère au matériau réticulé des propriétés mécaniques supérieures (figure 8) qui se traduisent par un module élastique élevé et une grande dureté sur une gamme de température qui s'étend de la  $T_g$  à la température de dégradation du polymère<sup>12</sup>. Deux types de réseau plus particulièrement trouvent des applications pratiques : les thermodurs, qui présentent une  $T_g$  élevée (sensiblement supérieure à la température ambiante) ont des performances mécaniques exceptionnelles sur une large gamme de température ( $< T_g$ ) et les élastomères dont la  $T_g$  est inférieure à la température ambiante et qui sont eux utilisés pour des applications nécessitant un module élastique peu élevé, une grande déformabilité et, dans certains cas, des propriétés amortissantes. Outre leur résistance mécanique, les réseaux polymères ont également une bonne résistance aux solvants puisqu'ils sont insolubles quelle que soit la qualité du solvant vis-à-vis des chaînes non réticulées.

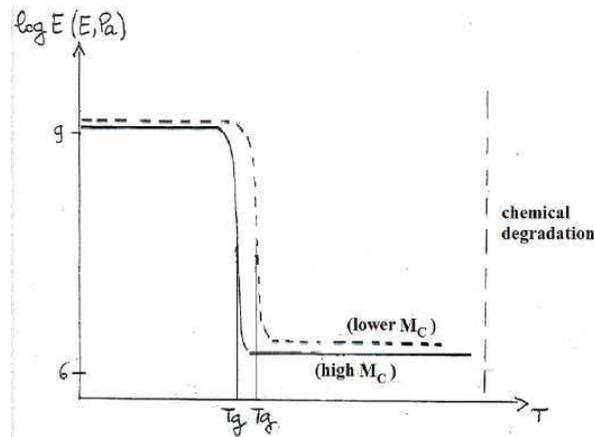
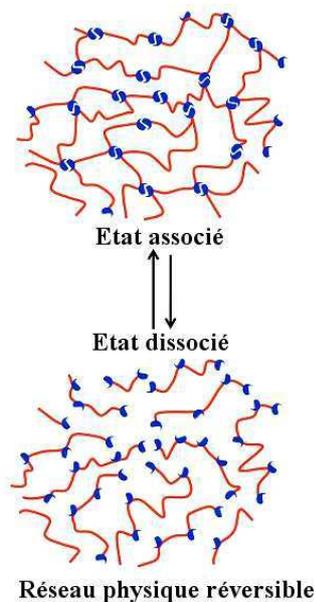


Figure 8 : À la  $T_g$ , le réseau passe d'un état de solide vitreux à celui d'élastomère (module  $10^6$  Pa). Les chaînes ne coulent pas : aucune chute de module n'est observée avant la dégradation. D'après Halary, J.-L. Cours de 2ème année, ESPCI, Matériaux Moléculaires

Néanmoins, la formation d'un réseau polymère chimique est irréversible, apportant son lot de désagréments. Une fois le réseau établi, la matière devient inapte au recyclage. De plus, ces matériaux ne sont plus malléables : le polymère doit donc être mis en œuvre durant l'étape de réticulation dans sa forme finale sans possibilité de modification ultérieure.

Pour faire un pas de plus vers le matériau idéal, il faut s'affranchir de cette irréversibilité du réseau tout en conservant les avantages acquis grâce à lui. La solution paraît évidente : remplacer les liens covalents irréversibles au niveau des points de réticulation par des liens réversibles. En bref, passer d'un réseau chimique à un réseau physique (figure 9).

a)



b)

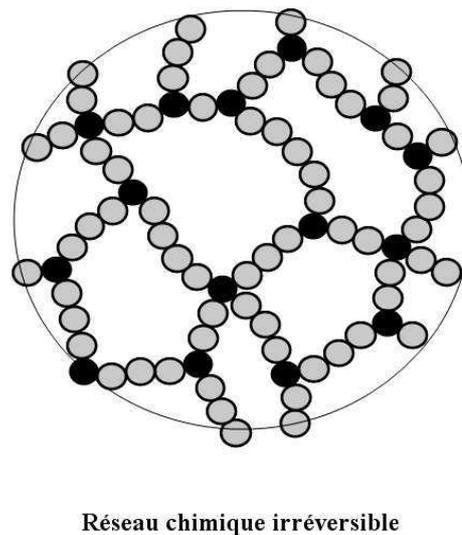


Figure 9 : le deux types de réseaux a) physique basé sur des points de réticulations composés de liaisons faibles, b) chimique basé sur des points de réticulation covalents

Les réseaux physiques présentent un caractère réversible que n'ont pas les réseaux chimiques<sup>13</sup>. Et cette réversibilité procure à ces réseaux la propriété de rester malléables mais aussi une grande sensibilité aux solvants. Les atouts de ces gels physiques seront traités au cours de la seconde partie de ce chapitre.

La chimie offre une vaste palette d'outils plus ou moins élégants pour parvenir à ces fins. En effet, la variété d'interactions faibles que l'on peut introduire au sein d'un matériau est importante, mais pour pouvoir s'écouler facilement, les chaînes polymères doivent être de petite taille, idéalement bien inférieure à la masse critique entre enchevêtrements.

Que se passe-t-il lorsque l'on diminue la taille des chaînes ?

Les chaînes de faible masse molaire, aussi appelées oligomères, ont des propriétés mécaniques médiocres en raison de l'absence d'enchevêtrements ou d'interactions entre chaînes, mais peuvent à priori être mise en forme aisément en raison de leur faible viscosité en fondu, à des températures modérées.

Dans ce contexte le matériau idéal serait celui qui rassemble la facilité de mise en œuvre des oligomères et les propriétés macroscopiques des matériaux polymères de masse molaire élevée.

Les matériaux que nous décrivons dans cette thèse sont inspirés par cette problématique. Ils sont composés de chaînes de taille oligomérique unies entre elles par des interactions faibles. La chimie supramoléculaire est un outil de choix pour le design de ce genre de structures.

## II) La chimie supramoléculaire : un outil polyvalent pour le développement de matériaux aux propriétés uniques

### 1) Qu'est-ce que la chimie supramoléculaire ?

Parmi les premières publications scientifiques notables dans le domaine de la chimie supramoléculaire, celle de Charles Pedersen dans le *Journal of the American Chemical Society* en 1967, sans encore en mentionner le nom figure en bonne place<sup>14</sup>. Toutefois, les travaux les plus retentissants et marquants des débuts de la chimie supramoléculaire sont les faits de Donald Cram et Jean-Marie Lehn. Mais on trouve dans la littérature des exemples encore plus anciens: les cristaux liquides, par exemple, impliquent des phénomènes dépassant les limites de la chimie moléculaire, même s'il s'agit d'un domaine qui a conservé une certaine indépendance. Il semble que de nombreux chercheurs s'inspirent de la nature, et tout particulièrement de la biologie, pour développer leurs systèmes liés à la chimie supramoléculaire.

La chimie supramoléculaire est un concept qui a connu un franc succès au niveau mondial dans le domaine de la recherche académique. Le professeur Lehn est l'un des pionniers dans

ce domaine. Rendons à César ce qui est à César : nul doute qu'il serait dommage de paraphraser la définition énoncée par le Pr. Lehn durant le discours prononcé lors de la remise du prix Nobel, que je citerais donc telle quelle : « Supramolecular chemistry<sup>15</sup> may be defined as “chemistry beyond the molecule”, bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces. » Dans sa définition, Lehn distingue la chimie supramoléculaire de la chimie moléculaire. Il désigne cette dernière de chimie de la liaison covalente, et accorde à la chimie supramoléculaire une dimension supplémentaire qui concerne l'organisation des molécules les unes par rapport aux autres qui est plus complexe que dans les systèmes purement covalents.

A bon vin point d'enseigne, les chercheurs dans le domaine de la chimie des polymères ont su identifier le potentiel de cette chimie avant que Lehn ne récolte le fruit de ses travaux avec son prix Nobel. En effet, la chimie supramoléculaire a permis de donner une nouvelle dimension au monde des matériaux. Longtemps composés de polymères de fortes masses molaires, les matériaux se sont heurtés aux limitations liées au manque de flexibilité des liaisons covalentes qui composent leur squelette. L'objectif de la chimie supramoléculaire est de construire des macromolécules à partir de composés de faible masse molaire et d'interactions directionnelles non covalentes<sup>16</sup>. Ces dernières apportent aux matériaux qui les comportent des propriétés de réversibilité et de réponse aux stimuli extérieurs qui se combinent aux propriétés classiques des polymères.

## 2) Les interactions faibles en remplacement des liens covalents

Parmi les interactions faibles envisageables pour la mise en forme de polymères supramoléculaires, on compte les liaisons hydrogènes, qui sont les plus largement utilisées, la coordination métal-ligands, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , les interactions de Van der Waals, les liaisons ioniques ou encore les interactions hydrophobes (figure 10). Toutes ces interactions ont des énergies de rupture plus faibles que les liaisons covalentes.

<b>Interaction</b>	<b>Energie de liaison (kJ/mol)</b>
Interaction de Van der Waals	1-5
Interaction $\pi$ - $\pi$	7-20
Liaison hydrogène	10-20
Interaction hydrophobe	12-15
Liaison ionique	12-20
Liaison covalente de coordination	40-120
Liaison covalente	150-1000

Figure 10 : liaisons faibles et énergies de liaisons correspondantes<sup>17</sup>

Les liaisons hydrogènes sont les interactions les plus couramment utilisées pour le développement de polymères supramoléculaires<sup>18</sup> en raison de leurs caractéristiques uniques qui leurs confèrent une place importante à la fois dans les systèmes biologiques et

synthétiques : elles sont directionnelles<sup>19</sup>, réversibles en fonction de la température et fortes en comparaison avec les autres interactions non covalentes<sup>20</sup> (figure 11).

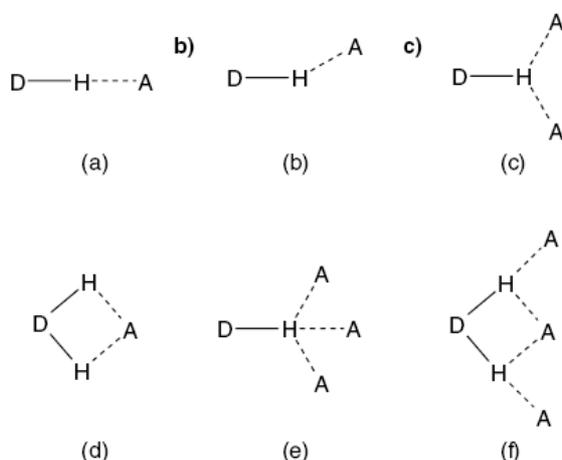


Figure 11 : différents types de géométries de liaisons hydrogènes : a) linéaires, b) courbée, c) bifurquée accepteuse, d) bifurquée donneuse, e) tridentée, f) multi dentée<sup>21</sup>

La viscosité dépend du degré de polymérisation. Plus ce dernier est élevé, plus la viscosité est élevée. Lorsque la température augmente à l'inverse, les liaisons hydrogène se relâchent et la durée de vie des associations diminue ce qui a pour conséquence la baisse de la viscosité en masse du matériau.

### 3) La chimie supramoléculaire dans les systèmes biologiques

Avant d'être la boîte à outils du chimiste, la chimie supramoléculaire est avant tout d'une importance capitale dans la nature et la biologie puisqu'elle est à la base de très nombreux processus impliqués notamment dans le fonctionnement des cellules vivantes, du métabolisme de nombreuses espèces animales et végétales<sup>22</sup>. Ainsi, la structure en double hélice de l'ADN (figure 12) est le résultat d'interactions spécifiques et sélectives entre bases azotées complémentaires des nucléotides.



Figure 12 : Structure en double hélice de l'ADN et bases azotées complémentaires permettant l'appariement de deux brins complémentaires par liaisons hydrogènes

Dans le cas de l'ADN, la structure est liée à la présence de plusieurs interactions agissant en parallèle : les liaisons hydrogènes, le  $\pi$ - $\pi$  stacking ainsi que des interactions hydrophobes.

La morphologie des protéines repose également sur des interactions faibles. En effet, l'existence des structures en d'hélices  $\alpha$  et de feuillets plissés  $\beta$  repose sur la présence de liaisons hydrogènes intramoléculaires au sein des protéines.

La chimie supramoléculaire est également un élément clé dans le phénomène de reconnaissance moléculaire<sup>23</sup> et permet à deux entités moléculaires d'interagir de façon spécifique grâce à des liens non covalents<sup>22</sup>. Lorsque les entités sont identiques, l'interaction est dite auto-complémentaire tandis qu'elle est appelée host-guest lorsque l'une des entités englobe l'autre.

Le phénomène résultant de ces interactions est désigné d'auto-assemblage et peut impliquer plus de deux molécules et donner lieu à des assemblages et des architectures de grandes taille et complexité<sup>19a, 24</sup>.

La force d'une interaction de type host-guest peut varier entre 2 et 60 kJ/mol ce qui équivaut à des constantes d'association comprises entre 2 et  $10^{10}$  L/mol (équation 1 ci-dessous).

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1)$$

La constante d'association traduit la stabilité thermodynamique d'un complexe à une température donnée en présence ou en absence de solvant. Elle varie en fonction du type de solvant. L'interaction sera d'autant plus forte que le nombre de liaisons hydrogène s'établissant en parallèle sera élevé. La constante K est évaluée par toute technique expérimentale permettant de mesurer la concentration de complexes associés en fonction de la concentration en espèce host ou guest (spectroscopie RMN<sup>25</sup>, fluorescence, calorimétrie<sup>26</sup>). Elle peut être associée à une valeur de degré de polymérisation à travers des modèles, comme représenté sur la figure 13.

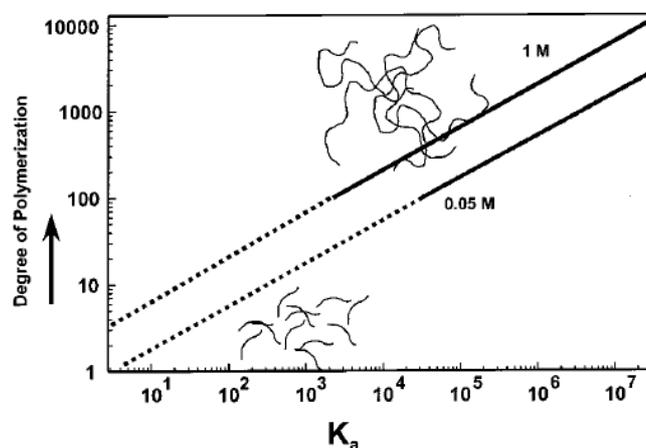


Figure 13 : lien théorique entre constante d'association  $K_a$  et le degré de polymérisation DP en utilisant un modèle d'association isodesmique<sup>20</sup>

En dehors de la constante d'association, les propriétés d'un complexe de type host-guest dépendent également de paramètres dynamiques comme la durée de vie de l'association, et le taux d'association et de dissociation des composants du complexe, du solvant. Ce dernier par exemple influence fortement la morphologie adoptée par le complexe. Un changement de morphologie induit un changement de constante d'association qui peut être favorable ou défavorable à l'assemblage. Cette influence du solvant se retrouve également dans les polymères synthétiques<sup>27</sup>.

La reconnaissance enzyme- substrat repose sur ce genre d'assemblages. Cette reconnaissance passe par des interactions moléculaires entre sites spécifiques et cette spécificité repose sur des paramètres géométriques et chimiques. Pour que l'enzyme puisse former un complexe avec son substrat, il faut que le site de reconnaissance de l'enzyme et du substrat aient les bonnes tailles/formes et qu'ils puissent se « reconnaître » chimiquement<sup>28</sup> (Emil Fischer 1894<sup>29</sup>).

De façon générale, les interactions non covalentes, la reconnaissance moléculaire et l'auto-assemblage sont responsables de l'organisation de nombreux systèmes biologiques<sup>19a</sup>. C'est donc la chimie supramoléculaire qui assure le fonctionnement de nombreux édifices biologiques en contrôlant leur structure et en permettant la spécificité des interactions qui sont souvent à la base de leur fonction.

#### 4) Localisation des liaisons faibles

Les interactions faibles peuvent être intégrées à divers niveaux de la chaîne polymère (figure 14) et ainsi donner lieu à diverses architectures, parmi lesquelles on peut trouver les polymères linéaires supramoléculaires<sup>20, 30</sup>, les polymères à groupements pendants supramoléculaires<sup>31</sup>, les polyrotaxanes<sup>32</sup> ou encore les calixarènes<sup>33</sup>. Cette liste non exhaustive est la preuve de la polyvalence de l'outil moléculaire que constitue la chimie supramoléculaire et de la vaste étendue des applications et propriétés envisageables.

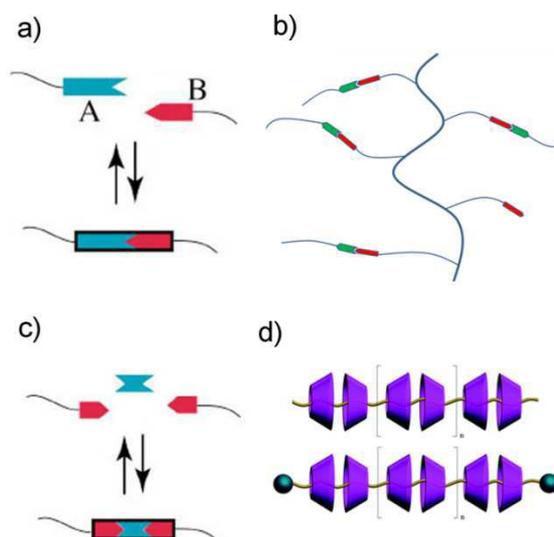


Figure 14 : différentes catégories de polymères supramoléculaires porteurs de groupements associatifs a) en bouts de chaînes, b) en groupements pendants, c) avec une petite molécule organique comme liant, d) les polyrotaxanes.

La spécificité des interactions est à la base de la morphologie et les assemblages obtenus ont des propriétés remarquables. Dans les polyrotaxanes par exemple, composés d'une chaîne principale et de structures cycliques comme les cyclodextrines, ces dernières encapsulent la chaîne principale ce qui permet de les compatibiliser dans un non solvant<sup>32a, 34</sup>.

Les deux systèmes les plus répandus restent tout de même les polymères dont les stickers sont en bouts de chaînes ou en groupements pendants.

#### i) Stickers en groupements pendants

Ce type de conformations connaît un grand succès aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale que dans l'industrie, et ce en raison de méthodes de synthèses simples et du grand nombre de domaines d'applications. Les chaînes forment des structures en peignes (figure 15) souvent décrites dans la littérature<sup>31c</sup>.

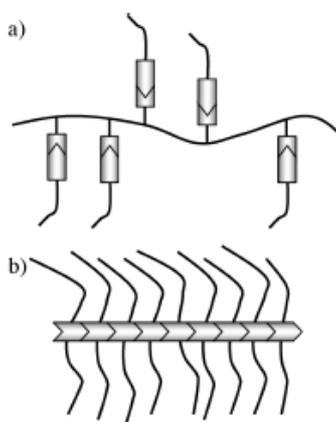


Figure 15 : a) Polymères porteurs de groupements associatifs pendants et formant des structures en peignes, b) structures en nanotubes formées à partir de stickers associés portant des espaceurs en chaînes latérales<sup>35</sup>.

Une autre possibilité existe dans laquelle c'est la chaîne principale qui est constituée de stickers associés et portant les espaceurs en chaînes latérales. Ce genre de structure formant des nanotubes ont largement été étudiée par Bouteiller<sup>34-36</sup>.

On retrouve ce type de structures dans des matériaux utilisés dans les cristaux liquides, les applications optoélectroniques ou encore les systèmes de délivrance contrôlée de médicaments.

## ii) Chaînes linéaires téléchéliques

Comme décrits précédemment, il s'agit de chaînes linéaires courtes terminées d'un seul ou des deux côtés par des groupements associatifs unis entre eux par des liaisons faibles et directionnelles. Les oligomères sont donc reliés bout à bout les uns aux autres et on peut définir un degré de polymérisation qui caractérise le nombre d'oligomères reliés sans interruption, similaire au degré de polymérisation de monomères reliés de manière covalente. Le degré de polymérisation dépend entre autres de la constante d'association entre motifs associatifs et de la miscibilité entre stickers et espaceurs. Les groupements peuvent être auto-associatifs (A---A) ou complémentaires (A---B ou A---A et B---B), comme représenté sur la figure 16.

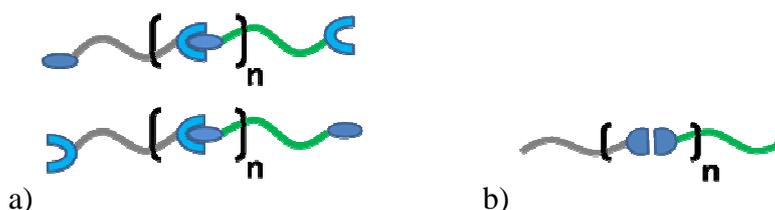


Figure 16 : chaînes linéaires téléchéliques porteuses de groupements a) hétéro-associatifs, une même chaîne pouvant porter des groupements identiques ou complémentaires, b) auto-associatifs

Des critères supplémentaires doivent être respectés pour obtenir des degrés de polymérisation élevés. Ainsi, pour des motifs associatifs complémentaires A et B portés par des oligomères homotéléchéliques, la stœchiométrie en oligomères A---A et B---B doit être égale à 1 car autrement, les groupements associatifs portés par l'oligomère en excès agissent comme stoppeurs de croissance de chaînes ce qui limite le degré de polymérisation<sup>37</sup>. Pour les oligomères hétérotéléchéliques, (A---B), la stœchiométrie de 1 pour 1 est toujours respectée ce qui annule ce critère. Toutefois, les voies de synthèses de ce genre d'oligomères sont parfois complexes.

Plusieurs voies de synthèse existent pour obtenir des oligomères téléchéliques : il est possible de polymériser l'espaceur à partir du sticker<sup>38</sup>, de synthétiser l'espaceur et le post-graffer avec le sticker<sup>39</sup> ou encore de polymériser l'espaceur en se servant du sticker comme stoppeur de croissance. Plusieurs voies de synthèse seront utilisées au fil du manuscrit.

Le groupe de Meijer a connu de nombreux succès dans le développement de polymères linéaires supramoléculaires depuis 1997. Ces matériaux comportent généralement deux unités ureidopyrimidinone (UPy) par espaceur<sup>40</sup>. (Figure 17)

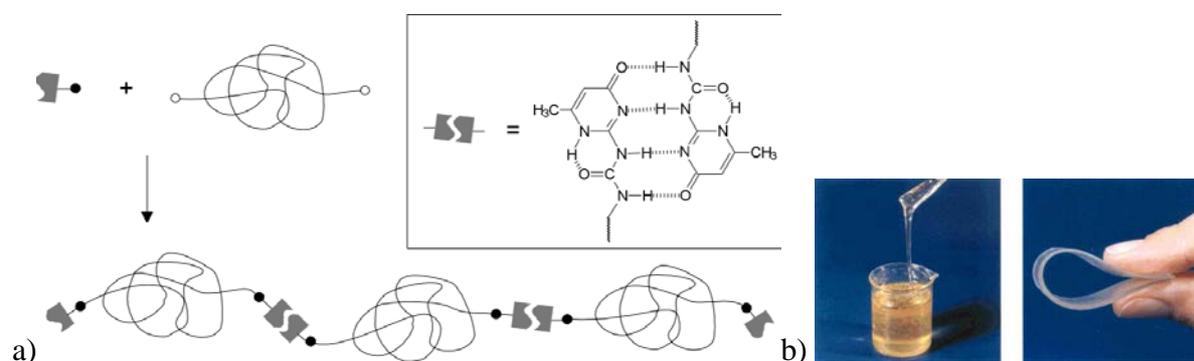


Figure 17 : a) chaînes téléchéliques terminées par le motif auto-associatif UPy et b) chaînes de poly(éthylène butylène) terminées alcool (à gauche) et terminées UPy (à droite)<sup>40b</sup>

Les groupements UPy sont des stickers auto-associatifs capables de former quatre liaisons hydrogènes ce qui conduit à des constantes d'association élevées à 25°C, de l'ordre de  $6.10^7$  L/mol dans le chloroforme et  $6.10^8$  L/mol dans le toluène<sup>41</sup>.

De ce fait, la directionnalité et les degrés de polymérisation atteints sont élevés et assurent au matériau des propriétés mécaniques intéressantes sans avoir à stabiliser et renforcer les interactions.

De plus, la fonctionnalisation de chaînes PDMS (poly(diméthylsiloxane)) par des fonctions UPy permet de passer d'un comportement purement Newtonien avec une viscosité à cisaillement nul de 1 Pa.s pour les chaînes de PDMS non fonctionnalisées de 8000 g/mol, à un comportement viscoélastique et rhéofluidifiant avec une viscosité à cisaillement nul de 1000 Pa.s à 30°C.

## 5) Différentes architectures sont accessibles

En chimie des polymères, la chimie supramoléculaire est un outil puissant et polyvalent pour la création de matériaux fonctionnels originaux.<sup>21</sup> En effet, à l'inverse des liaisons covalentes, les liaisons faibles sont des interactions réversibles et sensibles à leur environnement immédiat. Ce caractère les rend stimulables en réponse à certains facteurs déclencheurs, et cette stimulation se caractérise par un changement de comportement rhéologique, chimique ou encore structural. Le comportement de polymères dotés de cette réversibilité est donc fondamentalement différent de celui des polymères purement covalents, et les propriétés qui en découlent sont remarquables et ont donné lieu à de nombreuses découvertes et publications, même 30 ans après leur mise en évidence.

### i) Polymères supramoléculaires à base de petites molécules organiques

Le principe consiste à relier de petites molécules organiques par des interactions faibles afin d'en faire des assemblages macromoléculaires complexes. L'influence de la chimie

supramoléculaire sur les propriétés macroscopiques des « polymères » ainsi obtenus est remarquable. Prenons d'abord l'exemple de monomères donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. La polymérisation supramoléculaire consiste en l'établissement de liaisons faibles entre unités monomères pour former des macromolécules.

Les premiers travaux de Lehn sur la notion de "polymère supramoléculaire" portent sur de petites molécules organiques donneuses et accepteuses de liaisons hydrogènes qui, en s'associant ont la capacité de former des longues chaînes de analogues à des chaînes polymères ou même à des réseaux 3D lorsque des molécules trifonctionnelles sont mélangées aux molécules difonctionnelles au-delà du point de gel physique (figure 18). Le concept a par la suite été étendu aux "dynamères" suivant sur la même idée mais basés sur la chimie covalente réversible.<sup>42</sup>

174 9 Self-Processes — Programmed Supramolecular Systems

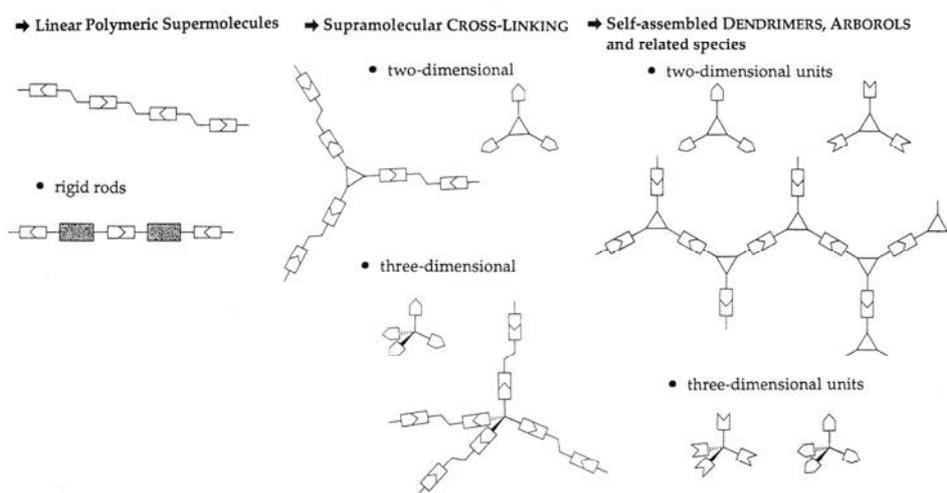


Fig. 44. An aspect of the panorama of supramolecular polymer chemistry [9.149].

Figure 18 : Illustration du concept de polymère supramoléculaire (Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH Weinheim, 1995.)

Ainsi, les Ureidopyrimidinones (UPy) décrites plus tard par Meijer peuvent établir quatre liaisons hydrogènes en parallèle et forment des pelotes statistiques (ou random coil A et B). Alors que les petites molécules organiques n'ont pas, en phase condensée, de propriétés mécaniques excellentes, l'ingénierie des liaisons hydrogènes change la donne. Comme le montre la figure 19, de très nombreuses morphologies peuvent être obtenues moyennant un design judicieux, en fonction de la fonctionnalités et des constantes d'association des molécules<sup>43</sup>.

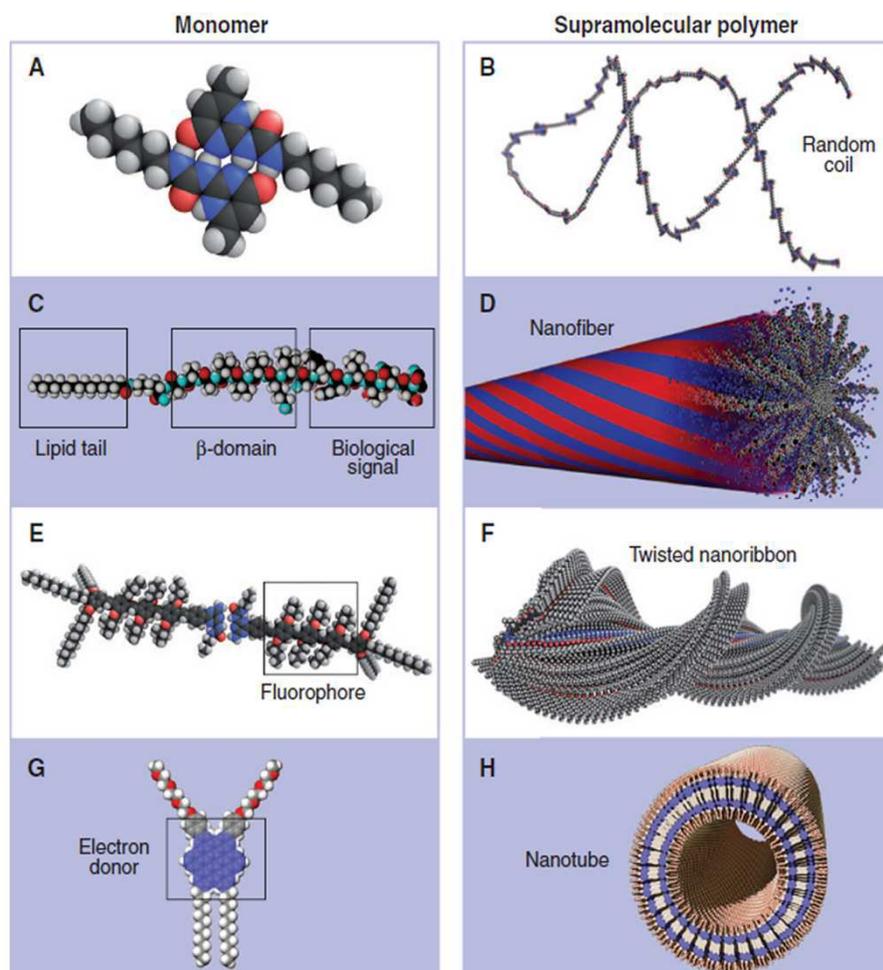


Figure 19 : Représentation moléculaire de quatre monomères différents et les polymères supramoléculaires correspondants formés après leur agrégation par des interactions spécifiques. La première paire (A et B) est un monomère de ureidopyrimidinone capable de former quatre liaisons hydrogène en parallèle et s'auto-assembler en un polymère supramoléculaire statistique flexible. La seconde paire (C, D) est un monomère de peptide amphiphile constituée de trois domaines segmentaires: une séquence portant un signal biologique, un domaine contenant des acides aminés avec une forte tendance à former des feuilles  $\beta$ , et une queue alkyle hydrophobe. La structure idéalisée de ce polymère supramoléculaire formé par ces monomères est un ensemble cylindrique dans laquelle les feuillets  $\beta$  tordus (en rouge) se concentrent par interactions hydrophobes entre les chaînes alkyle, permettant ainsi une forte densité de signal biologique. Les zones bleues représentent des domaines aqueux présents à l'intérieur de l'assemblage supramoléculaire (dans des structures dynamiques réelles, les domaines peptide amphiphiles et l'eau ne sont pas censés avoir une périodicité caractéristique). Le troisième monomère (E, F) est basée sur l'oligo fluorophore (phénylène-vinylène), substitué par des groupements alkyle pour plus de solubilité. Une extrémité du monomère est capable de former quatre liaisons hydrogène. Le polymère supramoléculaire ordonné prend la forme d'un ruban torsadé avec une chiralité définie. Le dernier monomère (G et H) est basé sur un noyau d'hexabenzocoronène qui peut se comporter comme un donneur d'électrons, un groupe phényle substitué par des chaînes de triéthylèneglycol et dodécyle. Le polymère supramoléculaire ordonné formé à partir de ce monomère est un nanotube ayant une épaisseur de paroi définie par la dimension des unités monomères.<sup>43</sup>

Les liaisons faibles sont souvent responsables de la formation d'agrégats, ce qui confère aux composés des propriétés rhéologiques inhabituelles pour des petites molécules organiques.

Un exemple d'auto-assemblage de petites molécules organiques en raison d'interactions faibles est représenté par les micelles de tensioactifs. Ces dernières se forment dans les milieux aqueux, et peuvent s'inverser en micelles inverses lorsqu'elles passent dans un milieu apolaire par exemple (figure 20).

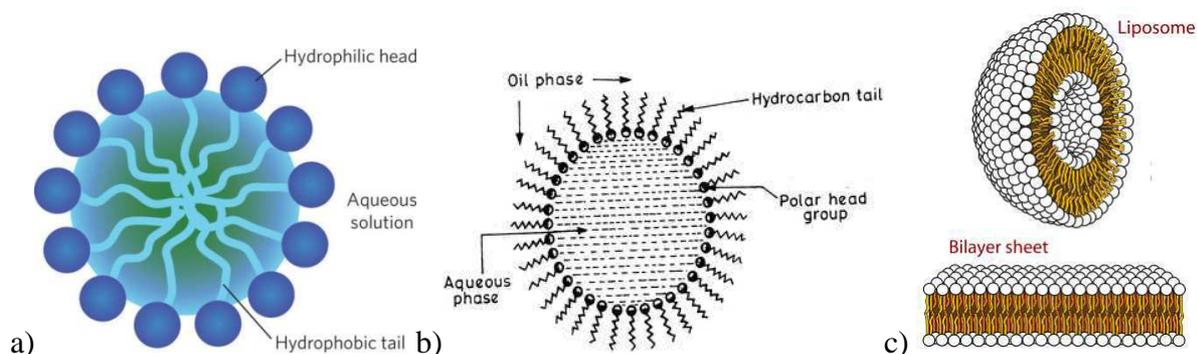


Figure 20 : structures variables de molécules tensioactives ordonnées a) micelle en solution aqueuse<sup>44</sup>, b) micelle inversée en phase huileuse<sup>45</sup>, c) bicouche ou liposome

ii) Morphologies possibles à partir de systèmes téléchéliques porteurs de groupements associatifs

Revenons aux polymères supramoléculaires les plus classiques. Ces derniers sont composés de chaînes de masses molaires variables unies les unes aux autres par des liaisons non covalentes directionnelles<sup>20, 31b, 42, 46</sup>. Il s'agit de fait de systèmes de structures comparables aux polymères de très forte masse molaire dont certaines liaisons covalentes ont été remplacées par des liaisons faibles directionnelles. Cette directionnalité ainsi qu'une fonctionnalité égale à 2 sont des critères primordiaux pour l'obtention de polymères bidimensionnels et non d'un réseau 3D. De telles structures sont décrites dans la littérature et peuvent être façonnées à base de coordination métal-ion<sup>17, 47</sup>,  $\pi$ -stacking<sup>48</sup>, liaisons hydrogène<sup>49</sup>, ou une combinaison de ces interactions.

Les matériaux dotés de tels motifs associatifs sont capables de s'auto-assembler

En effet, les liaisons directionnelles ne sont pas les seules interactions pouvant s'établir entre groupements associatifs. En effet, la formation de clusters où les groupements associatifs ont tendance à se regrouper<sup>40b, 50</sup>, avec<sup>51</sup> ou sans cristallisation<sup>52</sup> de ces derniers, a été observée dans de nombreux systèmes polymères supramoléculaires basés sur des groupements auto-associatifs (figure 21), donnant lieu à des structures organisées qu'il est possible d'élucider par des analyses par diffusion ou diffraction des rayons X.

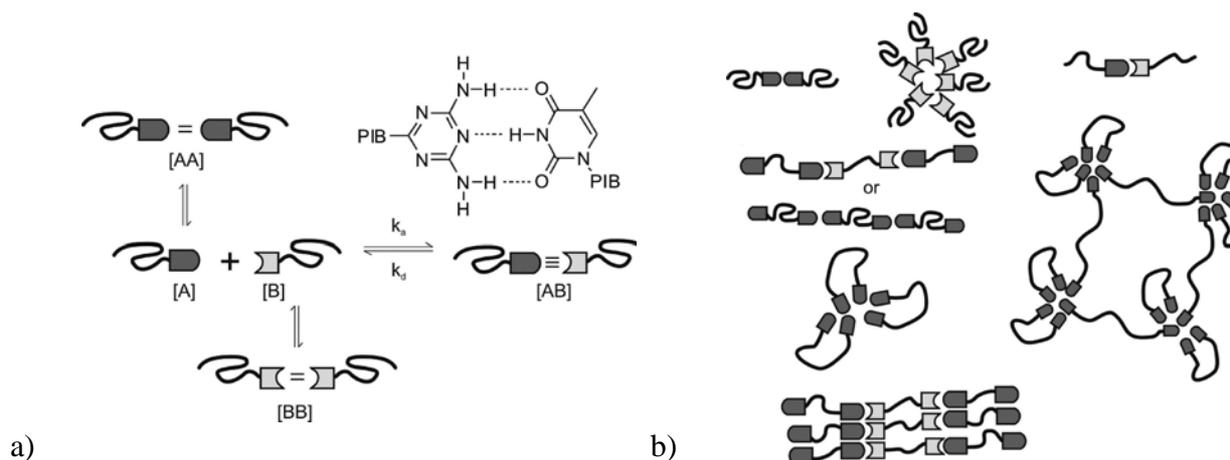


Figure 21 : a) Divers modes d'association de chaînes de PIB terminées Thymine (Thy) ou Diaminotriazine (DAT) b) Assemblage sous forme de clusters de polymères mono ou difonctionnels terminés Thy ou DAT<sup>50d</sup>.

Si les assemblages de chaînes téléchéliques pourvues de stickers peuvent adopter diverses morphologies, des copolymères à blocs supramoléculaires ont également prouvé une grande capacité d'auto-assemblage.

### iii) Copolymères à blocs supramoléculaires

Parmi les copolymères à blocs les plus originaux figurent les copolymères à blocs supramoléculaires ou copolymères pseudo block<sup>53</sup> (figure 22). Ils sont assimilables à des chaînes téléchéliques terminées des deux côtés par des groupements associatifs, mais dont les blocs centraux sont de plusieurs natures différentes. Les chaînes sont de natures chimiques différentes et sont choisies de manière à opérer une microséparation de phases entre chaînes non identiques. Les groupements associatifs permettent d'introduire la réponse aux stimuli et la réversibilité des assemblages<sup>54</sup>. Les chaînes polymères utilisées peuvent également ne comporter qu'un seul groupement associatif de façon à se limiter à des structures diblocs<sup>30, 55</sup>.

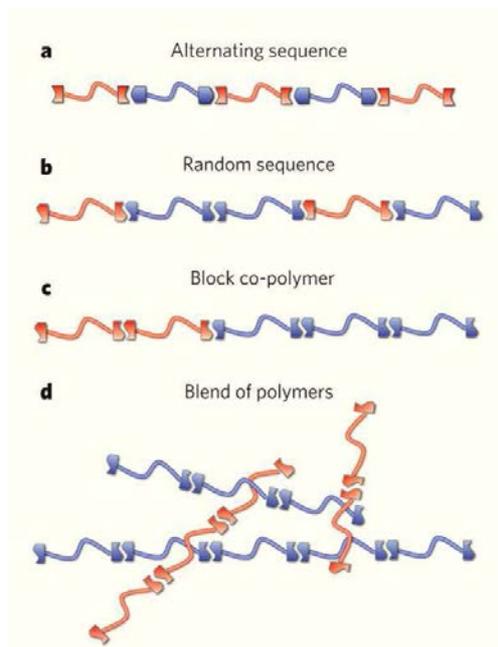
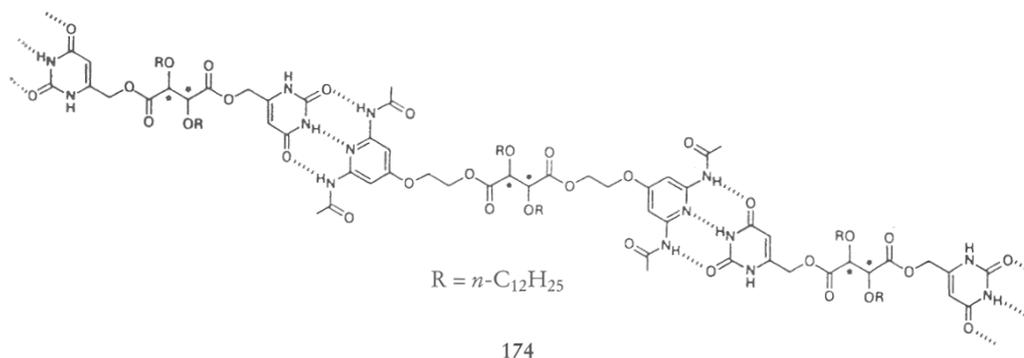


Figure 22 : Conformations possibles des assemblages de copolymères supramoléculaires diblocs.

#### iv) Autres structures supramoléculaires

Même si le domaine des cristaux liquides a su garder son indépendance, la chimie supramoléculaire intervient dans leur existence, ce qui explique pourquoi, parmi les tous premiers polymères supramoléculaires décrits dans la littérature par Lehn figurent des cristaux liquides<sup>56</sup>. Le groupe de Lehn a travaillé en 1990 sur des structures composées d'espaceurs téléchéliques porteurs de fonctions complémentaires uracyle et DAP (2,6-diaminopyridine) représentées ci-dessous<sup>56-57</sup>.



Ces cristaux liquides sont obtenus grâce à l'utilisation d'espaceurs rigides à base d'acide tartrique<sup>57</sup> comme sur le schéma ci-dessus ou de dérivés 9,10-dialkoxyanthracéniques. La rigidité de l'espaceur a son importance sur la stabilité des phases cristallines liquides<sup>58</sup>.

Les Bolaamphiphiles sont composés d'un bloc central hydrophobe terminé des deux côtés par un segment hydrophile<sup>59</sup>. Ils ont donc une structure tribloc dont le bloc central est plus long. Les bouts de chaînes sont souvent composés d'une seule unité monomère. Ces structures,

assimilables à des polymères associatifs, s'auto-assemblent et peuvent adopter différentes morphologies comme des micelles ou des cylindres. Ces assemblages sont dus à l'incompatibilité entre blocs hydrophiles et hydrophobes<sup>59-60</sup>. A la différence des polymères supramoléculaires telechéliques mentionnés plus haut, les Bolaamphiphiles s'assemblent via des interactions non directionnelles. Il en va de même des ionomères qui découlent des forces coulombiennes et qui forment également des réseaux réversibles<sup>61</sup>.

Enfin, il est possible d'obtenir des réseaux tridimensionnels supramoléculaires en partant de chaînes porteuses de plus de deux groupements associatifs. Des oligomères branchés notamment permettent ce genre d'architectures et, en contrôlant le taux de branchement, on peut contrôler la densité de réticulation. St. Pourcain et Griffin ont étudié des structures à base de segments trifonctionnels mélangés à des segments bifonctionnels<sup>62</sup>.

Meijer et son équipe ont également étudié ce genre de réseaux, mais basés uniquement sur des unités trifonctionnelles<sup>63</sup>. Le caoutchouc auto-cicatrisant développé au laboratoire MMC est également composé d'un réseau tridimensionnel basé sur un mélange de molécules polyfonctionnelles aléatoirement branchées<sup>64</sup>. Les polymères porteurs de groupements associatifs pendants peuvent également former des réseaux dont certains montrent de propriétés d'élastomères thermoplastiques<sup>65</sup>.

Stadler a été l'un des pionniers de ce genre de systèmes, développant des polybutadiènes de petite masse assez fortement associés grâce à des liaisons hydrogènes entre groupements pendants composés de fonctions Phenylurazole<sup>66</sup>.

Ces réseaux physiques sont parfois résistants aux solvants et leur immersion permet de faire gonfler le réseau et former un gel<sup>67</sup>, qui peut être un hydrogel dans l'eau<sup>68</sup> ou un organogel dans un solvant organique<sup>69</sup>. Ces réseaux supramoléculaires sont sensibles aux stimuli extérieurs, et notamment à la température (Figure 23).

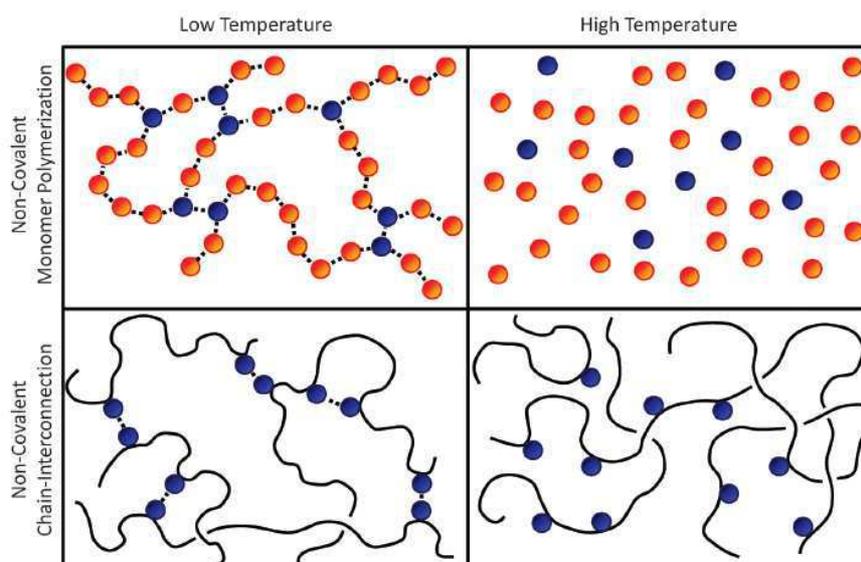


Figure 23 : Schéma de deux types de réseaux de polymères supramoléculaires différents. Rangée supérieure: chaînes de polymères supramoléculaires qui consistent en monomères

*associés de manière non covalente. Si certains de ces monomères ont une fonctionnalité supérieure à deux, il se forme un réseau tridimensionnel.*

*Rangée du bas: un réseau de chaînes de polymères précurseurs liées de façon covalente articulé par l'association non covalente de groupes latéraux appropriés. Les deux systèmes sont dans un état de gel à des températures basses, où l'association supramoléculaire est forte, alors que des températures élevées cassent les associés supramoléculaires, favorisant ainsi un état de sol.*<sup>13</sup>

## 6) Vers des matériaux aux propriétés originales

Si beaucoup de systèmes basés sur la chimie supramoléculaire ne sont encore qu'au stade de la recherche, certains matériaux ont déjà franchi le cap et sont désormais commercialisés, ou tout du moins dans un stade avancé d'industrialisation. Parmi les applications existantes, on peut citer les matériaux auto-réparants qui comptent actuellement parmi les matériaux les plus étudiés. De nombreux laboratoires de recherche, dont le laboratoire Matière Molle et Chimie, ont développé de tels éléments en associant des groupements donneurs et/ou accepteurs de liaisons faibles à des polymères classiques usuels. A titre d'exemple, des caoutchoucs auto-réparant porteurs de groupements associatifs issus de la chimie supramoléculaire ont été développés par le groupe du Prof. Leibler<sup>64</sup>. Ces caoutchoucs au comportement thermoréversible s'auto assemblent en réseaux tridimensionnels grâce à la présence de liaisons hydrogènes entre certains groupements associatifs présents le long des chaînes polymères.

Les micelles de tensioactifs et les cristaux liquides sont également des structures remarquables issues d'interactions faibles qui ont depuis longtemps une importance commerciale considérable. Les propriétés mécaniques de certains polymères de grand tonnage sont dépendantes de la chimie supramoléculaire. Ainsi dans les polyamides, la présence de liaisons hydrogènes à chaque jonction entre monomères confère aux matériaux leur grande cohésion leur assurant ainsi d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance aux solvants. Le Kevlar ou 1,4-phenylene terephthalamide est un autre exemple de polymère renforcé grâce à des interactions faibles (outre les liaisons hydrogènes, le  $\pi$ -stacking contribue également)<sup>70</sup>.

En dehors de l'amélioration possible des propriétés mécanique l'un des espoirs de la chimie supramoléculaires est d'obtenir une réponse aux stimuli extérieurs, qui peuvent être mises à profit dans de nombreuses applications (comme la catalyse ou la pharmacie). On trouve dans la littérature plusieurs types de stimuli applicables comme l'irradiation, la température, le pH, le potentiel redox, la présence d'un compétiteur ou encore le courant. De nombreuses illustrations de ce phénomène existent, que ce soit dans les milieux biologiques ou dans les systèmes synthétiques ou artificiels. L'influence de la présence de stickers sur des chaînes polymères est donc considérable et donne lieu à des propriétés réversibles.

### i) Réversibilité en fonction de la température

Les interactions faibles répondent aux changements de température par un relâchement ou un renforcement des liens unissant les groupements associatifs. La réversibilité des liens permet

le passage d'un comportement type polymère à celui d'une assemblée de petites molécules, et vice versa, conférant au matériau la possibilité d'être recyclé et remis en forme. C'est ce que nous souhaitons mettre en œuvre durant cette thèse. Ainsi, si des liaisons hydrogènes sont établies dans le matériau à température ambiante, il se présentera sous sa forme polymère supramoléculaire. Mais si à plus haute température, les liaisons hydrogènes sont rompues, le matériau se dissocie en petites unités<sup>71</sup>. Tous les systèmes comportant des liaisons hydrogène sont sensibles à la température mais il y a des cas où l'action de la température est assez subtil. Ainsi dans des copolymères à blocs supramoléculaires hydrosolubles utilisant comme stickers le système adamantane/cyclodextrine, la température agit sur la stabilité de l'interaction host-guest mais aussi sur la solubilité du bloc central qui présente une LCST (lower critical separation temperature). Il s'ensuit une plus large variété d'états physiques accessibles par stimulation thermique (Figure 24b). Le système peut même être rendu sensible aux UV en remplaçant le groupe adamantane par un azo-benzène (Figure 24a)

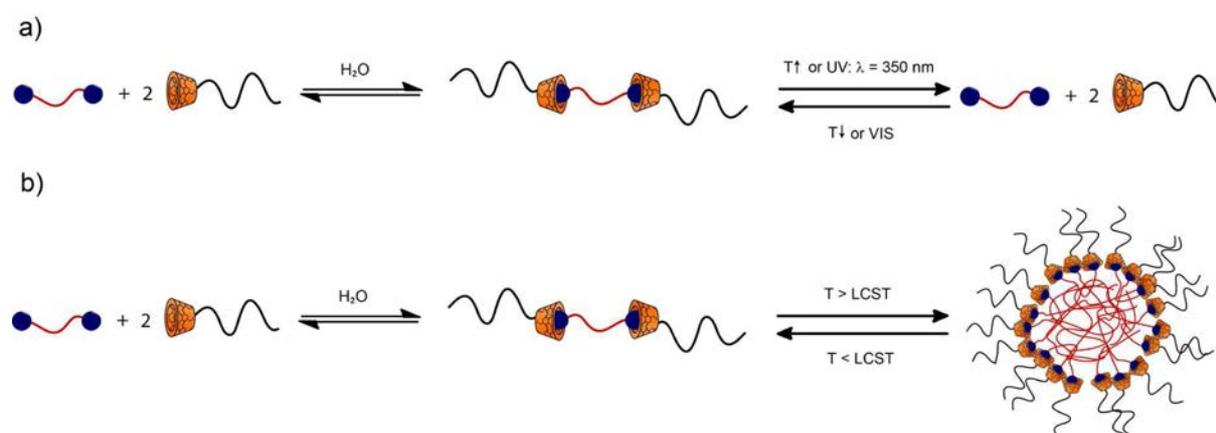


Figure 24 : Architecture tribloc macromoléculaire basée sur la complexation de cyclodextrine (CD) : a) équilibre entre structure tribloc et blocs dissociés, contrôlé par l'eau ou l'UV et b) équilibre entre chaînes dissociées, structure tribloc linéaire et structure agrégée contrôlée par l'eau ou la température<sup>71b</sup>

## ii) Réversibilité en fonction du pH

On trouve dans la littérature plusieurs systèmes dont l'auto assemblage est déclenchable par le pH (figure 25). L'exemple ci-dessous décrit des copolymères à blocs capables de changer de morphologie selon le milieu, acide ou basique, dans lequel ils se trouvent<sup>72</sup>.

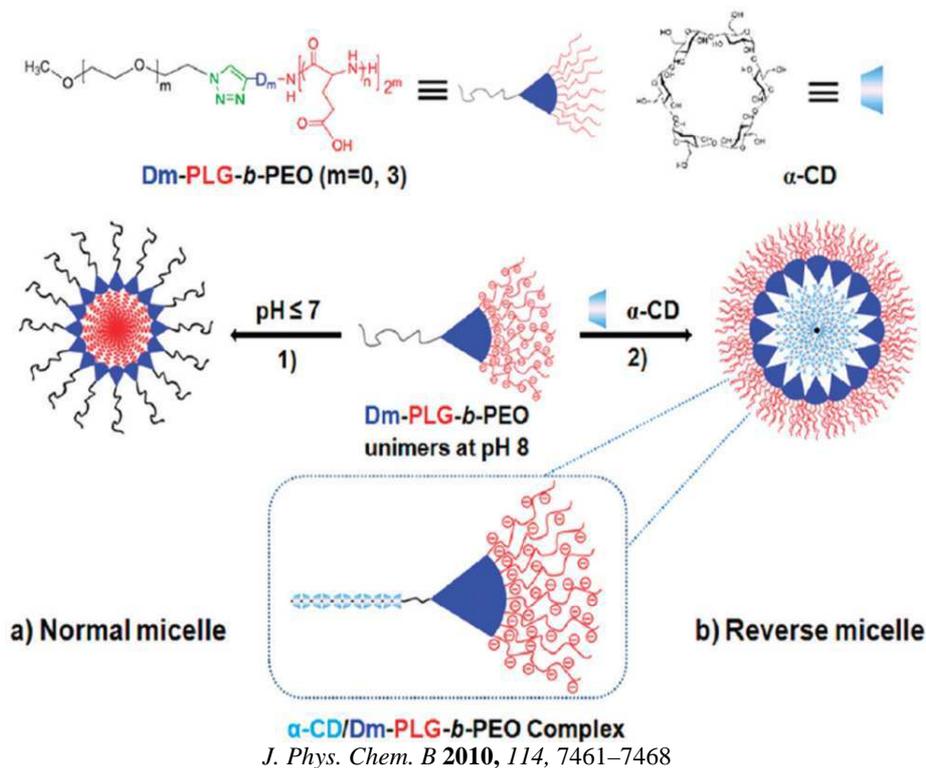


Figure 25 : Auto-assemblage en milieu aqueux de copolymères Dm-PLG-b-PEO à base de polypeptide sous forme de micelle ou de micelle inverse en fonction du pH ou de la présence de cyclodextrine<sup>72</sup>

Les micelles sont constituées d'un copolymère à blocs comportant un bloc polypeptide (Poly(acide L-glutamic)) et un bloc poly(oxyde d'éthylène). La formation des micelles en solution aqueuse ne se fait que lorsque le pH est acide et peut être suivie par analyse UV-Visible, diffusion de lumière dynamique, RMN et TEM. La topologie et la composition des chaînes permettent de contrôler la morphologie des micelles. La présence de cyclodextrine R permet de passer d'une structure de micelle à celle de micelle inverse en solution alcaline. Ce système a été testé pour la délivrance contrôlée de médicaments. Les micelles peuvent en effet contenir des molécules actives et la transition micelle/chaînes isolées permet de libérer leur contenu lorsque les micelles atteignent l'organe cible dont le pH déclenche la transition.

### iii) Réversibilité en présence d'une molécule compétitrice

De la même façon que par la température, l'effet de désassemblage de morphologies s'observe lorsqu'une molécule compétitrice de petite taille est introduite dans le matériau. Elle s'insère au niveau des jonctions entre petites chaînes et empêche la chimie supramoléculaire de former de longues structures. Ainsi, des chaînes alkyles téléchéliques terminées par des fonctions UPy forment de longues structures grâce à la directionnalité des liaisons hydrogènes qui s'établissent entre groupements associatifs. Mais lorsque à ces assemblages on ajoute une molécule monofonctionnelle, ils se dissocient ce qui donne lieu à une chute de viscosité de la solution (figure 26).

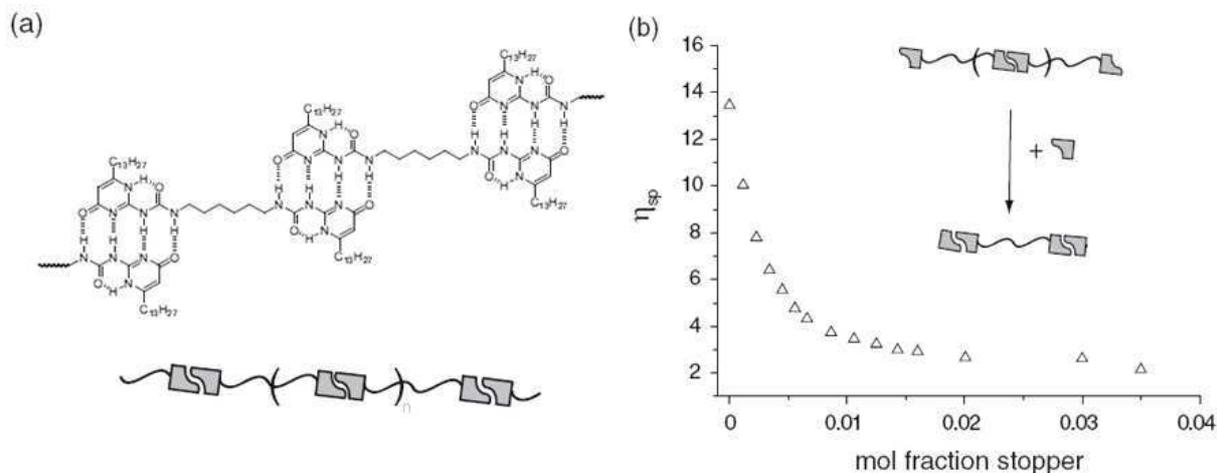


Figure 26 : a) Schéma de polymères téléchéliques fonctionnalisés par des unités d'ureidopyrimidinone (UPY) établissant quatre liaisons hydrogène en parallèle<sup>40b</sup>, b) Effet de l'addition d'un composé monofonctionnel UPY sur la viscosité spécifique d'une solution du composé bifonctionnel dans  $\text{CHCl}_3$ <sup>40a</sup>

Les solvants peuvent également avoir un effet conséquent sur les assemblages supramoléculaires, et on peut distinguer les solvants ayant un effet dissociant sur les interactions faibles des solvants qui favoriseront les associations.<sup>27</sup>

Les propriétés des polymères supramoléculaires dépendent donc fortement de stimuli extérieurs, et peuvent être modulées.

#### iv) Applications

Des propriétés inhabituelles remarquables sont associées à la chimie supramoléculaire, comme l'autoréparation des élastomères. Le laboratoire Matière Molle et Chimie a développé un caoutchouc auto cicatrisant thermoréversible comportant des assemblages supramoléculaires<sup>64</sup> (Figure 27)<sup>73</sup>. Lorsqu'un échantillon d'un tel matériau est coupé en deux, il suffit de remettre en contact les fragments au niveau de leur surface de rupture pour retrouver l'intégrité de l'objet initial et ses propriétés.



Figure 27 : Autoréparation de l'élastomère supramoléculaire développé au laboratoire Matière Molle et Chimie<sup>64</sup> (Photos: Arkema)

L'effet dynamique des liaisons hydrogène entre groupements associatifs semble jouer un rôle important au niveau des propriétés uniques de ce matériau. En effet, pour que la réparation ait lieu, il faut que les surfaces séparées soient remises en contact assez rapidement car

autrement, la réparation ne s'opère plus<sup>74</sup>. Lorsque l'échantillon est coupé, les surfaces sont activées, ce qui se caractérise par la présence de nombreux groupements associatifs libres au niveau des surfaces séparées. Ces groupements s'associent au fur et à mesure que le temps passe et lorsqu'un nombre élevé de ces groupements est associé, les surfaces sont désactivées et les remettre en contact ne conduit pas à la réparation.

Ces matériaux sont synthétisés par polycondensation, selon une méthode proche de celle que nous utiliserons dans ces chapitres. Ce qui est intéressant, dans la polycondensation, c'est qu'on peut très facilement changer les caractéristiques des molécules formées en jouant sur la stoechiométrie des produits de départ. La figure 28 illustre cette richesse, en utilisant les mêmes ingrédients mais dans des proportions différentes, on obtient à volonté des polymères supramoléculaires semi-cristallins, un liquide viscoélastique plus ou moins fortement associé, un élastomère supramoléculaire semi-cristallin ou un réseau chimique complètement insoluble.<sup>73b</sup>.

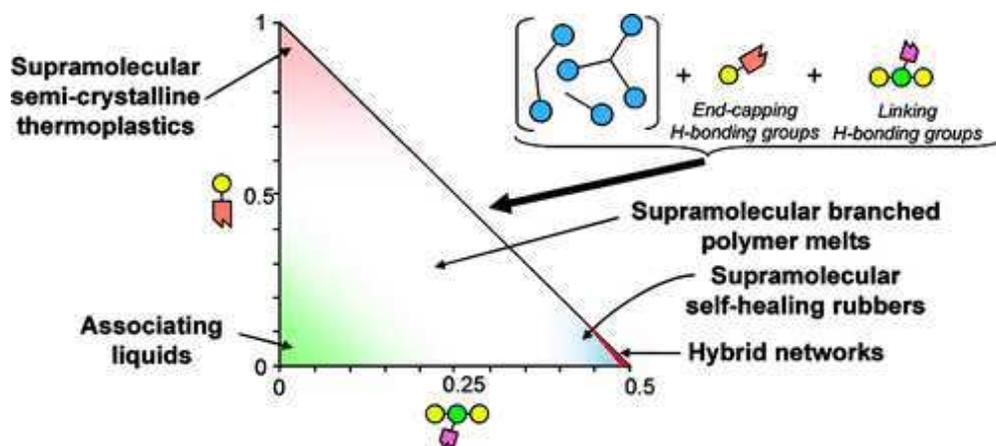


Figure 28 : Matériaux supramoléculaires obtenus en variant le ratio UDETA/COOH et DETA/COOH (Laboratoire Matière Molle et Chimie<sup>73b</sup>)

D'autres applications des polymères supramoléculaires peuvent être visées. Ainsi, en jouant sur la chimie des édifices qu'on sait assembler, on est en mesure d'y implanter d'autres fonctions. Ainsi il est par exemple possible de former des films émettant de la lumière en synthétisant des copolymères à blocs incorporant des monomères fluorescents. Ces blocs sont associés par liaisons faibles (figure 29).

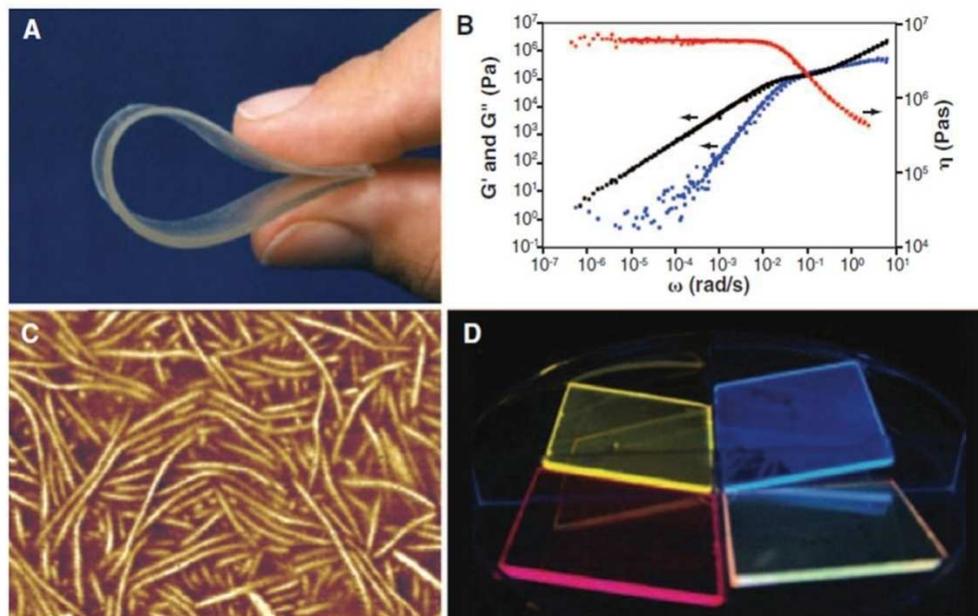


Figure 29 : Polymères supramoléculaires à base de chaînes statistiques flexibles avec d'excellentes propriétés mécaniques. (A) Matériau caoutchouteux préparé à partir d'une petite molécule porteuse de deux groupements ureidopyrimidinone séparés par un espaceur souple. (B) Courbes du module de stockage ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) en fonction de la fréquence pour un matériau similaire à celui représenté en (A) mais contenant un espaceur rigide court entre les unités d'ureidopyrimidinone avec  $\omega$ , la fréquence angulaire;  $\eta$ , la viscosité dynamique en Pa.s. (C) Image AFM d'un polymère supramoléculaire qui forme des nanofibres en raison de liaison hydrogène en chaîne latérale d'un groupement urée adjacent à une unité ureidopyrimidinone; ces matériaux se comportent comme des élastomères thermoplastiques. (D) Des films émettant de la lumière à base de copolymères supramoléculaires formé par les monomères ayant des segments moléculaires qui ont des propriétés fluorescentes. Une grande variété de films peut être obtenue et même des films émettant de lumière blanche peuvent être obtenus grâce à ces systèmes lorsqu'un rapport spécifique de trois composants différents conduit à association de monomères dans un terpolymère statistique<sup>43</sup>.

Enfin, la chimie supramoléculaire permet d'améliorer les propriétés mécaniques de composés qui, sans cela, n'auraient aucune tenue mécanique comme les petites molécules organiques ou les chaînes de faible masse molaire comme nous l'avons vu sur certains exemples précédents.

Les polymères supramoléculaires ont encore potentiellement d'autres atouts, qui tiennent à leur mode de mise en forme. Lorsque des pièces en matériaux polymères sont façonnées, de nombreux problèmes peuvent être rencontrés. Lorsqu'on part de monomères, la polymérisation s'accompagne d'une augmentation de la densité du matériau conduisant à un phénomène de retrait qui déforme et peut même fragiliser l'objet synthétisé. En utilisant des polymères supramoléculaires, il n'y a pas réaction chimique au cours de la mise en oeuvre. Il n'y a donc pas de retrait dû au passage monomère-polymère. De plus, la pièce obtenue par polymérisation de monomères doit être mise en oeuvre dans sa forme finale et ne peut pas être

modifiée tandis que les polymères supramoléculaires peuvent être façonnés, modifiés et recyclés.

Une question subsiste toutefois concernant la robustesse et la tenue mécanique de polymères supramoléculaires.

### 7) Inconvénients liés à l'utilisation d'interactions faibles

La recyclabilité et la facilité de mise en forme sont deux espoirs non négligeables induits par les avancées récentes de la chimie supramoléculaire. Toutefois, à l'impossible nul n'est tenu. En effet, le principe de cette chimie repose sur le remplacement de certaines liaisons covalentes dans un matériau par des liaisons faibles. Et si cette substitution est bénéfique en bien des points de vue, elle a également un impact conséquent sur les propriétés mécaniques du matériau auquel elle s'applique. La faiblesse énergétique des interactions est certes partiellement compensée par leur nombre très important, mais à taille de chaînes égales, un matériau à forte dominante covalente est mécaniquement plus résistant que son équivalent supramoléculaire. Ces interactions faibles constituent donc à la fois la force et la faiblesse des matériaux qui les comportent. Pour permettre l'utilisation de la chimie supramoléculaire dans la mise au point industrielle de pièces de support, il s'agit donc de limiter l'impact de ces interactions faibles sur les propriétés mécaniques.

Il faut pour cela trouver un optimum : des interactions suffisamment faibles pour être réversibles mais suffisamment fortes pour obtenir un matériau cohésif. Face à ce problème, deux stratégies sont envisageables : associer des groupements ayant une constante d'association suffisamment élevée ou bien introduire une plus large panoplie d'effets supramoléculaires dans le matériau, permettant de compenser les pertes de propriétés mécaniques liées aux interactions faibles. De nombreux chercheurs ont émis l'hypothèse selon laquelle une constante d'association supérieure à  $10^6$  L/mol est nécessaire pour avoir un degré de polymérisation supramoléculaire significatif et limiter les pertes de cohésion<sup>46</sup>. Ce critère n'est toutefois pas auto-suffisant car il signifie aussi que les interactions sont peu réversibles.

## III) Comment améliorer les propriétés mécaniques tout en conservant la dynamique et la réversibilité

### 1) Système modèle

Dans le cadre de la thèse de Jessalyn Cortese, le laboratoire a travaillé sur un système modèle composé de chaînes de poly(oxyde de propylène) non cristallines terminées des deux côtés par des groupements associatifs incluant la Thymines (Thy), la diaminotriazine (DAT) ou une combinaison des deux (figure 30). Les constantes d'association mesurées en solution montre que l'hétéro-association Thy/DAT est forte tandis que les homo-associations Thy/Thy et DAT/DAT sont faibles. Pourtant, contrairement à ce qui est attendu, les chaînes terminées

Thy/DAT forment un liquide à température ambiante tandis que le système à base de chaînes terminées Thy uniquement est un solide<sup>75</sup>.

La cohésion de ces matériaux est donc gouvernée par des paramètres autres que la constante d'association et qui sont liés à la structuration des chaînes et des stickers.

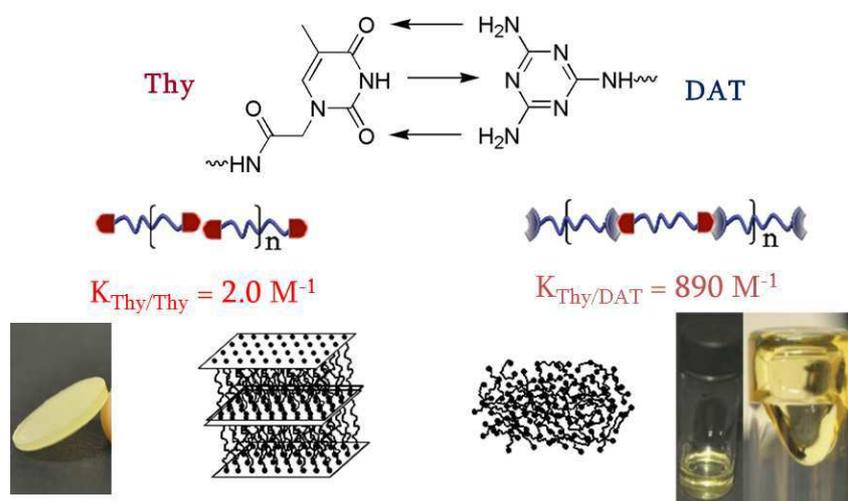


Figure 30 : Représentation de l'établissement de trois liaisons hydrogène en parallèle entre la Thymine (Thy) et la diaminotriazine (DAT), constantes d'association entre Thy/Thy et Thy/DAT et photographies des matériaux à base de Poly (oxyde de propylène) terminés Thy (ordonnés) ou terminés Thy et DAT (amorphes)<sup>75a</sup>.

Les propriétés du système Thy/Thy reposent sur l'incompatibilité entre les stickers terminaux et la chaîne PPO qui les porte. La thymine étant totalement incompatible avec le PPO, on observe une microséparation de phases qui conduit à l'obtention de régions riches en chaînes PPO et de régions riches en thymine. Au sein de ces dernières, la concentration locale élevée de stickers favorise leur association et leur organisation, ce qui conduit à la formation de feuillets, détectés par diffraction des rayons X. En dehors de la séparation de phases, plusieurs études tirées de la littérature montrent que les dérivés de la Thymine sont capables de cristalliser<sup>76</sup> tandis que les dérivés de Diaminotriazine forment plutôt des solides amorphes<sup>77</sup>. La combinaison de liaisons hydrogènes, aromaticité des stickers, séparation de phases entre chaînes et groupements associatifs et cristallisation permet donc d'obtenir un matériau organisé et cohésif<sup>75</sup>.

Pour résumer, à défaut de constante suffisamment élevée, la polymérisation supramoléculaire peut être favorisée par un milieu hétérogène ou anisotrope menant à une surconcentration locale de groupements associatifs propice aux associations. Pour avoir une constante K suffisante, on dit de façon générale qu'il faut établir quatre liaisons hydrogènes par connexion pour atteindre des degrés de polymérisation élevés.

Toutefois, il est possible de contourner cette « règle » ( $K > 10^6 \text{ L/mol}$ ) en introduisant au sein du matériau des sources de connectivité et de cohésion supplémentaires. D'autres concepts

doivent par conséquent être introduits pour atteindre nos objectifs. Revenons donc un instant à ces caoutchoucs auto-réparant qui ont d'autres spécificités intéressantes. Les propriétés uniques de ceux-ci s'expliquent également par un autre aspect tout aussi important : la nanostructuration<sup>64</sup>. La nanostructuration au sein des polymères et la cristallisation peuvent compenser la faiblesse des liaisons<sup>73c</sup>.

## 2) Séparation de phases

Comme illustré précédemment sur le système modèle étudié par Jessalyn Cortese, la microséparation de phases<sup>20, 54-55</sup> peut être bénéfique aux propriétés macroscopiques de polymères porteurs de groupements associatifs<sup>78</sup>. En effet, la différence de nature entre la partie "sticker" (polaire) et la partie "squelette" (apolaire) engendre au sein du matériau une nanoséparation de phases qui permet de concentrer localement les groupements donneurs/accepteurs de liaisons hydrogènes<sup>6b</sup>. Le nombre de liaisons qui s'établit est donc très élevé dans ces régions, créant alors des points de réticulation physique<sup>79</sup> renforçants.

Les cristaux liquides constituent un exemple marquant de l'importance de la séparation de phases dans les oligomères supramoléculaires<sup>20</sup>. En effet, certains systèmes comportent des stickers capables de n'établir qu'une, deux ou trois liaisons hydrogènes, mais ceux-ci atteignent tout de même des degrés de polymérisation élevés<sup>56-58</sup>. Ceci est lié à la structure des espaceurs qui sont rigides et non miscibles aux stickers. L'association des stickers génère donc de l'anisotropie qui elle-même favorise de nouvelles associations de stickers ce qui conduit à des degrés de polymérisation élevés<sup>58a</sup>.

Ainsi le bis(phenylethynyl)benzene substitué avec des fonctions bis(4-alkoxy) et terminé par de groupes thymine ne présente pas de caractère cristal liquide. Mais une fois mélangé avec le même squelette terminé N6-(4-methoxybenzoyl)adenine, un liquide thermotrope est obtenu<sup>58b</sup>.

La nanoséparation de phases qui semble avoir lieu au sein du matériau peut également avoir d'autres conséquences moins avantageuses. La présence de nanodomains est souvent associée à des procédés de diffusion lents comme dans les copolymères à blocs<sup>80</sup>. Cette séparation joue un rôle dans le processus de réparation par reconstruction de la nanostructure après endommagement.

Le groupe de Rowan a démontré comment la séparation de phases combinée aux liaisons hydrogènes des groupements associatifs permet de former des réseaux à partir de polymères téléchéliques porteurs de groupements adenine ou cytosine<sup>81</sup>. La présence de  $\pi$ - $\pi$  stacking entre stickers aromatiques est également invoquée. Le remplacement de la cytosine ou l'adénine par un dérivé de la thymine a permis d'obtenir un solide à point de fusion élevée mais ne permettant pas de former un film stable mécaniquement<sup>82</sup>. Les auteurs en ont déduit une relation complexe entre l'assemblage supramoléculaire et la séparation de phases et qu'un optimum doit être trouvé pour l'obtention de matériaux aux bonnes propriétés mécaniques.

### 3) Cristallisation selon le modèle des copolymères à blocs

La cristallisation a l'avantage d'être un paramètre répondant au même stimulus que les liaisons hydrogènes : la température. De plus, elle va souvent de pair avec la séparation de phases : ces deux concepts ne seront donc pas incompatibles.

Pour l'illustrer, revenons encore au caoutchouc auto-réparant présenté dans la référence 64. Dans ce dernier, la cristallisation des groupements associatifs est empêchée en introduisant la notion de désordre dans les stickers supramoléculaires<sup>1a</sup>. Toutefois, cette cristallisation peut être un phénomène souhaité puisqu'il apporte de la tenue mécanique. En outre, la cristallisation des groupements associatifs est un phénomène bien connu et décrit dans la littérature<sup>79</sup>.

Les composés qui illustrent le mieux les bénéfices de la cristallisation associée à la séparation de phases sont les copolymères à blocs cristallisables.

Les copolymères à blocs occupent une place primordiale dans le domaine de l'industrie des matériaux polymères. Parmi leurs caractéristiques les plus significatives figurent l'organisation en microphase, par séparation des blocs incompatibles<sup>79</sup>, dès lors que ceux-ci sont de taille suffisamment importante, qui leur confère des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications. La possibilité de transition réversible entre l'état liquide et l'état élastomérique est un avantage considérable qui a permis le succès de ces matériaux.

Les copolymères à blocs contenant un ou plusieurs blocs cristallisables ont été particulièrement étudiés dans la littérature<sup>84-86</sup> notamment en raison du fort impact de la cristallisation sur les propriétés mécaniques. L'influence de la séparation de phase, en compétition avec la cristallisation, est désormais relativement bien comprise<sup>87</sup>. Le fait que chaque bloc ne présente qu'un seul groupement associatif de faible taille n'empêche pas la microséparation de phases. En effet, la structure polaire de la plupart des stickers utilisés est nettement favorable à une cristallisation, comme on peut l'observer par exemple pour le groupement UPy<sup>20, 31b, 46c, 83</sup>. Si un assemblage des stickers en clusters se forme dans le matériau, les propriétés mécaniques de ce dernier seront gouvernées par ces assemblages. La formation de clusters est toutefois difficile à identifier, tout particulièrement lorsque la fraction de groupements associatifs dans le matériau est faible. En outre, la cristallisation des stickers n'est pas souvent immédiate. Ainsi, un polymère supramoléculaire composé d'un espaceur hexaméthylène terminé des deux côtés par des unités UPy forme d'abord un solide amorphe et ne cristallise qu'après plusieurs jours<sup>40a</sup>.

La formation de clusters peut être induite dans un matériau, notamment en y introduisant des noyaux aromatiques qui s'empilent<sup>84</sup>.

Plusieurs études récentes décrivent l'utilisation de copolymères à blocs segmentés de type ABABA où les blocs B, cristallisables, sont des unités monodisperses de faible masse moléculaire<sup>85</sup>. Dans cette situation, le bloc monodisperse a tendance à se séparer en microphases de forme bien définie. Ainsi, sur la figure 31 on observe la formation de rubans

avec un très grand facteur d'aspect. Les rubans cristallins jouent alors le rôle de points de réticulation physique mais aussi de charges de renforcement dans les matériaux semi-cristallins obtenus<sup>86</sup> et apportent de la connectivité additionnelle qui permet d'atteindre d'excellentes propriétés mécaniques.

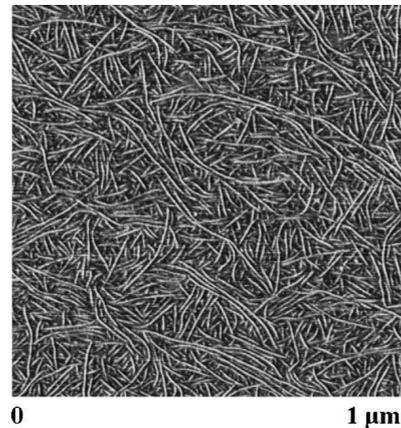


Figure 31 : Des copolymères à bloc segmentés à base de polyuréthane contenant des blocs monodisperses peuvent cristalliser, et former des rubans avec un grand facteur d'impact<sup>86</sup> (image AFM)

Dans un tout autre contexte, il ne s'agit pas là de blocs cristallisables, Bates a démontré que l'introduction de copolymères pentablocs (5 à 10%) dans une matrice composée de copolymères diblocs permet d'apporter de la connectivité au matériau par la présence de ponts et boucles enchevêtrées qui améliorent grandement les propriétés mécaniques du matériau qui les contient<sup>87</sup> (figure 32).

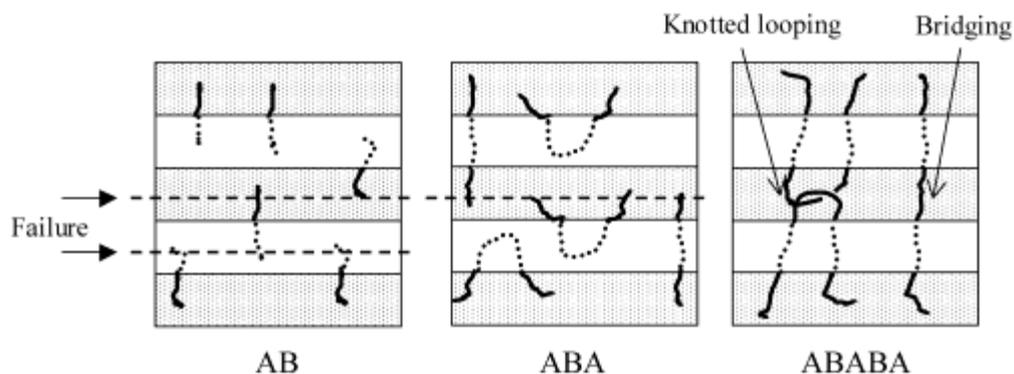


Figure 32 : Copolymère à blocs AB sous forme de lamelle, introduction de copolymères ABA dans cette phase qui se placent au niveau des interfaces en générant des boucles qui n'améliorent pas les propriétés mécaniques, introduction de copolymères pentablocs ABABA qui génèrent des ponts et des ponts enchevêtrés améliorant les propriétés mécaniques du matériau<sup>87</sup>

A l'instar des Bolaamphiphiles et des ionomères, les copolymères à blocs s'auto-assemblent généralement grâce à des interactions non directionnelles et peuvent adopter diverses morphologies<sup>88</sup>, mais peuvent également impliquer des interactions directionnelles comme les liaisons hydrogène<sup>89</sup>. Généralement, les copolymères à blocs sont des molécules de fortes masses molaires mais il a été démontré que des copolymères dont les blocs sont constitués de

chaînes de faible masse molaire peuvent également s'auto-assembler à condition d'être chimiquement très dissemblables. Ainsi, le groupe de Stupp a démontré l'auto-assemblage de structures triblocs miniaturisées composées d'un bloc central à neuf unités styrène et neuf unités de polyisoprène et de blocs terminaux comportant trois unités d'esters de biphenyle rigides<sup>90</sup>. Matsushita a démontré que ses copolymères triblocs composés d'un bloc central de polystyrène de masse molaire 11 000 g/mol et de blocs terminaux à base d'oligonucléotides comportant cinq unités de phosphate de thymidine présentent également une microséparation de phases et une morphologie cylindrique<sup>91</sup>.

En résumé, la cristallisation des stickers et la séparation de phases entre stickers polaires et espaceurs apolaires sont des phénomènes assez répandus. Il en résulte des polymères supramoléculaires présentant des clusters, ce qui leur confère des propriétés d'élastomères thermoplastiques. Les propriétés mécaniques améliorées découlent de la présence de ces domaines cristallins formés par les groupements associatifs et qui agissent comme des points de réticulation physique. Il en découle également un comportement rhéologique à dominance élastique.

Les cristaux, au même titre que les stickers associés tête-à-tête, sont des assemblages réversibles de molécules liées par des interactions faibles et sensibles à la température. Mais à l'inverse des polymères supramoléculaires, la dynamique des molécules cristallisées est gelée et les solides ainsi formés sont fragiles.

## IV) Choix du design : un optimum à déterminer

Afin d'optimiser les propriétés macroscopiques de nos matériaux, il faudra étudier l'impact de tous les concepts évoqués précédemment, à savoir les liaisons hydrogènes, la séparation de phase et la cristallisation, sur leur viscosité en fondu, leurs propriétés thermiques, leur structuration et leurs propriétés mécaniques.

Les systèmes sur lesquels nous avons choisi de travailler sont constitués de chaînes de faibles masses molaires, ou oligomères, sur lesquels nous allons greffer des groupements associatifs capables de s'assembler à travers des liaisons hydrogènes. Ces groupements associatifs, aussi appelés stickers, peuvent être localisés en bouts de chaînes ou le long des chaînes en tant que groupements pendants. Les stickers peuvent s'associer de façon réversible en fonction de la température. Le bloc central quant à lui joue le rôle d'espaceur et devra répondre à un ensemble de critères décrits dans la fin du chapitre.

### 1) Les stickers

Comme évoqué auparavant, on distingue les stickers auto associatifs et ceux qui s'associent avec un sticker différent de manière complémentaire, toujours de manière non covalente.

Parmi les groupements auto associatifs, on trouve l'ureidopyrimidone [UPy]<sup>50h, 92</sup>, l'ureidotriazine [UDAT]<sup>93</sup>, le module cytosine à 4 liaisons hydrogènes<sup>94</sup>, les imidazolidones ou encore les dérivés du pérylène<sup>95</sup> mais la liste est encore bien plus importante. Les groupements complémentaires sont également en nombre très important et on peut citer comme exemples notables les bases azotées de l'ADN, les oligonucléotides<sup>96</sup>, les groupements à base de 1,3,5-triazine<sup>97</sup> ou encore la guanosine butyl urée [UG] associée à la 2,7-diamido-1,8-naphthyridine [DAN]<sup>98</sup>. La littérature fait également état de nombreux systèmes de type host-guest comme les capsules calixarène tétra-urée associées à l'odichlorobenzène<sup>99</sup>, les  $\beta$ -cyclodextrines et les ferrocènes<sup>100</sup>, l' $\alpha$ -cyclodextrine et les groupements *p-t*-butoxyaminocinnamoylamines<sup>101</sup>, les éthers couronnes et les ions ammonium secondaires<sup>102</sup> ou encore les éthers couronnes et les paraquats<sup>103</sup>. Tous ces groupements diffèrent par le nombre de liaisons hydrogènes en parallèle qu'ils établissent, leur polarité, leur taille ou encore leur cristallisabilité.

## 2) L'espaceur

L'espaceur a plusieurs fonctions, la première étant d'introduire des liaisons covalentes dans les systèmes supramoléculaires afin de ne pas totalement faire dépendre les propriétés mécaniques des liaisons faibles. L'espaceur permet également d'assurer une certaine mobilité au système en utilisant par exemple une chaîne d'oligomère flexible. Il est également possible d'utiliser une chaîne centrale rigide diminuant la mobilité du système mais le rendant plus compact et résistant. L'espaceur aura également un rôle à jouer dans la structuration du matériau. Il pourra être choisi de polarité identique ou différente du sticker et donc induire ou non une séparation de phases sticker-espaceur. On trouve dans la littérature de nombreux oligomères d'ores et déjà utilisés en tant qu'espaceurs, rigides ou flexibles, allant de simples chaînes alkyles<sup>39a, 40a</sup> aux acides gras dérivés d'huiles végétales<sup>64, 73</sup>. Sont cités fréquemment les polyoléfines (polybutadiène [PB]<sup>66</sup>, polyisobutylène [PIB]<sup>104</sup>, poly(éthylène/butylène) [PE-PB]<sup>40b</sup>), les polyethers (copolymères à blocs poly(oxide d'éthylène) et poly(oxyde de propylène) [PEO-PPO]<sup>40a, 63</sup>, poly(tétrahydrofurane) [pTHF]<sup>105</sup>), les polyesters (poly (acrylate de butyle) PBA<sup>65</sup>, poly(méthacrylate de butyle) PBMA<sup>106</sup>, polycaprolactone PCL<sup>51d, 107</sup>), les polycarbonates<sup>40b</sup>, les polydimethylsiloxanes PDMS<sup>108</sup>, le polystyrène PS<sup>106</sup> ou encore les poly(éther couronnes) PEK<sup>109</sup>.

Maintenant que nous avons énoncé les différents éléments qui composent les polymères supramoléculaires que nous visons, il s'agit d'identifier les façons de les assembler. Deux principales structures, sélectionnées pour leur potentiel seront examinées dans ce manuscrit : les oligomères téléchéliques, c'est-à-dire les oligomères terminés à un ou aux deux bouts par les stickers, ou les oligomères greffés pour lesquelles les stickers se retrouvent non pas en chaînes principales, mais greffés sur les chaînes latérales.

## Références

1. Staudinger, H., Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1920**, 53 (6), 1073-1085.
2. Carothers, W. H., STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. I. AN INTRODUCTION TO THE GENERAL THEORY OF CONDENSATION POLYMERS. *Journal of the American Chemical Society* **1929**, 51 (8), 2548-2559.
3. <http://www.plasticseurope.org>
4. Al-Salem, S. M.; Lettieri, P.; Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management* **2009**, 29 (10), 2625-2643.
5. a) Ryan, P. G.; Moore, C. J.; Van Franeker, J. A.; Moloney, C. L. (2009), Monitoring the abundance of plastic debris in the marine environment. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* **364** (1526): 1999–2012; b) <https://lejournal.cnrs.fr/articles/un-continent-de-dechets-au-milieu-de-locean>
6. (a) De Gennes, P.G., Scaling concepts in polymer physics, Ithaca/London: Cornell University Press 1980, *Acta Polymerica* **1981**, 32 (5), 290-290; (b) M. Doi, S. F. Edwards, The theory of polymer dynamics, the Clarendon Press, Oxford University Press, New York, 1986, 391, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1989**, 27 (7), 239-240; (c) Rubinstein, M., Colby, R.; *Polymer physics*; Oxford University Press: USA, **2003**.
7. Garin, M.; Tighzert, L.; Vroman, I.; Marinkovic, S.; Estrine, B., The influence of molar mass on rheological and dilute solution properties of poly(butylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131 (20), n/a-n/a.
8. Ferry, J. D.; *Viscoelastic properties of polymers, 3rd Ed.*; John Wiley and Sons: UK, **1980**.
9. Coussot, P.; Grossiord, J.-L.; *Comprendre la rhéologie, De la circulation du sang à la prise du béton*; EDPSciences; Tassin, J.-F.; El Kissi, N.; Ernst, B.; Vergnes, B.; *Chapitre 2, De la macromolécule aux matières plastiques*, **2002**.
10. Halary, J.L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L.; *Mécanique des matériaux polymères*; Belin: Paris, **2008**.
11. Dalle-Ferrier, C.; *Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères*; PhD Thesis, Université Paris-Sud 11, **2009**.
12. K. te Nijenhuis, W. J. Mijs, *The Wiley Polymer Networks Group Review, Volume 1, Chemical and Physical Networks: Formation and Control of Properties*, John Wiley and Sons: UK **1998**.
13. Seiffert, S.; Sprakel, J., Physical chemistry of supramolecular polymer networks. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (2), 909-930.
14. Pedersen, C. J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, 89 (10), 2495-2496.
15. The term "supramolecular chemistry" was coined by Jean-Marie Lehn in 1978.
16. a) Lehn, J.-M.; *Supramolecular chemistry - Concepts and perspectives*; VCH: Weinheim, Germany, **1995**, b) Steed, J. W.; Atwood, J. L.; *Supramolecular chemistry, 2nd Edition*; Wiley: Chippenham, UK, **2009**.
17. Friese, V. A.; Kurth, D. G., From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, 14 (2), 81-93.
18. Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Self-assembly of well-defined structures by hydrogen bonding. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1999**, 4 (1), 24-32.
19. (a) Grzybowski, B. A.; Wilmer, C. E.; Kim, J.; Browne, K. P.; Bishop, K. J. M., Self-assembly: from crystals to cells. *Soft Matter* **2009**, 5 (6), 1110-1128; (b) Minch, M. J., An Introduction to Hydrogen Bonding (Jeffrey, George A.). *Journal of Chemical Education* **1999**, 76 (6), 759.
20. Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P., Supramolecular Polymers. *Chemical Reviews* **2001**, 101 (12), 4071-4098.

21. Steed, J. W.; Atwood, J. L., Front Matter. In *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd: 2009; pp i-xxxii.
22. Johnson, B. R.; Lam, S. K., Self-organization, Natural Selection, and Evolution: Cellular Hardware and Genetic Software. *BioScience* **2010**, *60* (11), 879-885.
23. Brienne, M.-J.; Gabard, J.; Lehn, J.-M.; Stibor, I., Macroscopic expression of molecular recognition. Supramolecular liquid crystalline phases induced by association of complementary heterocyclic components. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, (24), 1868-1870.
24. (a) Branco, M. C.; Schneider, J. P., Self-assembling materials for therapeutic delivery. *Acta Biomaterialia* **2009**, *5* (3), 817-831; (b) Lawrence, D. S.; Jiang, T.; Levett, M., Self-Assembling Supramolecular Complexes. *Chemical Reviews* **1995**, *95* (6), 2229-2260; (c) Whitesides, G. M.; Grzybowski, B., Self-Assembly at All Scales. *Science* **2002**, *295* (5564), 2418-2421; (d) Menger, F. M., Supramolecular chemistry and self-assembly. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99* (8), 4818-4822.
25. Cohen, Y.; Avram, L.; Frish, L., Diffusion NMR Spectroscopy in Supramolecular and Combinatorial Chemistry: An Old Parameter—New Insights. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (4), 520-554.
26. Arnaud, A.; Bouteiller, L., Isothermal Titration Calorimetry of Supramolecular Polymers. *Langmuir* **2004**, *20* (16), 6858-6863.
27. Cortese, J.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L., Binding and supramolecular organization of homo- and heterotelechelic oligomers in solutions. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (1), 116-125.
28. McVey, C. E.; Walsh, M. A.; Dodson, G. G.; Wilson, K. S.; Brannigan, J. A., Crystal structures of penicillin acylase enzyme-substrate complexes: structural insights into the catalytic mechanism. *Journal of Molecular Biology* **2001**, *313* (1), 139-150.
29. Fischer, E., Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1894**, *27* (3), 2985-2993.
30. Feldman, K. E.; Kade, M. J.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J., Polymers with Multiple Hydrogen-Bonded End Groups and Their Blends. *Macromolecules* **2008**, *41* (13), 4694-4700.
31. (a) Patra, D.; Ramesh, M.; Sahu, D.; Padhy, H.; Chu, C.-W.; Wei, K.-H.; Lin, H.-C., Synthesis and applications of a novel supramolecular polymer network with multiple H-bonded melamine pendants and uracil crosslinkers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (5), 967-975; (b) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Supramolecular Polymerization. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (11), 5687-5754; (c) Weck, M., Side-chain functionalized supramolecular polymers. *Polymer International* **2007**, *56* (4), 453-460.
32. (a) Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y., Polyrotaxanes. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2002; (b) Takata, T., Polyrotaxane and Polyrotaxane Network: Supramolecular Architectures Based on the Concept of Dynamic Covalent Bond Chemistry. *Polym. J* **2006**, *38* (1), 1-20.
33. Nimse, S. B.; Kim, T., Biological applications of functionalized calixarenes. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (1), 366-386.
34. Lortie, F.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Chassenieux, C.; Demé, B.; Ducouret, G.; Jalabert, M.; Lauprêtre, F.; Terech, P., Structural and Rheological Study of a Bis-urea Based Reversible Polymer in an Apolar Solvent†. *Langmuir* **2002**, *18* (19), 7218-7222.
35. Pensec, S.; Nouvel, N.; Guilleman, A.; Creton, C.; Boué, F. o.; Bouteiller, L., Self-Assembly in Solution of a Reversible Comb-Shaped Supramolecular Polymer. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2529-2534.
36. Simic, V.; Bouteiller, L.; Jalabert, M., Highly Cooperative Formation of Bis-Urea Based Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (43), 13148-13154.
37. Berl, V.; Schmutz, M.; Krische, M. J.; Khoury, R. G.; Lehn, J.-M., Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Multiple Hydrogen-Bonding

- Arrays—Formation, Characterization, and Properties. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8* (5), 1227-1244.
38. (a) Ambade, A. V.; Yang, S. K.; Weck, M., Supramolecular ABC Triblock Copolymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (16), 2894-2898; (b) Mansfeld, U.; Winter, A.; Hager, M. D.; Hoogenboom, R.; Gunther, W.; Schubert, U. S., Orthogonal self-assembly of stimuli-responsive supramolecular polymers using one-step prepared heterotelechelic building blocks. *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (1), 113-123; (c) Lin, I. H.; Cheng, C.-C.; Yen, Y.-C.; Chang, F.-C., Synthesis and Assembly Behavior of Heteronucleobase-Functionalized Poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1245-1252.
39. (a) Shimizu, T.; Iwaura, R.; Masuda, M.; Hanada, T.; Yase, K., Internucleobase-Interaction-Directed Self-Assembly of Nanofibers from Homo- and Heteroditopic  $1,\omega$ -Nucleobase Bolaamphiphiles. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (25), 5947-5955; (b) Bertrand, A.; Lortie, F.; Bernard, J., Routes to Hydrogen Bonding Chain-End Functionalized Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (24), 2062-2091.
40. (a) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W., Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601-1604; (b) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. A. J.; Meijer, E. W., Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthon. *Advanced Materials* **2000**, *12* (12), 874-878.
41. Söntjens, S. H. M.; Sijbesma, R. P.; van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W., Stability and Lifetime of Quadruply Hydrogen Bonded 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinone Dimers. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (31), 7487-7493.
42. Lehn, J.-M., Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30* (8-9), 814-831.
43. Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I., Functional Supramolecular Polymers. *Science* **2012**, *335* (6070), 813-817.
44. Pasquali, M., Gelation: Grow with the flow. *Nat Mater* **2010**, *9* (5), 381-382.
45. Ganguly, A. K.; Ganguly, A.; Vaidya, S., Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (2), 474-485.
46. (a) de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W., Materials science: Supramolecular polymers. *Nature* **2008**, *453* (7192), 171-173; (b) Fox, J. D.; Rowan, S. J., Supramolecular Polymerizations and Main-Chain Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (18), 6823-6835; (c) Bosnian, A. W.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Supramolecular polymers: from scientific curiosity to technological reality. *Macromolecular Symposia* **2003**, *201* (1), 143-154; (d) Rieth, S.; Baddeley, C.; Badjic, J. D., Prospects in controlling morphology, dynamics and responsiveness of supramolecular polymers. *Soft Matter* **2007**, *3* (2), 137-154.
47. Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I., Functional soft materials from metallopolymer and metallosupramolecular polymers. *Nat Mater* **2011**, *10* (3), 176-188.
48. Fernández, G.; Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Martín, N., Self-Organization of Electroactive Materials: A Head-to-Tail Donor-Acceptor Supramolecular Polymer. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (6), 1094-1097.
49. (a) Farnik, D.; Kluger, C.; Kunz, M. J.; Machl, D.; Petraru, L.; Binder, W. H., Synthesis and Self Assembly of Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymers. *Macromolecular Symposia* **2004**, *217* (1), 247-266; (b) Armstrong, G.; Buggy, M., Hydrogen-bonded supramolecular polymers: A literature review. *J Mater Sci* **2005**, *40* (3), 547-559; (c) Bouteiller, L., Assembly via Hydrogen Bonds of Low Molar Mass Compounds into Supramolecular Polymers. In *Hydrogen Bonded Polymers*, Binder, W., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 207, pp 79-112; (d) Binder, W.; Zirbs, R., Supramolecular Polymers and Network with Hydrogen Bonds in the Main- and Side-Chain. In *Hydrogen Bonded Polymers*, Binder, W., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 207, pp 1-78; (e) Shimizu, L. S.,

Perspectives on main-chain hydrogen bonded supramolecular polymers. *Polymer International* **2007**, *56* (4), 444-452.

50. (a) Hilger, C.; Stadler, R., Cooperative structure formation by directed noncovalent interactions in an unpolar polymer matrix. 7. Differential scanning calorimetry and small-angle x-ray scattering. *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6670-6680; (b) Hirschberg, J. H. K. K.; Beijer, F. H.; van Aert, H. A.; Magusin, P. C. M. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Supramolecular Polymers from Linear Telechelic Siloxanes with Quadruple-Hydrogen-Bonded Units. *Macromolecules* **1999**, *32* (8), 2696-2705; (c) Podešva, J.; Dybal, J.; Spěváček, J.; Štěpánek, P.; Černoch, P., Supramolecular Structures of Low-Molecular-Weight Polybutadienes, as Studied by Dynamic Light Scattering, NMR and Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2001**, *34* (26), 9023-9031; (d) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H., Aggregation and Chain Dynamics in Supramolecular Polymers by Dynamic Rheology: Cluster Formation and Self-Aggregation. *Macromolecules* **2010**, *43* (23), 10006-10016; (e) Lillya, C. P.; Baker, R. J.; Hutte, S.; Winter, H. H.; Lin, Y. G.; Shi, J.; Dickinson, L. C.; Chien, J. C. W., Linear chain extension through associative termini. *Macromolecules* **1992**, *25* (8), 2076-2080; (f) Öjelund, K.; Loontjens, T.; Steeman, P.; Palmans, A.; Maurer, F., Synthesis, Structure and Properties of Melamine-Based pTHF-Urethane Supramolecular Compounds. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204* (1), 52-60; (g) Woodward, P. J.; Hermida Merino, D.; Greenland, B. W.; Hamley, I. W.; Light, Z.; Slark, A. T.; Hayes, W., Hydrogen Bonded Supramolecular Elastomers: Correlating Hydrogen Bonding Strength with Morphology and Rheology. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2512-2517; (h) Botterhuis, N. E.; van Beek, D. J. M.; van Gemert, G. M. L.; Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P., Self-assembly and morphology of polydimethylsiloxane supramolecular thermoplastic elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (12), 3877-3885; (i) Mather, B. D.; Elkins, C. L.; Beyer, F. L.; Long, T. E., Morphological Analysis of Telechelic Ureidopyrimidone Functional Hydrogen Bonding Linear and Star-Shaped Poly(ethylene-co-propylene)s. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28* (16), 1601-1606.
51. (a) Müller, M.; Dardin, A.; Seidel, U.; Balsamo, V.; Iván, B.; Spiess, H. W.; Stadler, R., Junction Dynamics in Telechelic Hydrogen Bonded Polyisobutylene Networks. *Macromolecules* **1996**, *29* (7), 2577-2583; (b) Dankers, P. Y. W.; Zhang, Z.; Wisse, E.; Grijpma, D. W.; Sijbesma, R. P.; Feijen, J.; Meijer, E. W., Oligo(trimethylene carbonate)-Based Supramolecular Biomaterials. *Macromolecules* **2006**, *39* (25), 8763-8771; (c) Colombani, O.; Barioz, C.; Bouteiller, L.; Chanéac, C.; Fompérie, L.; Lortie, F.; Montès, H., Attempt toward 1D Cross-Linked Thermoplastic Elastomers: Structure and Mechanical Properties of a New System. *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1752-1759; (d) Wietor, J.-L.; van Beek, D. J. M.; Peters, G. W.; Mendes, E.; Sijbesma, R. P., Effects of Branching and Crystallization on Rheology of Polycaprolactone Supramolecular Polymers with Ureidopyrimidinone End Groups. *Macromolecules* **2011**, *44* (5), 1211-1219; (e) van Beek, D. J. M.; Gillissen, M. A. J.; van As, B. A. C.; Palmans, A. R. A.; Sijbesma, R. P., Supramolecular Copolyesters with Tunable Properties. *Macromolecules* **2007**, *40* (17), 6340-6348.
52. Freltas, L.; Burgert, J.; Stadler, R., Thermoplastic elastomers by hydrogen bonding. *Polymer Bulletin* **1987**, *17* (5), 431-438.
53. (a) Fustin, C. A.; Guillet, P.; Schubert, U. S.; Gohy, J. F., Metallo-Supramolecular Block Copolymers. *Advanced Materials* **2007**, *19* (13), 1665-1673; (b) Binder, W. H.; Bernstorff, S.; Kluger, C.; Petraru, L.; Kunz, M. J., Tunable Materials from Hydrogen-Bonded Pseudo Block Copolymers. *Advanced Materials* **2005**, *17* (23), 2824-2828.
54. Stuparu, M. C.; Khan, A.; Hawker, C. J., Phase separation of supramolecular and dynamic block copolymers. *Polymer Chemistry* **2012**, *3* (11), 3033-3044.
55. Huh, J.; ten Brinke, G., Micro- and macrophase separation in blends of reversibly associating one-end-functionalized polymers. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (2), 789-797.
56. Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M., Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components. *Advanced Materials* **1990**, *2* (5), 254-257.

57. Kotera, M.; Lehn, J.-M.; Vigneron, J.-P., Self-assembled supramolecular rigid rods. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (2), 197-199.
58. (a) Lee, C.-M.; Griffin, A. C., Hydrogen bonding as the origin of both liquid crystallinity and polymer formation in some supramolecular materials. *Macromolecular Symposia* **1997**, *117* (1), 281-290; (b) Sivakova, S.; Rowan, S. J., Fluorescent supramolecular liquid crystalline polymers from nucleobase-terminated monomers. *Chemical Communications* **2003**, (19), 2428-2429; (c) Sivakova, S.; Wu, J.; Campo, C. J.; Mather, P. T.; Rowan, S. J., Liquid-Crystalline Supramolecular Polymers Formed through Complementary Nucleobase-Pair Interactions. *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (2), 446-456.
59. Fuhrhop, J.-H.; Wang, T., Bolaamphiphiles. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (6), 2901-2938.
60. Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H., Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (4), 1401-1444.
61. Chassenieux, C.; Johannsson, R.; Durand, D.; Nicolai, T.; Vanhoorne, P.; Jérôme, R., Telechelic ionomers studied by light scattering and dynamic mechanical measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *112* (2-3), 155-162.
62. St.Pourcain, C. B.; Griffin, A. C., Thermoreversible Supramolecular Networks with Polymeric Properties. *Macromolecules* **1995**, *28* (12), 4116-4121.
63. Lange, R. F. M.; Van Gorp, M.; Meijer, E. W., Hydrogen-bonded supramolecular polymer networks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (19), 3657-3670.
64. Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977-980.
65. Feldman, K. E.; Kade, M. J.; Meijer, E. W.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J., Model Transient Networks from Strongly Hydrogen-Bonded Polymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (22), 9072-9081.
66. Hilger, C.; Stadler, R., New multiphase architecture from statistical copolymers by cooperative hydrogen bond formation. *Macromolecules* **1990**, *23* (7), 2095-2097.
67. (a) Noro, A.; Hayashi, M.; Matsushita, Y., Design and properties of supramolecular polymer gels. *Soft Matter* **2012**, *8* (24), 6416-6429; (b) Weng, W.; Beck, J. B.; Jamieson, A. M.; Rowan, S. J., Understanding the Mechanism of Gelation and Stimuli-Responsive Nature of a Class of Metallo-Supramolecular Gels. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (35), 11663-11672.
68. (a) Buerkle, L. E.; Li, Z.; Jamieson, A. M.; Rowan, S. J., Tailoring the Properties of Guanosine-Based Supramolecular Hydrogels†. *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8833-8840; (b) Li, L.; Guo, X.; Wang, J.; Liu, P.; Prud'homme, R. K.; May, B. L.; Lincoln, S. F., Polymer Networks Assembled by Host-Guest Inclusion between Adamantyl and  $\beta$ -Cyclodextrin Substituents on Poly(acrylic acid) in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2008**, *41* (22), 8677-8681; (c) Appel, E. A.; Biedermann, F.; Rauwald, U.; Jones, S. T.; Zayed, J. M.; Scherman, O. A., Supramolecular Cross-Linked Networks via Host-Guest Complexation with Cucurbit[8]uril. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (40), 14251-14260.
69. a) Shikata, T.; Nishida, T.; Isare, B.; Linares, M.; Lazzaroni, R.; Bouteiller, L., Structure and Dynamics of a Bisurea-Based Supramolecular Polymer in n-Dodecane. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (29), 8459-8465 ; b) F. Tournilhac, P. Cordier, D. Montarnal, C. Soulié-Ziakovic and L. Leibler, *Macromol. Symp.*, **2010**, 291-292, 84.
70. (a) Matsen, M. W.; Bates, F. S., Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091-1098; (b) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L., Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **2003**, *44* (22), 6725-6760.
71. (a) Kostianen, M. A.; Pietsch, C.; Hoogenboom, R.; Nolte, R. J. M.; Cornelissen, J. J. L. M., Temperature-Switchable Assembly of Supramolecular Virus-Polymer Complexes. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (11), 2012-2019; (b) Schmidt, B. V. K. J.; Hetzer, M.; Ritter, H.; Barner-Kowollik, C., UV Light and Temperature Responsive Supramolecular ABA Triblock Copolymers via Reversible Cyclodextrin Complexation. *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 1054-1065.

72. Chen, Y.; Dong, C.-M., pH-Sensitive Supramolecular Polypeptide-Based Micelles and Reverse Micelles Mediated by Hydrogen-Bonding Interactions or Host–Guest Chemistry: Characterization and In Vitro Controlled Drug Release. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (22), 7461-7468.
73. (a) Montarnal, D.; Cordier, P.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F.; Leibler, L., Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (24), 7925-7936; (b) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L., Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics and Self-Healing Rubbers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (23), 7966-7967; (c) Montarnal, D.; *Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables*; PhD Thesis, Université Paris 6, **2011**.
74. Maes, F.; Montarnal, D.; Cantournet, S.; Tournilhac, F.; Corte, L.; Leibler, L., Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers. *Soft Matter* **2012**, *8* (5), 1681-1687.
75. (a) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L., Suppression of Mesoscopic Order by Complementary Interactions in Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (8), 3671-3674; (b) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L., Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (49), 19672-19675.
76. Borowiak, T.; Dutkiewicz, G.; Spychala, J., Supramolecular motifs in 1-(2-cyanoethyl)thymine and 1-(3-cyanopropyl)thymine. *Acta Crystallographica Section C* **2007**, *63* (3), o201-o203.
77. (a) Wang, R.; Pellerin, C.; Lebel, O., Role of hydrogen bonding in the formation of glasses by small molecules: a triazine case study. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (18), 2747-2753; (b) Plante, A.; Mauran, D.; Carvalho, S. P.; Pagé, J. Y. S. D.; Pellerin, C.; Lebel, O., Tg and Rheological Properties of Triazine-Based Molecular Glasses: Incriminating Evidence Against Hydrogen Bonds. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (45), 14884-14891.
78. Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Hercules, D. M.; Vergne, M. J.; Long, T. E., Combinations of Microphase Separation and Terminal Multiple Hydrogen Bonding in Novel Macromolecules. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (29), 8599-8604.
79. a) Leibler, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617 ; b) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003 ; c) Brown, N.; Ward, I. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1405–1420
80. Fredrickson, G. H.; Helfand, E., Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87* (1), 697-705.
81. Sivakova, S.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Suwanmala, P.; Rowan, S. J., Utilization of a Combination of Weak Hydrogen-Bonding Interactions and Phase Segregation to Yield Highly Thermosensitive Supramolecular Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 18202-18211.
82. Rowan, S. J.; Suwanmala, P.; Sivakova, S., Nucleobase-induced supramolecular polymerization in the solid state. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41* (22), 3589-3596.
83. Appel, W. P. J.; Portale, G.; Wisse, E.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W., Aggregation of Ureido-Pyrimidinone Supramolecular Thermoplastic Elastomers into Nanofibers: A Kinetic Analysis. *Macromolecules* **2011**, *44* (17), 6776-6784.
84. (a) Hirschberg, J. H. K. K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J. A. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Helical self-assembled polymers from cooperative stacking of hydrogen-bonded pairs. *Nature* **2000**, *407* (6801), 167-170; (b) Kolomiets, E.; Buhler, E.; Candau, S. J.; Lehn, J. M., Structure and Properties of Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Sextuple Hydrogen-Bonding Arrays. *Macromolecules* **2006**, *39* (3), 1173-1181; (c) Iwaura, R.; Hoeben, F. J. M.; Masuda, M.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Shimizu, T., Molecular-Level Helical Stack of a Nucleotide-Appended Oligo(p-phenylenevinylene) Directed by Supramolecular Self-Assembly with a Complementary Oligonucleotide as a Template. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (40), 13298-13304.

85. (a) Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Yilgor, I.; Yilgor, E., Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments. *Polymer* **2005**, *46* (18), 7317-7322; (b) Das, S.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Inci, B.; Tezgel, O.; Beyer, F. L.; Wilkes, G. L., Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: Effect of soft segment molecular weight. *Polymer* **2007**, *48* (1), 290-301; (c) Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Properties and Morphology of Segmented Copoly(ether urea)s with Uniform Hard Segments. *Macromolecules* **2005**, *39* (2), 772-783; (d) Stephen, R.; Gibon, C. M.; Weber, M.; Gaymans, R. J., Modifying an amorphous polymer to a fast crystallizing semi-crystalline material by copolymerization with monodisperse amide segments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (1), 63-73; (e) Arun, A.; Gaymans, R. J., Tensile and elastic properties of triblock copolymer based on aramide end-segments and polyether mid-segments. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111* (4), 1780-1785.
86. Gaymans, R. J., Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (6), 713-748.
87. Bates, F. S.; Rosedale, J. H.; Bair, H. E.; Russell, T. P., Synthesis and characterization of a model saturated hydrocarbon diblock copolymer. *Macromolecules* **1989**, *22* (6), 2557-2564.
88. (a) Blanz, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J., Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and their Biological Applications. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30* (4-5), 267-277; (b) Ruzette, A.-V.; Leibler, L., Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nat Mater* **2005**, *4* (1), 19-31.
89. Lutz, J.-F.; Pfeifer, S.; Chanana, M.; Thünemann, A. F.; Bienert, R., H-Bonding-Directed Self-Assembly of Synthetic Copolymers Containing Nucleobases: Organization and Colloidal Fusion in a Noncompetitive Solvent. *Langmuir* **2006**, *22* (17), 7411-7415.
90. Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A., Supramolecular Materials: Self-Organized Nanostructures. *Science* **1997**, *276* (5311), 384-389.
91. Noro, A.; Nagata, Y.; Tsukamoto, M.; Hayakawa, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y., Novel Synthesis and Characterization of Bioconjugate Block Copolymers Having Oligonucleotides. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (4), 2328-2333.
92. Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W., Strong Dimerization of Ureidopyrimidones via Quadruple Hydrogen Bonding. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (27), 6761-6769.
93. Hirschberg, J. H. K. K.; Ramzi, A.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Ureidotriazine-Based Supramolecular Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1429-1432.
94. Lafitte, V. G. H.; Aliev, A. E.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Bala, K.; Golding, P.; Hailes, H. C., Quadruply Hydrogen Bonded Cytosine Modules for Supramolecular Applications. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (20), 6544-6545.
95. Arnaud, A.; Belleney, J.; Boué, F.; Bouteiller, L.; Carrot, G.; Wintgens, V., Aqueous Supramolecular Polymer Formed from an Amphiphilic Perylene Derivative. *Angewandte Chemie* **2004**, *116* (13), 1750-1753.
96. Xu, J.; Fogleman, E. A.; Craig, S. L., Structure and Properties of DNA-Based Reversible Polymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1863-1870.
97. Gamez, P.; Reedijk, J., 1,3,5-Triazine-Based Synthons in Supramolecular Chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006* (1), 29-42.
98. Park, T.; Todd, E. M.; Nakashima, S.; Zimmerman, S. C., A Quadruply Hydrogen Bonded Heterocomplex Displaying High-Fidelity Recognition. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 18133-18142.
99. Castellano, R. K.; Clark, R.; Craig, S. L.; Nuckolls, C.; Rebek, J., Emergent mechanical properties of self-assembled polymeric capsules. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2000**, *97* (23), 12418-12421.

100. Yan, Q.; Yuan, J.; Cai, Z.; Xin, Y.; Kang, Y.; Yin, Y., Voltage-Responsive Vesicles Based on Orthogonal Assembly of Two Homopolymers. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (27), 9268-9270.
101. Miyauchi, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., Chiral Supramolecular Polymers Formed by Host-Guest Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (9), 2984-2989.
102. Cantrill, S. J.; Youn, G. J.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J., Supramolecular Daisy Chains†. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66* (21), 6857-6872.
103. Yamaguchi, N.; Nagvekar, D. S.; Gibson, H. W., Self-Organization of a Heteroditopic Molecule to Linear Polymolecular Arrays in Solution. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37* (17), 2361-2364.
104. Binder, W. H.; Kunz, M. J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R., Synthesis and Analysis of Telechelic Polyisobutylenes for Hydrogen-Bonded Supramolecular Pseudo-Block Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1749-1759.
105. Beck, J. B.; Ineman, J. M.; Rowan, S. J., Metal/Ligand-Induced Formation of Metallo-Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (12), 5060-5068.
106. Park, T.; Zimmerman, S. C., Formation of a Miscible Supramolecular Polymer Blend through Self-Assembly Mediated by a Quadruply Hydrogen-Bonded Heterocomplex. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (35), 11582-11590.
107. van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P., Unidirectional Dimerization and Stacking of Ureidopyrimidinone End Groups in Polycaprolactone Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8464-8475.
108. Abed, S.; Boileau, S.; Bouteiller, L.; Lacoudre, N., Supramolecular association of acid terminated polydimethylsiloxanes. *Polymer Bulletin* **1997**, *39* (3), 317-324.
109. Kunz, M. J.; Hayn, G.; Saf, R.; Binder, W. H., Hydrogen-bonded supramolecular poly(ether ketone)s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42* (3), 661-674.



## Chapitre 2 :

# **Synthèse et caractérisation chimique de polymères supramoléculaires à base polyamide.**

## **Résumé :**

Ce second chapitre du manuscrit a pour objectif de décrire les différents composants des polymères supramoléculaires à base d'oligoamides que nous souhaitons développer. Des études préliminaires nous permettront d'élaborer un groupement associatif dont les propriétés thermiques sont optimisées. Le groupement associatif (ou sticker) UDETA utilisé qui est issu d'une collaboration antérieure entre le laboratoire Matière Molle et Chimie et Arkema sera évoqué.

Nous décrirons également la façon dont nous avons modifié le sticker UDETA afin de l'adapter à la chimie que nous souhaitons mettre en place.

La structure visée des oligomères sera détaillée ainsi que la chimie qui permettra de les obtenir et les critères importants à prendre en compte pendant la synthèse.

La synthèse des oligomères terminés aux deux extrémités par les groupements associatifs sera détaillée, ainsi que la caractérisation chimique des produits ainsi obtenus.

Enfin nous tenterons d'établir la structure globale des oligomères en évaluant leur taux de fonctionnalisation ainsi que leur masse molaire.

## Table des matières

<b>I) Mise au point des stickers</b>	<b>57</b>
1) UDETA : le groupement associatif maison	58
i) Description	
ii) Purification	
iii) Constante d'association	
iv) Optimisation du sticker	
2) Les espaceurs : synthèse et caractérisation	63
i) Synthèse d'UDETA-C4	
ii) Synthèse d'UDETA-C5	
iii) Synthèse d'UDETA-C6	
iv) Synthèse d'UDETA-C10	
v) Propriétés thermiques des stickers	
3) La fonction réactive modulable	69
i) Condensation d'UDETA sur les esters	
ii) Ouverture de lactones	
iii) Hydrolyse des esters	
<b>II) Synthèse des oligomères</b>	<b>73</b>
1) La polycondensation : conditions opératoires, paramètres clés	73
2) Polymères supramoléculaires à base polyamide	80
3) Suivi cinétique par IR et RMN	85
4) Impact du taux de conversion sur les bouts de chaînes	87
5) Estimation des masses molaires par GPC	89
<b>Partie expérimentale</b>	<b>92</b>
<b>Références</b>	<b>103</b>



Nous avons choisi de développer des oligomères téléchéliques terminés aux deux bouts par des groupements associatifs qui combinent liaisons hydrogènes et cristallisation<sup>1</sup>. Le but est de mettre en œuvre un matériau à très haute fluidité en fondu, mais qui aura des propriétés mécaniques significatives à température ambiante. Les propriétés mécaniques seront présentes grâce à l'association des stickers par liaisons hydrogènes et à la cristallisation de ceux-ci. Les zones cristallines serviront de points de réticulation physique<sup>2</sup> et seront séparées par des zones amorphes où se retrouveront les monomères constitutifs de la chaîne, incompatibles avec les extrémités.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons donc la synthèse et la caractérisation de structures triblocs Dur-Mou-Dur dans lesquelles le bloc central est un oligoamide flexible et les bouts de chaînes des unités cristallisables.

## I) Mise au point des stickers

Le groupement associatif, également appelé sticker, est un fragment porteur de plusieurs centres donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes. Il peut être localisé en bouts de chaînes ou en chaîne latérale d'oligomères ou de polymères. Il est communément considéré que pour que le sticker soit efficace, il doit s'établir un grand nombre de liaisons hydrogènes coopératives reflétées par une constante d'association élevée. Une liste non exhaustive de stickers décrits dans la littérature est fournie dans le chapitre 1<sup>3</sup>.

Les molécules que nous avons développées sont composées de trois fragments qui ont des rôles spécifiques vis-à-vis des architectures macromoléculaires auxquelles elles seront intégrées. Leur composition doit être optimisée pour que les liaisons hydrogène puissent s'établir de manière idéale. Il y a d'une part le cycle imidazolidone, dont les groupes N-H et C=O sont respectivement donneur et accepteur de deux liaisons hydrogènes, l'espaceur qui permet de moduler la température de fusion du groupement associatif et d'ajouter jusqu'à quatre liaisons hydrogènes supplémentaires, et la fonction terminale qui peut également être modulée et qui permettra le greffage du sticker sur les oligomères ciblés.

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous allons décrire les stickers utilisés dans la thèse en commençant par parler de la synthèse de leurs précurseurs. Leurs propriétés thermiques et leurs réactivités seront également abordées.

Dans une seconde partie, nous traiterons du greffage de ces stickers sur des oligoamides, qui sont des polyamides de faible masse molaire.

Enfin, nous traiterons les caractérisations chimiques qui ont été réalisées pour confirmer les structures des oligomères synthétisés.

## 1) UDETA : le groupement associatif maison

### i) Description

Depuis quelques années, une molécule issue de la collaboration entre le laboratoire Matière Molle et Chimie et Arkema, est utilisée dans la synthèse de caoutchoucs auto cicatrisants<sup>4</sup> tels que ceux évoqués dans le chapitre 1. Il s'agit de la 2-aminoéthylimidazolidone ou UDETA<sup>5</sup> (Figure 1). Cette molécule peut aussi être facilement introduite dans un système époxy réticulé où elle joue le rôle de point de réticulation réversible, ce qui permet d'obtenir des réseaux dits "hybrides" offrant à la fois de bonnes propriétés statiques (fluage) et la possibilité de retrouver la quasi-totalité des propriétés mécaniques après dommage et réparation<sup>6</sup>. UDETA est un synthon de la chimie supramoléculaire élaboré à partir de diéthylènetriamine et d'urée. Plus précisément, UDETA est obtenu par condensation de diéthylènetriamine (DETA) sur une molécule d'urée suivie de l'élimination de la DETA résiduelle par distillation sous pression réduite à une température, en pied de colonne, d'au plus 150°C.

La molécule UDETA contient une fonction amine primaire et peut facilement être greffé sur des polymères en formant une liaison amide. Une fois cette liaison établie, on obtient un sticker très stable thermiquement. Dans tout ce qui suit, nous dirons "le sticker UDETA" pour désigner le fragment obtenu une fois fixé via la fonction amide mais "la molécule UDETA" pour désigner le précurseur amine.

Dans le cadre de la thèse de Nicolas Dufaure, l'effet de la modification de polymères conventionnels (PMMA, Polyamides) par UDETA a été étudié<sup>7</sup>. La molécule a notamment été greffée sur des copolymères statistiques à base de MMA et d'anhydride maléique.

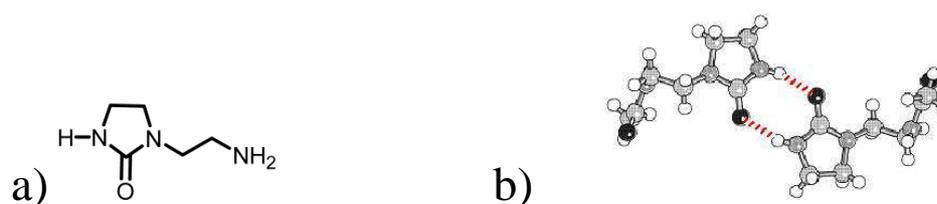


Figure 1 : (a) Représentation chimique de la molécule d'UDETA (b) Représentation de la liaison hydrogène entre deux fonctions imidazolidones obtenue à partir de la structure cristalline connue d'un dérivé de UDETA (noir : N, blanc : H, gris : C).

### ii) Purification

Cette molécule a été étudiée au laboratoire<sup>6, 8,9</sup>. Elle est produite par Arkema à l'échelle industrielle. La synthèse et la purification sont efficaces mais il est possible qu'un très faible pourcentage de molécules de départ se retrouve dans les batchs d'UDETA. La molécule de DETA notamment pourrait être problématique pour nos synthèses puisqu'elle est difonctionnelle et pourrait donner lieu à des réactions de couplage de chaînes oligomères.

Nous avons donc opéré une étape de purification additionnelle qui consiste en une distillation de la molécule d'UDETA à 130°C sous vide statique suivie d'une solubilisation dans le toluène et une recristallisation dans le mélange toluène/chloroforme. La molécule d'UDETA est alors recueillie par filtration et séchée sous vide. Le produit est stocké à l'abri de l'humidité car il a tendance à absorber facilement l'eau. Un protocole détaillé est donné en partie expérimentale. Le spectre RMN obtenu après purification (figure 2) révèle une pureté proche de 100% et les intégrations correspondent parfaitement aux attentes et prédictions.

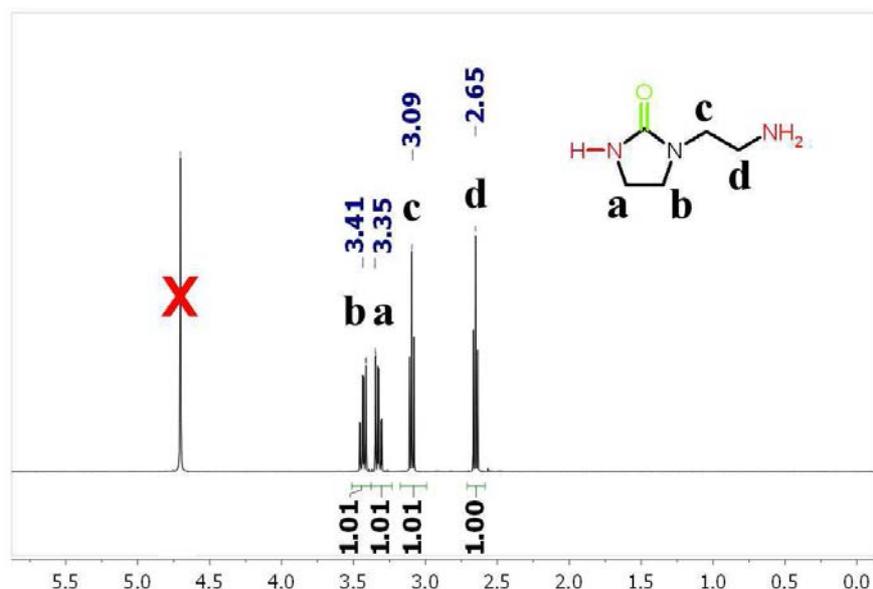


Figure 2 : Spectre RMN de la molécule d'UDETA dans l'eau deutérée  $D_2O$  (Pic référence à 4,79 ppm) enregistré à l'aide d'un appareil Brücker 400 MHz

### iii) Constante d'association

Les études spectroscopiques de la littérature démontrent que le cycle imidazolidone présent dans le sticker UDETA est capable de s'auto-associer en formant deux liaisons hydrogène en parallèle entre les groupements N-H et C=O avec une constante de dimérisation de 150 L/mol dans le  $CCl_4$ <sup>10</sup>. Mais qu'en est-il de la constante d'association de ce type de molécule en absence de solvant ? Afin d'évaluer la force de l'interaction entre stickers UDETA en masse, nous reprendrons ci-dessous les résultats d'une étude antérieure réalisée au laboratoire<sup>11</sup> et qui utilise la spectroscopie infrarouge en ATR en fonction de la température.

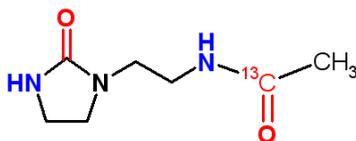


Figure 3 : Molécule dérivée d'UDETA utilisée pour la détermination de la constante d'association par IR

Une molécule modèle avait été conçue pour cette étude: l'acetylamidoethyl-imidazolidone (figure 3), dont la fonction amine primaire est acétylée, de façon à simuler la fonction amide également présente dans le sticker UDETA.

Les spectres ont été enregistrés selon la description reproduite dans la partie expérimentale. Les mesures sur la molécule modèle ont été faites à quatre températures différentes, 100°C, 130°C, 160°C et 190°C. Dans la région des carbonyles, on observe quatre signaux différents aux nombres d'onde suivants :  $\bar{\nu} = 1716 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  imidazolidone libre),  $1684 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  imidazolidone liée par liaison hydrogène),  $1662 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  amide libre),  $1647 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  amide liée par liaison hydrogène). Afin de mieux séparer les signaux qui se chevauchent, on a effectué les mesures sur le composé marqué au  $^{13}\text{C}$  : N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]-[ $^{13}\text{C}$ ]acétamide. Après correction de la ligne de base, les signaux entre 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  sont modélisés par une somme de gaussiennes, nommées  $G_1$ - $G_4$ , après avoir effectué la correction du bruit de fond (figure 4). Les quatre nouveaux signaux détectés sont alors  $1716 \text{ cm}^{-1}$  ( $G_1$ : imidazolidone libre),  $1684 \text{ cm}^{-1}$  ( $G_2$ : imidazolidone liée par liaison hydrogène),  $1633 \text{ cm}^{-1}$  ( $G_3$ :  $^{13}\text{C}$ -amide libre) and  $1611 \text{ cm}^{-1}$  ( $G_4$ :  $^{13}\text{C}$ -amide liée par liaison hydrogène).

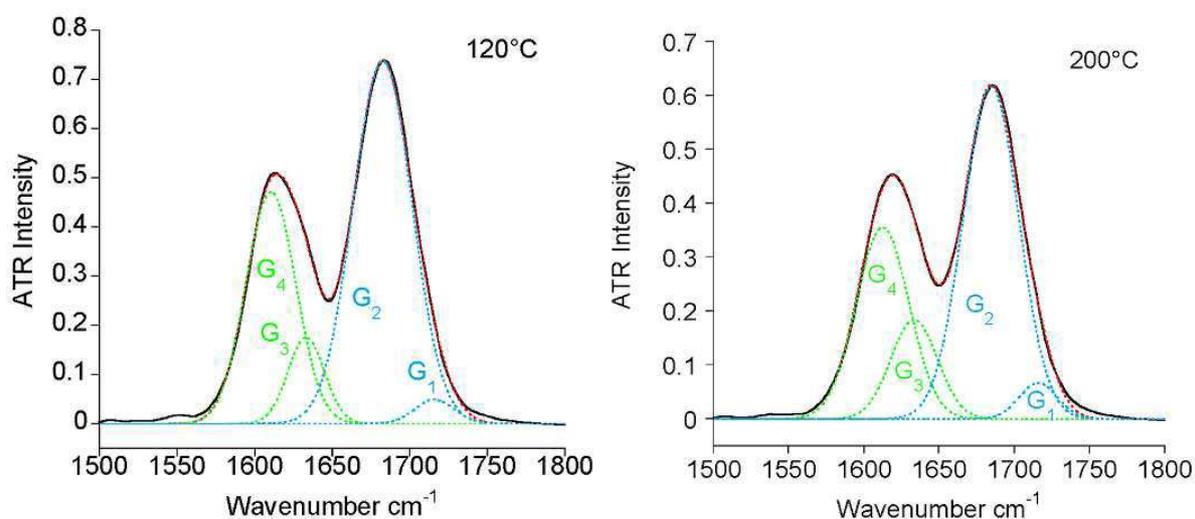


Figure 4 : Décomposition du spectre IR de la molécule marquée  $^{13}\text{C}$  dans la fréquence de l'élongation du carbonyle. Quatre signaux différents sont détectés à  $\bar{\nu} = 1611$  et  $1633 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  amide marquée  $^{13}\text{C}$  lié par liaisons hydrogène et libre);  $1684$  et  $1716 \text{ cm}^{-1}$ . ( $\nu_{\text{C=O}}$  imidazolidone lié par liaisons hydrogène et libre).

En considérant que les coefficients d'extinction sont identiques pour des fonctions amides (ou imidazolidones) libres ou engagés dans des liaisons hydrogènes, les aires sous les pics obtenues par simulation sont utilisées pour déterminer les proportions de fonctions libres et liées ainsi que les constantes d'association en fonction de la température d'après les formules suivantes.

$$p_A = \frac{A(G_4)}{A(G_3) + A(G_4)} \quad p_I = \frac{A(G_2)}{A(G_1) + A(G_2)}$$

$$K_A = \frac{p_A}{(1 - p_A)^2} \quad K_I = \frac{p_I}{(1 - p_I)^2}$$

Où  $p_A$  représente la proportion de fonctions C=O des amides liées,  $p_I$  représente la proportion de fonctions C=O des groupements imidazolidones liées,  $A(G_i)$  l'aire sous la gaussienne  $G_i$  et  $K_A$ ,  $K_I$  les constantes d'association correspondantes. Les données expérimentales figurent dans le tableau 1. Les valeurs de  $K_A$  obtenues sont cohérentes avec les valeurs mesurées en solution que l'on peut trouver dans la littérature pour d'autres dérivés imidazolidone<sup>12</sup>.

*Tableau 1 : Degrés d'association,  $p_A$ ,  $p_I$  et constantes d'association,  $K_A$ ,  $K_I$  relatifs aux fragments amide et imidazolidone respectivement dans la molécule de N-[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyl]-[<sup>13</sup>C]acétamide déterminés en mesurant les intensités des signaux d'élongation  $\nu_{C=O}$  des fonction carbonyles libres et liées par liaison hydrogène.*

Température (°C)	$p_A$	$p_I$	$K_A$	$K_I$
100	0.81	0.96	21	590
130	0.76	0.95	14	350
160	0.73	0.94	10	260
190	0.69	0.93	7	160

La constante d'association du groupement imidazolidone est relativement élevée ce qui laisse espérer un grand nombre d'associations au sein de nos matériaux supramoléculaires. Comme attendu, on remarque que les constantes d'association des fonctions amide et imidazolidone sont sensibles à la température et, si elles sont non négligeables à basse température, elles deviennent plus faibles à haute température. Les données montrent que vers 160-180°C, encore beaucoup de liaisons hydrogène subsistent mais elles ne permettent pas d'associer en file un grand nombre de molécules. Si la constante d'association des fonctions amide est faible à 160°C, celle du fragment imidazolidone reste conséquente, même à haute température. Ceci est très probablement dû à la dimérisation tête à tête par deux liaisons hydrogène en parallèle, comme déjà mentionné.

#### iv) Optimisation du sticker

La molécule d'UETA présente une fonction amine primaire réactive qui peut être facilement utilisée dans des réactions de greffage sur des polymères ou des composés organiques électrophiles. Elle est utilisée<sup>8</sup> dans le procédé de synthèse industrielle d'élastomères auto-

réparant mis au point par le laboratoire MMC et Arkema<sup>4b</sup>. Quand UDETA est greffée par condensation sur des dimères et trimères d'acides gras, on obtient un polymère supramoléculaire semi-cristallin. L'étude de ce matériau est rapportée dans la thèse de Philippe Cordier<sup>13</sup>. En phase condensée, seuls les motifs amidoethyl imidazolidone cristallisent et une structure lamellaire en bicouche est observée (Figure 5b). Alors que les composés de départ sont des liquides, on observe, grâce à la structure semi-cristalline, des propriétés mécaniques non négligeables à température ambiante (Figure 5c). Au-dessus de la température de fusion, qui est de 83°C, ces propriétés s'effondrent complètement, laissant place à un liquide très peu visqueux. C'est donc ce qu'on peut appeler un matériau déclenchable. En association avec une résine polyamide conventionnelle il permet de réaliser des formulations adhésives hotmelts applicables sur des substrats craignant la chaleur<sup>14</sup>. Cela étant, la contrainte à la rupture qui ne dépasse pas 2 MPa et la température de fusion relativement basse restent des facteurs limitants pour de nombreuses applications.

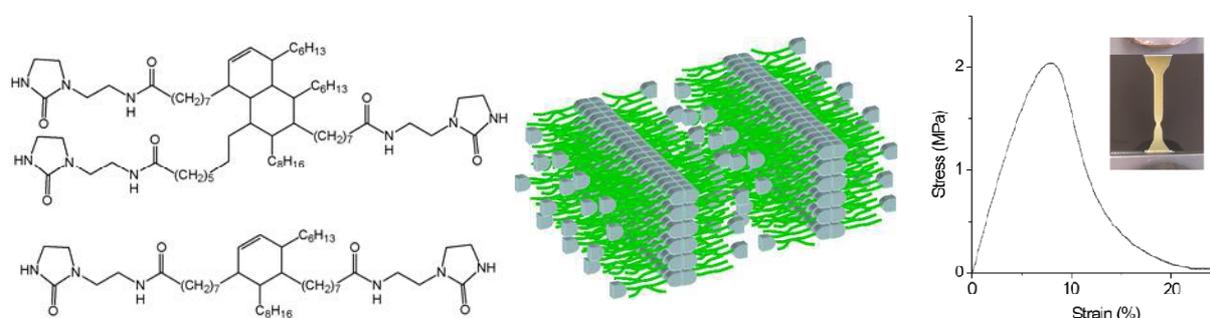
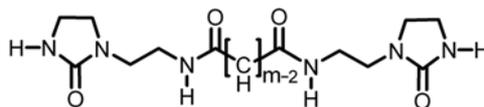


Figure 5 : a) Molécules obtenues par condensation directe d'UDETA sur des dimères et trimères d'acides gras b) Séparation de phase et cristallisation des motifs UDETA menant à une structure lamellaire de type bicouche c) Courbe contrainte-déformation avec striction.

Dans le cadre du travail de thèse de Mathieu Capelot<sup>15</sup>, UDETA a été greffé des deux côtés sur des acides dicarboxyliques linéaires dans le but d'obtenir des composés supramoléculaires à haute température de fusion. Plusieurs longueurs de chaînes ont été testées afin de mesurer leur impact sur la Tf. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : Influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'espaceur sur les propriétés thermiques de diamides linéaires comportant deux stickers UDETA.



Nombre de carbone du diacide (m)	T <sub>fus</sub> diacide [°C]	T <sub>fus</sub> diamide [°C]	Nombre de carbone du diacide (m)	T <sub>fus</sub> diacide [°C]	T <sub>fus</sub> diamide [°C]
4	185	195	14	127	186
10	132	200	18	125	180
12	128	189	22	125	173

On peut constater dans un premier temps que le greffage d'UDETA sur les diacides génère des composés dont la température de fusion est supérieure à celle des diacides nus. En outre, on peut noter que les chaînes alkyles les plus courtes donnent lieu aux composés ayant les températures de fusion les plus élevées. Toutefois, les matériaux obtenus sont trop cristallins et cassants ce qui constitue un obstacle à toute application potentielle. Maintenant, comparons les températures de fusion du tableau 2 avec celle de la molécule UDETA (40°C) et à celle des molécules de la figure 5 (83°C).

Il est tout de même intéressant de retenir que le greffage d'UDETA sur un fragment hydrocarboné via un ou plusieurs ponts amide permet d'obtenir un synthon dont la température de fusion est nettement supérieure à celle d'UDETA seul. Afin de développer des matériaux plus résistants en température, nous avons donc entrepris de travailler sur le design d'un groupement associatif à base d'UDETA mais ayant de meilleures propriétés thermiques. L'espaceur que nous allons associer à UDETA aura donc plusieurs rôles : augmenter sa température de fusion, le nombre de liaisons hydrogènes, la cristallinité tout en restant réactif afin de permettre le greffage. Le lien entre UDETA et l'espaceur doit se faire via une fonction amide qui sera donneuse et accepteuse de liaisons hydrogènes et permettra de garder une constante d'association élevée à l'ensemble.

Le choix de la taille de l'espaceur se fera donc en fonction de la température de fusion du synthon obtenu grâce à lui.

## 2) Les espaceurs : synthèse et caractérisation

En nous inspirant des résultats du tableau 2, des dérivés fonctionnels d'UDETA cristallisables ont été développés. Leur formule générale est présentée sur la figure 6. Plusieurs molécules ont été synthétisées avec des tailles de chaînes carbonées variant de 4 à 10 afin de vérifier l'effet de ce paramètre sur la température de fusion du motif.

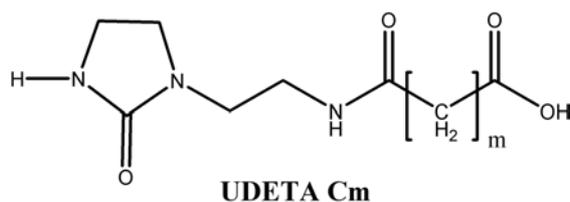


Figure 6 : schéma général des molécules ciblées UDETA-C<sub>m</sub> avec m la longueur de la chaîne carbonée de l'espaceur

Ces dérivés d'UDETA sont obtenus par des réactions de condensation d'UDETA sur des dérivés de diacides carboxyliques (acides, chlorures d'acyles, anhydrides ou esters). Dans la suite du chapitre, ces molécules seront désignées « UDETA-C<sub>m</sub> », m représentant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée de l'espaceur (Figure 6). Les voies de synthèse détaillées de tous les composés suivants sont décrites dans la partie expérimentale de ce chapitre 2.

#### i) Synthèse d'UDETA-C<sub>4</sub>

Nous avons tenté de synthétiser la molécule UDETA-C<sub>4</sub>, représentée sur la figure 7, par condensation d'UDETA sur l'acide succinique en fondu à 160°C.

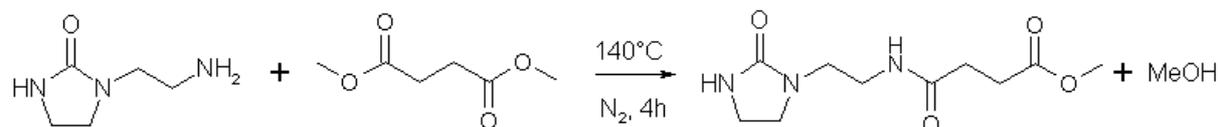


Figure 7 : tentative de synthèse de la molécule UDETA-C<sub>4</sub> par greffage sur un diester

Toutefois, la température de fusion élevée de l'acide succinique (184°C) empêche l'obtention d'un milieu réactionnel homogène. Nous avons donc utilisé un dérivé de celui-ci, le diméthyl succinate (DMS), qui a une température de fusion de 19°C et nous permet de travailler à plus basse température, ce qui limite les éventuelles réactions d'oxydation des réactifs de départ et des produits. Afin d'éviter que la molécule d'UDETA n'attaque le DMS sur ses deux fonctions esters, nous avons utilisé 10 équivalents de DMS par rapport à UDETA. Nous avons effectué la réaction à 140°C et en appliquant un flux continu d'azote pour évacuer le méthanol qui se forme durant la condensation et ainsi éviter la réaction inverse. Après 4 heures de réaction, l'excès de DMS peut être facilement recyclé par distillation sous vide statique. Le produit qui nous intéresse est dans le résidu de distillation que l'on purifie par lavages successifs au pentane. L'analyse RMN nous révèle malheureusement la présence d'une réaction parasite qui consiste en la reformation d'un cycle imide stable par condensation intramoléculaire. On observe la même réaction parasite lorsque l'on tente de synthétiser UDETA-C<sub>4</sub> par ouverture de l'anhydride succinique.

## ii) Synthèse d'UDETA-C5

Pour la molécule comportant 5 atomes dans sa chaîne carbonée, la synthèse est effectuée par ouverture de cycle en additionnant la molécule d'UDETA nucléophile sur l'anhydride glutarique<sup>16</sup> (Figure 8).

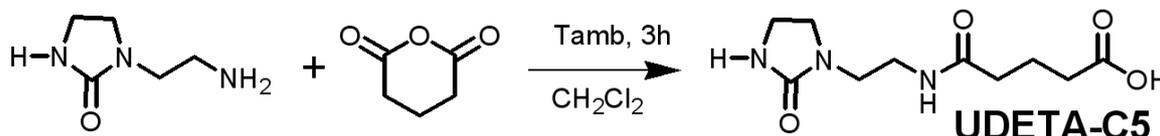


Figure 8 : schéma général de synthèse de la molécule UDETA-C<sub>5</sub> par ouverture d'anhydride (anhydride glutarique)

La molécule UDETA est solubilisée dans le dichlorométhane à température ambiante et le ballon contenant le mélange est plongé dans un bain de glace. L'anhydride est solubilisé séparément dans le même solvant et est ajouté dans le premier mélange maintenu à 0°C afin d'éviter une exothermie trop importante. Le mélange est agité à froid durant 20 minutes, puis est ramené à température ambiante et agité durant 2h30 supplémentaires. La molécule UDETA-C<sub>5</sub> cristallise au cours de la réaction et il est récupéré facilement par filtration. Il est purifié après recristallisation à froid ou par lavage au dichlorométhane pour retirer UDETA et l'anhydride qui n'a pas réagi. UDETA-C<sub>5</sub> se présente sous la forme d'une poudre blanche assez fine. La pureté évaluée est de voisine de 100% par RMN (Figure 9).

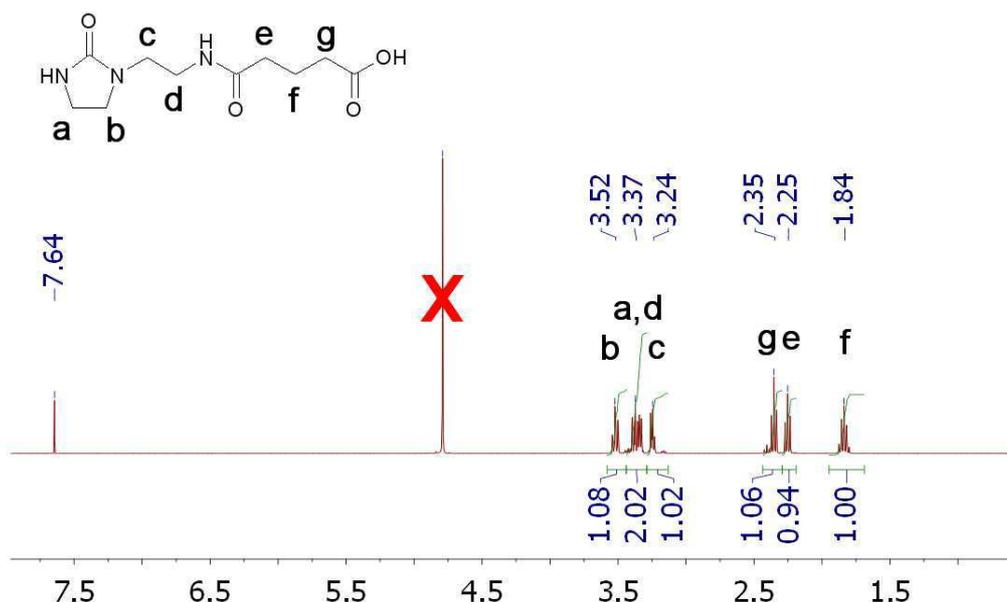


Figure 9 : spectre RMN du composé UDETA-C<sub>5</sub> dans l'eau deutérée D<sub>2</sub>O (Pic référence à 4,79 ppm) enregistré à l'aide d'un appareil Brücker 400 MHz

Les spectres RMN comparatifs d'UDETA et UDETA-C5 purifié nous confirment le succès du greffage. Les nouveaux signaux apparus correspondent aux protons des méthylènes de la chaîne carbonée centrale ainsi qu'à ceux des méthylènes proches de la fonction acide et de la fonction amide du produit réactionnel. Les intégrations des signaux sont en parfaite adéquation avec le nombre de protons portés par chaque atome comme on peut le voir ci-dessus.

Pour les chaînes carbonées plus longues ( $m = 6$  et  $m = 10$ ), les anhydrides nécessaires ne sont pas stables et la même approche n'est donc pas applicable. Les molécules UDETA-C<sub>6</sub> et UDETA-C<sub>10</sub> ont par conséquent été synthétisés selon des méthodes différentes.

### iii) Synthèse d'UDETA-C6

La réaction de condensation en masse d'UDETA et d'un diester méthylique semble être la plus simple à mettre en place. Le déroulement de la réaction est identique à celui décrit pour la synthèse d'UDETA-C4 en remplaçant le diméthylsuccinate par du diméthyladipate, et un protocole de synthèse est fourni en partie expérimentale. En fin de réaction, la RMN révèle la présence de plusieurs espèces. Il s'agit (figure 10), de l'espèce monogreffée souhaitée, de l'espèce digreffée, et du diméthyle adipate non réagi.

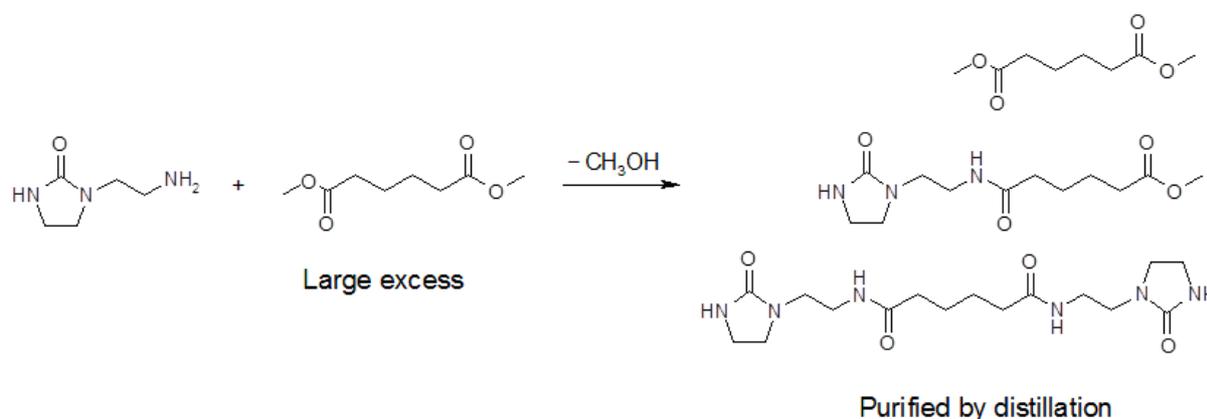


Figure 10 : schéma général de synthèse de la molécule UDETA-C<sub>6</sub> par greffage sur le diméthyl adipate, accompagné de dégagement de méthanol. En haut: résidu de diméthyl adipate non réagi. En bas, coproduit obtenu au cours de cette synthèse par greffage de deux molécules UDETA sur le même ester

La quantité des trois espèces peut être exprimée en fonction de  $x$ , qui correspond au nombre d'équivalents de molécules d'UDETA par fonction ester. Afin d'obtenir majoritairement le composé monogreffé, un grand excès de diester ( $x = 0.1$ ) est nécessaire. L'ester méthylique a été ici préféré au diacide correspondant en raison de sa plus basse température d'ébullition, facilitant ainsi l'élimination de la molécule non greffée par distillation. Après purification, le mélange monogreffé/digreffé peut alors être obtenu dans un rapport d'au moins 18/1.

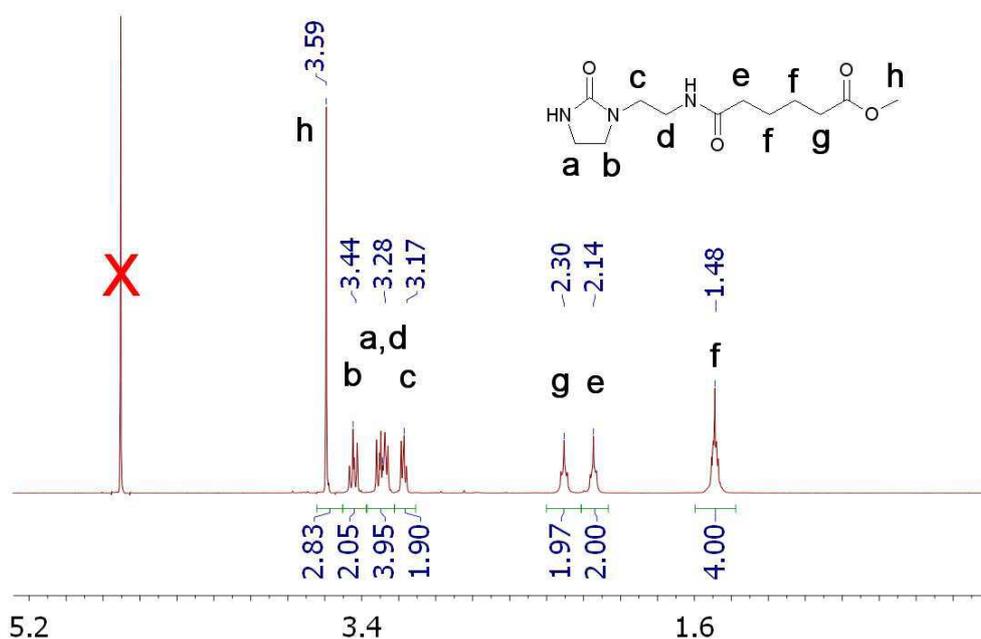


Figure 11 : spectre RMN du composé UDETA-C<sub>6</sub> dans l'eau deutérée D<sub>2</sub>O (Pic référence à 4,79 ppm) enregistré à l'aide d'un appareil Brücker 400 MHz

En intégrant les pics correspondants aux protons portés par les méthylènes situés à proximité des fonctions amides et esters, il est possible d'estimer de façon très précise la proportion d'UDETA-C<sub>6</sub> dans le mélange. En effet, dans la molécule d'UDETA-C<sub>6</sub>, le rapport des protons a et b (figure 11) est de 2/2 tandis qu'il est de 4/0 dans la molécule digreffée. L'intégration de ces deux pics nous donne un rapport de 2,02/2 pour la synthèse décrite en partie expérimentale. On a donc environ 1% de molécule digreffée dans le produit final.

Le Diméthyladipate récupéré par distillation a été caractérisé et s'est révélé pur à 100% par RMN. L'excès récupéré a donc été réutilisé pour une nouvelle synthèse. Environ 90% de l'excès de diméthyladipate utilisé a été recyclé, ce qui rend la synthèse possible à l'échelle industrielle sans pertes incontrôlées de réactifs.

La synthèse à partir d'acide adipique est également possible mais la purification par distillation est très laborieuse. Quant à la purification par lavage, elle nécessite une très grande quantité de cyclohexane pour solubiliser l'acide adipique en excès ce qui pose un problème si l'on souhaite ultérieurement réaliser un scale-up.

#### iv) Synthèse d'UDETA-C10

La synthèse d'UDETA-C10 est identique à celle d'UDETA-C<sub>6</sub> en remplaçant le diméthyl adipate par du diméthyl sébacate (Figure 12). La méthode de purification est également identique.

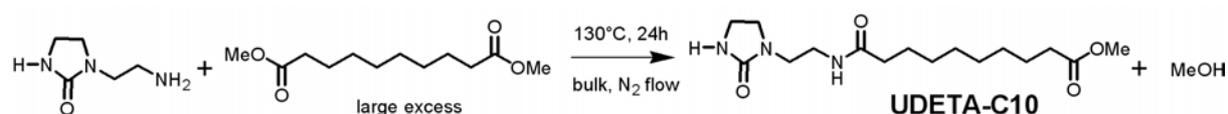


Figure 12 : schéma général de synthèse du groupement UDETA-C<sub>10</sub> par greffage sur le diméthyl sébacate, accompagné de dégagement de méthanol

Ayant abandonné UDETA-C4 qui n'est visiblement pas stable, nous avons désormais à notre disposition trois molécules: UDETA-C5, UDETA-C6 et UDETA-C10. Leur synthèse est maîtrisée à l'échelle de la centaine de grammes. Ils diffèrent par la longueur de la chaîne carbonée de l'espaceur et il s'agit désormais d'évaluer leurs propriétés thermiques et évaluer l'impact de la longueur de la chaîne sur les propriétés thermiques.

#### v) Propriétés thermiques des stickers

Les molécules qui précèdent, UDETA-C5, UDETA-C6 et UDETA-C10 sont réactives et de plus, elles ne portent pas toutes le même groupe réactif. Dans le présent paragraphe, nous cherchons à comparer leurs propriétés en tant que sticker, c'est à dire une fois que le groupement réactif a été converti en amide. Les stickers UDETA-C5, UDETA-C6 et UDETA-C10 sont ici portés par un squelette hydrocarboné amorphe identique à celui de la figure 5. Nous verrons plus loin de quelle façon s'effectue ce type de greffage.

L'outil que nous utilisons ici est la DSC (Differential Scanning Calorimetry) qui permet de déterminer les températures de fusion et de cristallisation des stickers ainsi que les enthalpies de fusion et cristallisation correspondantes. Les conditions de mesures sont détaillées dans la partie expérimentale. Les valeurs prises en considération sont les mesures réalisées au refroidissement et au second échauffement. Les thermogrammes figurent ci-dessous (figure 13). Le mode opératoire des mesures est décrit en partie expérimentale.

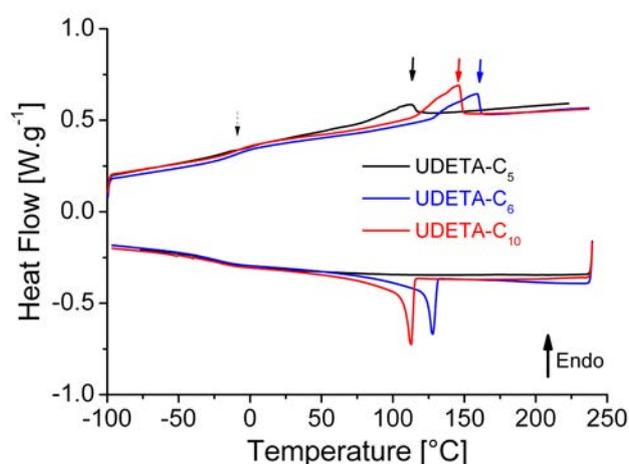


Figure 13 : thermogrammes DSC représentatifs des stickers UDETA-C5, UDETA-C6 et UDETA-C10 greffés sur un squelette amorphe. Mesures réalisées au second échauffement et au refroidissement à 10°C/min

La première chose que l'on peut noter est l'absence de signal de cristallisation au refroidissement pour le sticker UDETA-C5. La vitesse de cristallisation de ce sticker est donc très faible. L'enthalpie de fusion mesurée pour ce sticker est en outre beaucoup plus faible que ses équivalents en C6 et en C10. Ceci est lié à la parité des liaisons. Comme dans les polyamides classiques, la cristallisation est favorisée lorsque le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes est pair. En effet, lorsqu'il y a un nombre pair d'atome de carbones, les fonctions amides sont dans une disposition idéale pour former des liaisons H coopératives. A l'inverse, pour un nombre impair d'atomes de carbone, la disposition des fonctions donneuses et acceptuses de liaisons hydrogènes est moins favorable. La figure 14 illustre schématiquement cet état de fait.

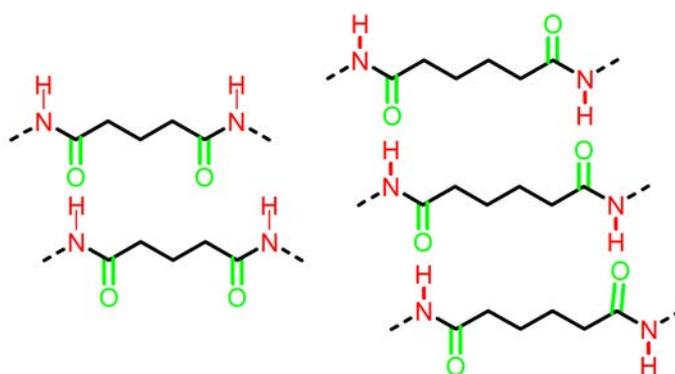


Figure 14 : Influence de la parité du nombre d'atome de carbone sur l'établissement de liaisons hydrogène coopératives dans les polyamides.

Pour une cristallisation idéale, le sticker doit donc présenter un nombre pair d'atomes de carbone. La température de fusion la plus élevée est observée pour l'espaceur comprenant six atomes de carbone. Une  $T_f$  de  $160^\circ\text{C}$  est alors atteinte tandis qu'elle est de  $158^\circ\text{C}$  pour l'espaceur en C10. Toutefois, l'enthalpie de fusion d'UDETA-C10 est légèrement supérieure.

Globalement, la tendance selon laquelle les propriétés thermiques sont améliorées lorsque l'on ajoute un espaceur alkyle relié par des ponts amide se confirme. Pour ce qui est de la fonction terminale réactive, les voies de synthèse décrites ci-dessus fournissent deux options: la fonction ester pour les espaceurs en C6 et C10 et la fonction acide pour l'espaceur en C5. Afin de diversifier la palette de stickers et augmenter le potentiel de greffage de ces derniers sur une grande variété de chaînes, nous avons exploré la chimie d'UDETA et élaboré d'autres synthons.

### 3) La fonction réactive modulable

La fonction réactive permet le greffage du sticker sur les substrats en vue de moduler les propriétés. Il est nécessaire de travailler sur le design des stickers pour permettre une plus grande variété de fonctions terminales. Plusieurs voies de synthèse ont été mises en œuvre pour diversifier les stickers.

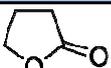
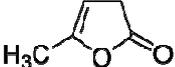
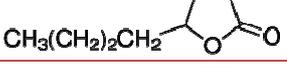
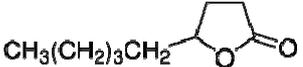
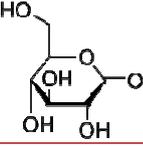
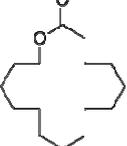
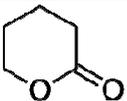
## i) Condensation d'UDETA sur les esters

Les réactions d'aminolyse d'ester, déjà mentionnées dans la partie précédente, ont l'avantage de pouvoir se faire sur des chaînes de tailles variables. La seule limitation est la température d'ébullition du diester qui doit être suffisamment basse pour que l'excès utilisé au cours de la réaction puisse être facilement retiré par distillation.

## ii) Ouverture de lactones

L'ouverture de lactones par l'amine primaire d'UDETA est une réaction rapide et quantitative pour l'obtention de stickers terminés par des fonctions alcool. Elle se fait sans utilisation d'excès de réactifs et peut être catalysée par des acides de Lewis. On génère alors un groupement associatif terminé par un groupement nucléophile qui peut attaquer des espèces électrophiles en bout d'oligomères.

Tableau 3 : Quelques lactones réactives vis-à-vis des groupements nucléophiles, une grande variété de chaînes carbonées fonctionnelles du sticker est possible.

Nom	Formule	M (g/mol)	T fusion (°C)	Prix (€/kg)
4-Hydroxybutanoic acid lactone		86,09	-45	40
$\alpha$ -Angelica lactone		98,1	13-17	510
$\gamma$ -Octanoic lactone		142,2	/	90
$\gamma$ -Nonanoic lactone		156,22	/	74
D-(+)-Gluconic acid $\delta$ -lactone		178,14	160	116
$\omega$ -Pentadecalactone		240,38	34-38	156
$\delta$ -Valerolactone		100,12	-13	2000

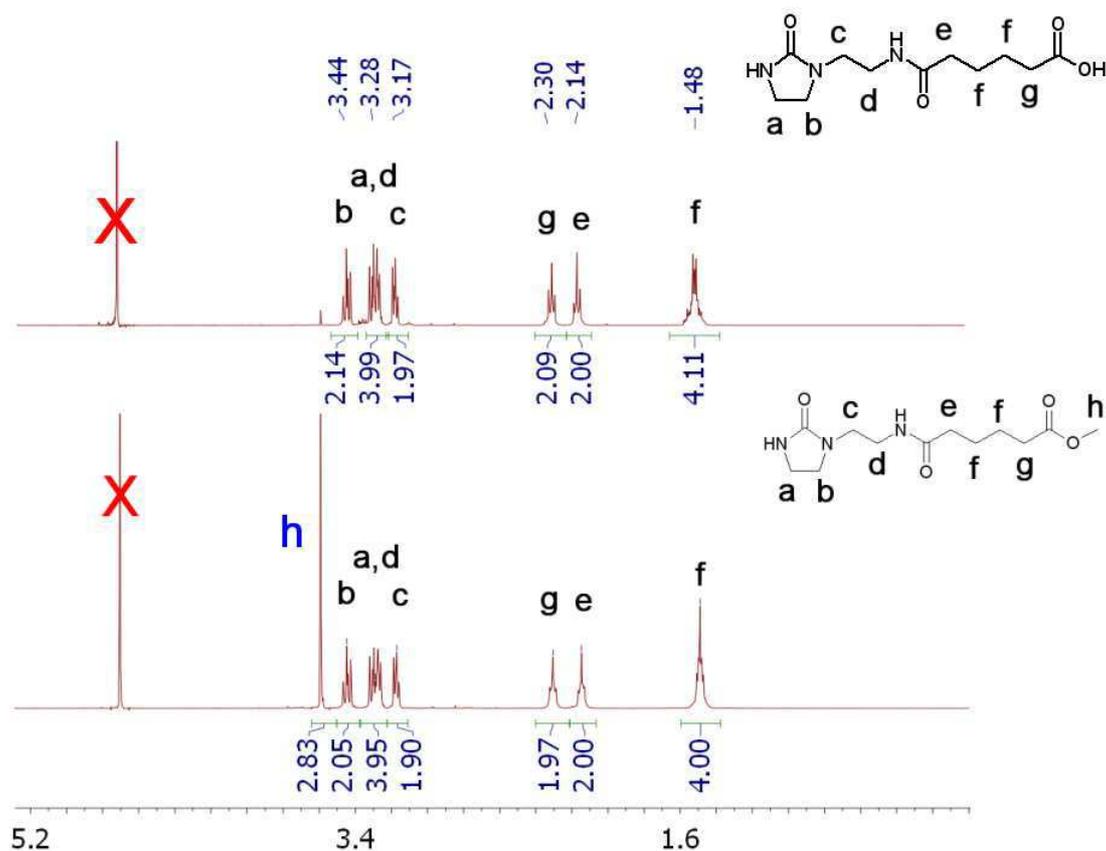
Cette réaction a été effectuée sur la caprolactone pour obtenir une chaîne alkyle à six atomes de carbone<sup>17</sup>, mais elle est applicable à tout un ensemble de lactones disponibles commercialement (tableau 3) et donnera lieu à des espèces comportant un nombre d'atomes de carbone contrôlable.

L'analyse RMN du produit révèle la présence des groupements alkyles de la chaîne carbonée ainsi que des protons situés à proximité de la fonction alcool. Les résultats RMN sont consultables dans la partie expérimentale.

Nous avons souhaité réaliser la même réaction sur le caprolactame pour obtenir un groupement associatif porteur d'une fonction amine terminale. Le problème est que celle-ci polymérise au cours de la réaction. Le mélange réactionnel final est complexe et impossible à purifier.

### iii) Hydrolyse des esters

Les molécules UDETA-C6 et UDETA-C10 portent des fonctions ester terminales qui peuvent aisément être transformées en fonctions acides plus réactives. Pour cela, le composé initial est mis en solution dans l'eau en présence d'un acide ou d'une base de Lewis pour catalyser la réaction. L'ensemble est mis à reflux durant 24 heures, puis séché d'abord à l'évaporateur rotatif, puis sous cloche à vide. Il est également possible de retirer l'eau par lyophilisation, ceci permettant d'obtenir des produits très secs. La superposition des spectres RMN enregistrés avant et après hydrolyse est présentée sur la figure 15.



La RMN confirme la disparition totale du signal caractéristique des protons portés par le méthyle  $-CH_3$  de la fonction ester à 3,55 ppm confirmant l'hydrolyse totale de celle-ci. Toutefois, cette voie de synthèse nécessite 2 étapes : la synthèse d'UDETA-C6 par condensation, puis l'hydrolyse de la fonction ester. Une réaction en une seule étape serait préférable, et nous avons donc condensé l'UDETA directement sur l'acide adipique. Le mélange réactionnel final, riche en acide adipique en excès, a été mélangé à l'eau distillée. La solubilité de l'acide adipique dans l'eau à température ambiante étant d'environ 2,5g/100ml, nous avons solubilisé essentiellement l'UDETA-C6 terminé acide. Le mélange obtenu est filtré et la solution aqueuse est lyophilisée. Le composé recherché est mélangé à une très faible quantité d'acide adipique qui est extraite par lavage au cyclohexane. UDETA-C6 terminé par une fonction acide carboxylique est obtenu avec une bonne pureté, de l'ordre de 96%, d'après l'analyse RMN. Cette méthode est également applicable à l'obtention de groupements associatifs porteurs d'un cycle aromatique en lieu et place de la chaîne alkyle en utilisant par exemple le diméthyle téréphtalate.

La figure 16 résume la grande variété d'espaceurs et de fonctions réactives qui peuvent être contenus dans le sticker et ouvre le champ à une grande variété de méthodes de greffage des stickers sur les oligomères.

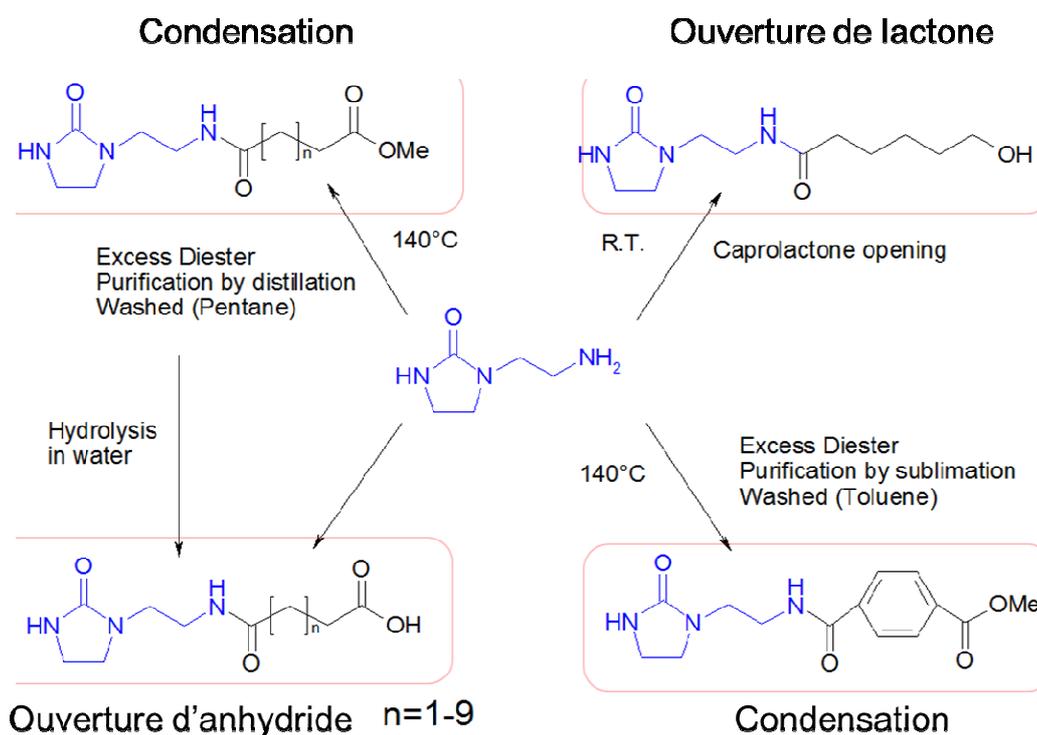


Figure 16 : Molécules réactives dérivées d'UDETA accessibles par des réactions simples et quantitatives

Maintenant que nous avons à notre disposition une boîte à outil plus étendue en termes de groupements associatifs ou précurseurs capables de les engendrer, intéressons-nous aux oligomères et à leur design. Nous savons d'ores et déjà qu'une simple chaîne alkyle n'est pas envisageable car elle génère des matériaux trop cristallins et fragiles. Les monomères choisis doivent donc au contraire apporter de la flexibilité à notre système, afin de générer des structures triblocs Dur-Mou-Dur dans laquelle les stickers jouent le rôle de la partie dure. Un grand nombre de monomères ont été testés et les produits obtenus évalués qualitativement.

## II) Synthèse des oligomères

Dans un premier temps, nous décrirons des oligoamides triblocs Dur-Mou-Dur. La chaîne centrale apolaire est flexible et non cristallisable. Les stickers peuvent quant à eux cristalliser et confèrent au matériau des propriétés mécaniques que nous étudierons. Un effort a été apporté aux techniques de synthèse afin de permettre, le cas échéant, un développement industriel. Les synthèses sont donc effectuées par polycondensation en une seule étape à partir des molécules UDETA-C<sub>n</sub> précédemment décrites et des monomères formant la chaîne centrale.

### 1) La polycondensation : conditions opératoires et paramètres clés

La technique de choix pour la synthèse de polyamides est la polycondensation. Il s'agit d'une réaction souvent simple à mettre en œuvre et qui peut se faire en solvant ou en masse. Parmi les paramètres à prendre en compte pour que la réaction soit quantitative, on trouve la température, la présence éventuelle d'un catalyseur, le flux de gaz inerte la durée de réaction et la réactivité des monomères ou encore la stœchiométrie<sup>26</sup>. Le terme polycondensation englobe des réactions aussi diverses que l'estérification, l'amidation, la formation d'uréthanes ou encore la substitution aromatique, cette liste étant non exhaustive. Les polycondensations impliquent souvent deux groupements fonctionnels complémentaires qui réagissent pour en former un nouveau, et cette réaction s'accompagne de la libération d'une petite molécule organique. Ainsi, les acides réagissent avec les alcools pour former des esters en libérant de l'eau. Le mécanisme réactionnel des réactions de polycondensation diffère totalement de celui de la polymérisation radicalaire. Le premier est une polymérisation par étapes<sup>18</sup> tandis que le second suit les préceptes de la polymérisation en chaîne. La différence majeure entre ces techniques réside dans le nombre d'espèces actives. En polymérisation par étapes, toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont susceptibles d'amorcer ou de propager une chaîne.

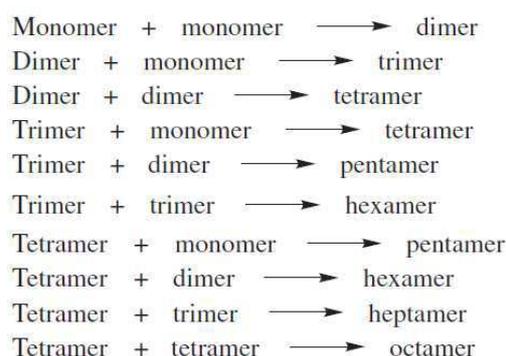


Figure 17 : schéma général du déroulement par étapes d'une réaction de polycondensation<sup>19</sup>

Comme son nom l'indique, la réaction a lieu étape par étape : dans un premier temps, les monomères réagissent entre eux pour former des dimères. Puis un dimère peut réagir avec un autre dimère ou avec un monomère pour former un tétramère ou un trimère et ainsi de suite<sup>19</sup> suivant le schéma de la figure 17. Les monomères sont donc assez rapidement consommés en début de réaction.

En polymérisation en chaîne, seule la chaîne en croissance est active et peut opérer l'étape de propagation de la chaîne. Les monomères sont consommés au fur et à mesure par les chaînes dont la croissance a débuté grâce aux amorceurs. Des monomères sont présents du début à la fin de la polymérisation.

Les deux grandes méthodes d'obtention de polymères présentent de ce fait des profils d'évolution de la masse molaire en fonction du taux de conversion très différents. La croissance des chaînes est relativement lente en début et milieu de réaction pour les polymérisations par étapes, mais accélèrent fortement en fin de réaction. Les chaînes de forte masse molaire ne sont obtenues qu'en toute fin de réaction lorsque les n-mères s'associent pour doubler ou tripler les masses molaires<sup>20</sup>. Il faut aller au-delà de 98% de conversion pour voir de très longues chaînes polymères (figure 18). Pour la polymérisation en chaîne, cette évolution est rapide et linéaire tout au long de la réaction lorsque celle-ci est contrôlée (cf. chapitre 6).

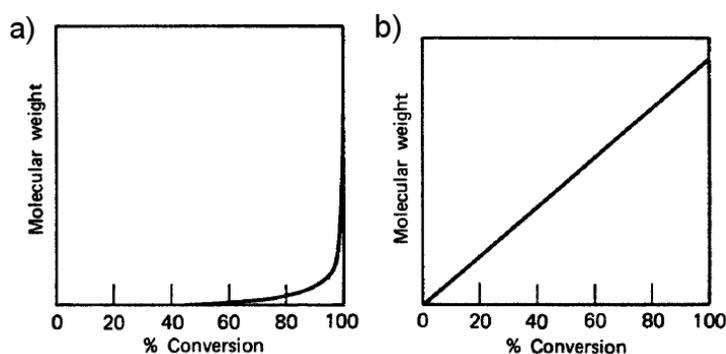


Figure 18 : réaction par étapes vs réaction en chaîne « contrôlée », évolution de la masse molaire en fonction du taux de conversion a) réactions par étapes (dont la polycondensation) et b) réactions en chaîne « contrôlées »

Parmi les polycondensations, il existe deux types de voies de synthèse qui diffèrent par le type de monomère impliqué : les monomères peuvent être de type A-A + B-B, c'est-à-dire que deux monomères différents porteurs de fonctions réactives complémentaires sont utilisés (acide + alcool par exemple), ou bien de type A-B, c'est-à-dire que le même monomère porte les deux fonctions réactives<sup>19</sup> (figure 19). Lorsque les monomères sont polyfonctionnels (>2), de la réticulation ou du branchement peuvent avoir lieu.

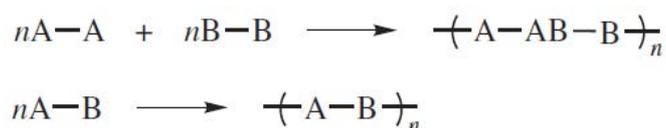


Figure 19 : polycondensation faisant intervenir deux monomères homofonctionnels (en haut) ou un monomère hétérodifonctionnel (en bas)

Ces deux voies ont des caractéristiques similaires. Plusieurs catalyseurs de réactions de polycondensation sont décrits dans la littérature. Si un simple acide de Lewis (acide sulfurique ou acide paratoluènesulfonique) suffit généralement à activer l'une des espèces réactives, la catalyse basique est également beaucoup utilisée. Enfin on trouve également de nombreux catalyseurs comportant des métaux de transition comme le Titane (Ti(OBu)<sub>4</sub>) ou encore le Zinc. Même en l'absence de catalyseur, si un acide carboxylique est impliqué dans la réaction, il peut adopter la double fonction de monomère et catalyseur. On parle alors de système autocatalysé<sup>21</sup>.

De très nombreuses polymérisations par étapes sont des réactions en équilibre. Il est important de savoir à quel point cet équilibre affecte le taux de conversion et l'évolution de la masse molaire des polymères. En effet, beaucoup de réactions de polymérisation par étape sont réversibles, c'est-à-dire que la polymérisation, qui consiste en la formation et l'allongement de chaînes, s'accompagne de dépolymérisation, soit une diminution de la taille des chaînes par retour à l'état monomère. Prenons l'exemple d'une réaction de polycondensation entre un acide et un alcool (figure 20). La croissance de chaînes se fait par réaction entre les fonctions alcools et acides pour former des fonctions ester et de l'eau. Mais l'eau formée peut hydrolyser les esters pour reformer les fonctions acides et alcools. Cette réaction est équilibrée et son avancement est régi par la constante d'équilibre. Si la réaction est faite dans un système fermé, à savoir un système dans lequel aucune espèce formée n'est éliminée au cours de la réaction, l'équilibre empêche d'atteindre des taux de conversion élevés et gêne l'obtention de chaînes de très forte masse molaire<sup>22</sup>. En effet, aucune mesure n'est prise pour pousser la réaction dans le sens de la polymérisation. Et même lorsque les constantes d'équilibre sont élevées, comme dans la réaction d'amidation, les mêmes limitations de masse molaire sont observées. La conclusion logique de ces observations est que dans la majorité des cas, les polymérisations par étape doivent être réalisées dans des systèmes ouverts où la réaction est orientée vers la polymérisation. Cela implique qu'au moins l'un des produits réactionnels, le polymère ou la petite molécule organique, doit être isolé au fur et à mesure pour déplacer l'équilibre vers la formation de masses molaires élevées. Les petites molécules

organiques comme l'eau sont généralement faciles à retirer du milieu réactionnel en combinant température élevée et flux de gaz inerte ou pression réduite<sup>26</sup>.

Tableau 4 : influence de la concentration en eau sur le degré de polymérisation au cours d'une réaction de polycondensation<sup>26</sup>.

$K$	$\bar{X}_n$	$[\text{H}_2\text{O}]^a$ (mol L <sup>-1</sup> )
0.1	1.32 <sup>b</sup>	1.18 <sup>b</sup>
	20	$1.32 \times 10^{-3}$
	50	$2.04 \times 10^{-4}$
	100	$5.05 \times 10^{-5}$
	200	$1.26 \times 10^{-5}$
1	500	$2.00 \times 10^{-6}$
	2 <sup>b</sup>	2.50 <sup>b</sup>
	20	$1.32 \times 10^{-2}$
	50	$2.04 \times 10^{-3}$
	100	$5.05 \times 10^{-4}$
16	200	$1.26 \times 10^{-4}$
	500	$2.01 \times 10^{-5}$
	5 <sup>b</sup>	4.00 <sup>b</sup>
	20	0.211
	50	$3.27 \times 10^{-2}$
81	100	$8.10 \times 10^{-3}$
	200	$2.01 \times 10^{-3}$
	500	$3.21 \times 10^{-4}$
	10 <sup>b</sup>	4.50 <sup>b</sup>
	20	1.07
361	50	0.166
	100	$4.09 \times 10^{-2}$
	200	$1.02 \times 10^{-2}$
	500	$1.63 \times 10^{-3}$
	20 <sup>b</sup>	4.75 <sup>b</sup>
	50	0.735
	100	0.183
	200	$4.54 \times 10^{-2}$
	500	$7.25 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup>  $[\text{H}_2\text{O}]$  values are for  $[\text{M}]_0 = 5$ .

<sup>b</sup> These values are for a closed reaction system at equilibrium.

Le tableau 4 illustre l'influence de la concentration en eau sur la masse molaire des polyesters et démontre de ce fait l'importance de retirer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Un autre paramètre pouvant influencer les réactions de polycondensation et les masses molaires est la présence d'un solvant. Ce dernier peut être un bon ou un mauvais solvant pour les chaînes polymères. Si la réaction est par exemple effectuée dans un solvant beaucoup plus polaire que la chaîne en croissance, celle-ci peut précipiter au cours de sa croissance et sédimenter en fond de réacteur, ce qui stoppera sa croissance. La réactivité de certains groupements fonctionnels peut également être réduite en raison d'interactions favorables qu'ils auront avec le solvant ou améliorée. Ainsi, la polymérisation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine est grandement favorisée dans certains solvants à base de cétones<sup>23</sup>.

Mais de manière générale, travailler en masse permet d'avoir de fortes concentrations en monomères et de chaînes en croissance ce qui favorise l'avancement de la réaction et, parallèlement, favorise la polymérisation linéaire par rapport aux réactions de cyclisation qui

peuvent avoir lieu. La cyclisation est une réaction unimoléculaire, autrement dit intramoléculaire, qui consiste en la condensation de deux fragments de chaînes d'une même macromolécule. Cette dernière est plus favorisée dans les milieux dilués. Dans certains systèmes comme la polyestérification ou la polyamidation, le taux d'espèces cycliques<sup>24</sup> en fin de réaction peut atteindre 1 à 3%. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, la plupart des cycles ne se forment pas par condensation de bouts de chaînes mais par réaction de « backbiting » au cours de laquelle un groupement nucléophile porté par la chaîne attaque une fonction électrophile sur la même chaîne. Ainsi, une fonction alcool en bout d'une chaîne polyester peut attaquer par transestérification une fonction ester formée par polyestérification<sup>25</sup>.

Il existe plusieurs façons de contrôler la masse molaire des polymérisations et choisir la masse molaire finale des macromolécules que l'on souhaite obtenir. Le premier paramètre à maîtriser est le temps de réaction : généralement, un suivi cinétique permet de connaître la masse molaire dans le milieu réactionnel à tout instant et en stoppant la réaction à un temps donné, on peut contrôler la taille des chaînes. Pour stopper la réaction, on peut arrêter le chauffage et refroidir le mélange réactionnel mais les bouts de chaînes resteront activés et dès que le polymère sera à nouveau chauffé, la réaction redémarrera. En outre, même à température ambiante, le polymère ne sera pas stable sur la durée. On peut également rajouter un « quencher » dans le mélange réactionnel, qui est une molécule qui se placera aux deux bouts des chaînes en croissance et les rendra non réactifs. Deux types de quenchers sont envisageables. L'un des deux monomères peut être utilisé en léger excès par rapport à l'autre. Lorsque les monomères en défaut seront entièrement consommés, les chaînes se termineront par le monomère en excès et ne pourront plus réagir.



Figure 20 : schéma réactionnel lors de polycondensation entre des diamines et des diacides

La dernière étape de la synthèse d'un polyamide lorsqu'on utilise un excès de diamine est illustré sur la figure 20.

Le contrôle de la stœchiométrie des monomères permettra alors de contrôler la taille des chaînes<sup>26</sup>. La figure 21 représente ce cas de figure dans le cas de la polymérisation de monomères A-A et B-B en faisant varier l'excès de molécules B-B.

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1-r)} \quad \text{avec } r \text{ le rapport de A-A et B-B}$$

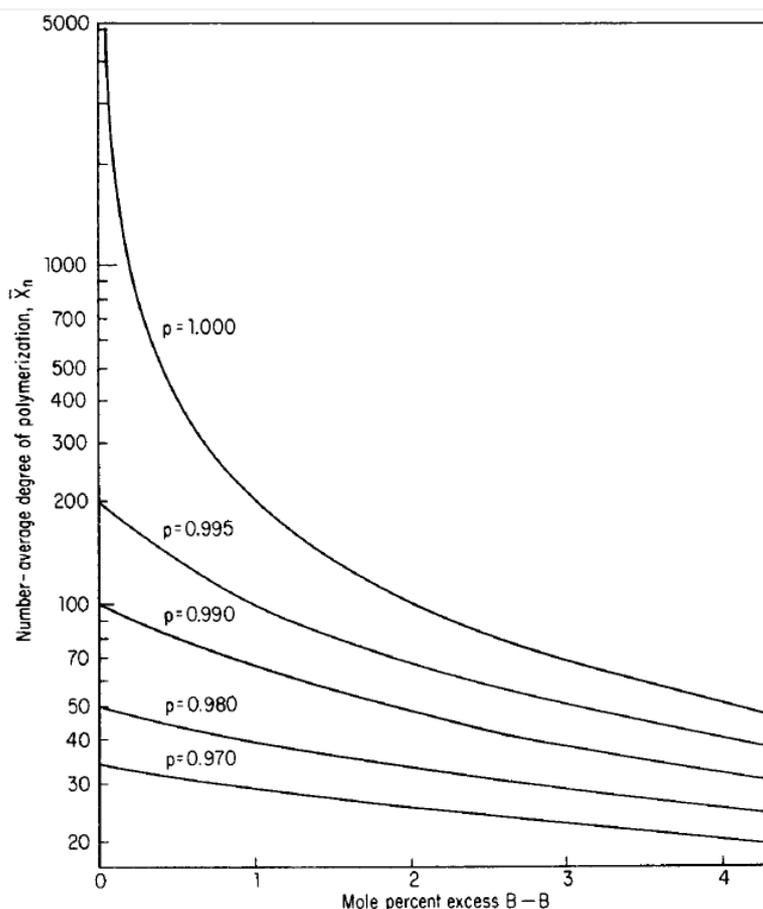


Figure 21 : montre l'évolution du  $\bar{X}_n$  par rapport au rapport stœchiométrique pour plusieurs valeurs de conversion  $p$  conformément à l'équation ci-dessus. Le déséquilibre stœchiométrique est exprimé par l'excès du réactif B--B par rapport au réactif A--A. Les différentes courbes montrent comment  $r$  et  $p$  doivent être contrôlés de manière à obtenir un degré de polymérisation précis.

Cette figure nous montre également à quel point la taille des chaînes dépend du rapport stœchiométrique entre espèces en présence. En effet, un simple excès de 1% de molécules B-B par rapport à A-A fait chuter le  $\bar{X}_n$  de 5000 à 250 pour un taux de conversion de 1, ce qui est remarquablement élevé.

Une seconde méthode consiste à utiliser des molécules monofonctionnelles A ou B, appelées stoppeurs. Celles-ci vont générer des bouts de chaînes non réactifs dans le matériau et stopper la croissance des polymères. Encore une fois, le contrôle du rapport monomères/stoppeur permettra de maîtriser les masses molaires finales. L'acide acétique ou l'acide laurique sont souvent utilisés pour contrôler la taille de chaînes polyamides. L'acide benzoïque est également utilisé pour synthétiser des polyamides terminés des deux côtés par des groupements aromatiques. Parfois, des impuretés peuvent involontairement et de façon incontrôlée agir comme stoppeurs et conduire à des valeurs de masses molaires inférieures aux masses visées.

Pour les systèmes de type A-A + B-B, la stœchiométrie en monomères et éventuels stoppeurs est extrêmement importante pour le contrôle des masses molaires. Pour les systèmes de type A-B à l'inverse, la stœchiométrie en fonction réactives est toujours respectée puisque chaque monomère présente les deux fonctions dans un rapport 1/1 mais le taux de stoppeur demeure capital.

Afin de quantifier la taille des chaînes et la conversion, la terminologie traditionnellement appliquée pour les polymérisations par étape est la suivante :

Le degré de polymérisation moyen en nombre,  $\bar{X}_n$ , est défini par le nombre d'unités structurales (ou motifs) par chaîne. On peut également le trouver sous les diminutifs P ou DP.  $\bar{X}_n$  correspond au nombre initial de monomères total divisé par le nombre de molécules présentes au temps t. On peut exprimer  $\bar{X}_n$  en fonction du taux de conversion p :

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]} \quad \longrightarrow \quad \bar{X}_n = \frac{1}{(1-p)}$$

Carothers 1936

Le produit de réaction est constitué d'un mélange de macromolécules de longueurs de chaînes différentes.

Pour synthétiser des polymères branchés, on mélange aux monomères bifonctionnels des molécules trifonctionnelles et monofonctionnelles en quantité souhaitée. On peut ainsi obtenir des structures ramifiées avec un taux de branchement maîtrisé. Par polycondensation, il est également possible d'introduire de la réticulation dans les matériaux en faisant réagir des composés de fonctionnalité en moyenne supérieure à 2. La stœchiométrie en espèces bifonctionnelles par rapport aux espèces multifonctionnelles permet de contrôler le taux de réticulation du matériau. Les structures de type dendrimères sont également accessibles.

Plusieurs voies de polymérisation sont possibles pour synthétiser des polyamides, mais industriellement, ils sont généralement obtenus par amidation d'un diacide par une diamine<sup>27</sup> ou par condensation d'acides aminés, ces derniers ayant toutefois tendance à conduire à de la cyclisation. Dans une proportion moindre, l'ouverture de lactames est également employée. Le polyamide le plus répandu est le Nylon 6,6 ou Poly(hexaméthylène adipamide) [IUPAC: poly(iminohexanedioyliminohexane-1,6-diyl) ou poly(iminoadipoyliminohexane-1,6-diyl)]. Il est obtenu par polymérisation de l'hexaméthylène diamine et d'acide adipique<sup>28</sup> à 210°C et une pression de vapeur de 250 psi (1,7 MPa). La synthèse de polyamides peut se faire sans catalyse acide, contrairement à celle des polyesters<sup>29</sup>, car la constante réactionnelle est suffisamment élevée. On observe souvent une perte de diamines en raison de leur volatilité et il faut compenser ces pertes pour rester à stœchiométrie. Les domaines d'application des polyamides sont extrêmement nombreux en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques : les transports (extensions d'ailes de l'automobile, les ventilateurs du moteur, réservoirs de freins et direction assistée, couvercles de soupapes, boîtiers de lampes, composants toit-

crémaillères, engrenages légers pour essuie-glaces et l'indicateur de vitesse), l'électronique, le textile, les emballages ou encore le sport.

La société DuPont a grandement contribué au développement et l'essor des polyamides et des polyesters, et plus généralement à la chimie des polymères à la suite des travaux de Carothers. Ce dernier a posé les bases de la compréhension de la synthèse de polymères et a initié des découvertes plus tardives comme le néoprène et le téflon dans les années 1930. Le Nylon 6/6, au départ majoritairement utilisé pour fabriquer des bas pour les femmes, a connu un brusque changement de destin au début de la Seconde Guerre Mondiale, et a servi à fabriquer des parachutes, des cordes, du fil à coudre et des cordons de pneus. C'est après la guerre, que ses applications se sont multipliées.

## 2) Polymères supramoléculaires à base polyamide

Les premiers essais de synthèse ont été réalisés en "one pot" en partant de la molécule d'UDETA non modifiée, d'acide sébacique et de différentes diamines afin d'examiner la résistance thermique et mécanique des produits en fonction de la composition des monomères. Cette méthode en « one pot », schématisée sur la figure 22a est basée uniquement sur des molécules commerciales. Elle aurait le bénéfice d'être directement transposable à l'échelle industrielle.

Ce travail préliminaire est rapporté dans la thèse de Mathieu Capelot<sup>15</sup>. Plusieurs diamines ont été évaluées, linéaires ou cycliques, comportant uniquement des fonctions amine primaire, et les propriétés thermiques des composés ont été mesurées par DSC. Les résultats figurent dans le tableau 5.

Les propriétés thermiques de la plupart des oligomères sont encourageantes, en particulier la température de fusion toujours nettement supérieure à celle des composés de la figure 5 (83°C). L'idée consistant à associer UDETA à un espaceur diamide semble, de ce point de vue, payante. En revanche, les propriétés mécaniques sont médiocres puisque les produits sont friables, rendant l'évaluation quantitative impossible. Ceci est une conséquence de la méthode « one pot » qui génère des espèces exemptes de diamine, non miscibles aux autres oligomères. En effet, comme le montre la figure 22, deux molécules d'UDETA peuvent se greffer de part et d'autre de la même molécule d'acide sébacique. Cette situation, symbolisée (0) sur l'histogramme de la figure 22a devient même très probable dès lors qu'on cherche à faire de petites masses car dans ce cas, on est obligé d'utiliser des quantités importantes d'UDETA. Elle entraîne une macroséparation de phase préjudiciable à de bonnes propriétés mécaniques.

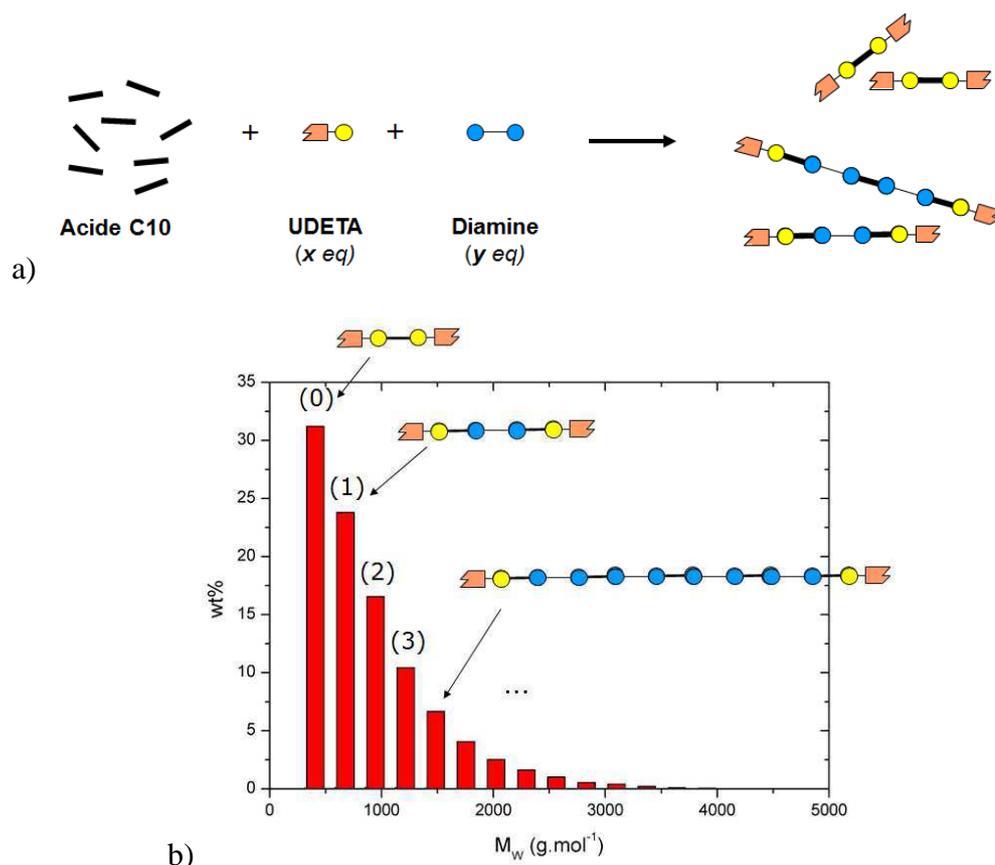


Figure 22 : a) représentation schématique de la réaction de polycondensation entre le diacide, la diamine et la molécule d'UDETA, b) Composition massique du matériau final

Tableau 5 : Bilan des propriétés thermiques des matériaux obtenus par polycondensation entre diamines et diacides référencées dans le tableau en utilisant UDETA comme groupement associatif de départ

Diacide	Diamine	Monoamine	Tg (°C)	Tf (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
Sébacique	HMDA 50%	UDETA 50%	40	178,05	105,2
Sébacique	DETA 50%	UDETA 50%	6,3	123,8	49,94
Sébacique	BMACM 50%	UDETA 50%	44	156	42,05
Sébacique	J-230 50%	UDETA 50%	-8	135°C	66,58
Sébacique	PRIAMINE 50%	UDETA 50%	3,3	173,69	44,5

NCCCCCCCCN

NCCNCN

Nc1ccc(cc1)Cc2ccc(N)cc2

NCC(C)OC(C)N

NCC(C)N

c36

La molécule UDETA-C10, mentionnée plus haut permet de contourner cette difficulté. L'idée est de l'utiliser en tant que stoppeur de chaîne<sup>30</sup> à la place d'UDETA. En effet, chaque motif UDETA dans UDETA-C10 étant déjà greffé sur une première molécule d'acide adipique, la réaction ultérieure ne peut se faire que sur une diamine. On évite ainsi de générer des oligomères exempts de diamine.

La nouvelle méthode de synthèse implique donc l'utilisation des molécules UDETA-Cn décrites plus haut. Pour commencer, nous avons choisi d'utiliser le sticker qui présente les meilleures propriétés thermiques, à savoir UDETA-C6. Une fois que la synthèse est maîtrisée, les autres stickers seront également évalués.

La structure visée de nos oligomères est représentée sur la figure 23. Nous visons une structure tribloc comportant un bloc central flexible et apolaire, incompatible avec les bouts de chaînes, et des segments terminaux rigides cristallisables et polaires, avec pour objectif d'obtenir un matériau combinant cristallisation des bouts de chaînes, microséparation de phases entre blocs incompatibles<sup>31,32</sup> et liaisons hydrogènes. D'autre part, parmi les composés du tableau 5, il avait été constaté<sup>15</sup> que le dérivé de la Priamine est celui qui présente les propriétés mécaniques les moins mauvaises. La Priamine est une diamine commerciale, dérivée d'acides gras naturels. Notre choix de monomères diamine et diacide s'est donc porté sur deux dérivés d'acides gras naturels, respectivement la Priamine 1074 et le Pripol 1009, tout deux produits par Croda. La structure chimique de ces deux monomères est illustrée sur la figure 24. Ils font partie d'un ensemble de composés dérivés d'acides gras naturels partiellement hydrogénés. Il existe plusieurs grades de Pripol et de Priamine différant par leur structure chimique, des grades comportant un taux élevé de molécules trifonctionnelles, d'autres grades constitués essentiellement de molécules difonctionnelles. Le Pripol 1009 est constitué d'un mélange d'isomères de position (les chaînes alkyles peuvent occuper des positions variables sur le cycle), et composé à 98,5% de diacides et de moins de 1% de triacides, le reste étant des résidus d'acides gras ayant servis à leur synthèse. La Priamine 1074 quant à elle présente la même composition que le Pripol 1009 à l'exception près que les groupes terminaux sont des amines et non des acides. La fonctionnalité moyenne de nos monomères est très proche de 2 ce qui donnera lieu, après polymérisation, à des chaînes essentiellement linéaires apolaires, hydrophobes et non cristallisables. Le fait qu'ils soient composés d'un mélange d'isomères de position apporte à la chaîne polymère qui les comporte de la flexibilité. Plus de détails sur la structure des monomères et leur analyse RMN figurent en partie expérimentale. La réaction sera donc une amidation du type A-A + B-B + C où C est un stoppeur de chaîne monofonctionnel. Les fragments A-A et B-B sont chimiquement identiques à l'exception de leurs fonctions réactives et sont amorphes.

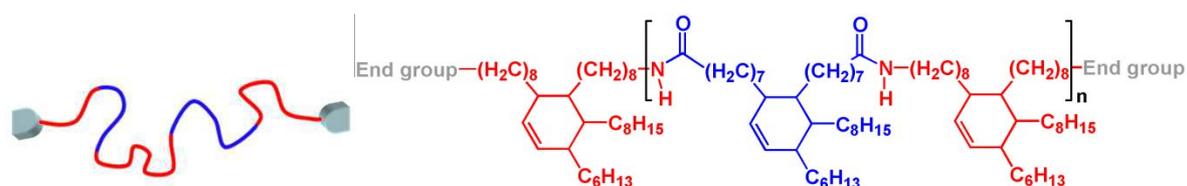


Figure 23 : composition chimique de la chaîne principale des oligomères ciblés

La procédure de synthèse et le produit réactionnel sont représentés sur la figure 24. Les composés dénommés **b2-b4** sont obtenus par la polycondensation en fondu impliquant trois composants : (1-x) équivalents de diacide (Pripol 1009), 1 équivalent de diamine (Priamine 1074), et x équivalents d'UDETA-C6. Les synthèses ont été réalisées dans un réacteur double enveloppe de 1 litre présentant trois cols et équipé d'une valve dans la partie inférieure pour récupérer le produit réactionnel. L'agitation est assurée par une tige de verre munie d'une hélice en téflon reliée à un moteur. La circulation de l'huile de chauffage est assurée par un bain thermostaté à circulation d'huile Lauda C6CS. La réaction donne lieu à la formation d'eau et de méthanol qui sont évacués du milieu réactionnel grâce à l'association de la température élevée (160°C) et du flux d'azote appliqué au sein du réacteur. La Priamine 1074, le Pripol 1009 et l'UDETA-C6 sont pesés et introduits dans le réacteur préalablement chauffé à 160°C. Un flux d'azote est rapidement appliqué pour éviter l'oxydation des réactifs et l'agitation est mise en route (300 RPM). Après fusion de tous les réactifs, le milieu est homogène et jaune avec une très faible viscosité. A ce moment précis, le mélange commence à buller, signalant le début de la réaction et la formation d'eau et de méthanol. Des prélèvements réguliers ont été réalisés pour le suivi IR. Au bout de 30 minutes de réaction, les bulles ont cessé et la réaction est stoppée après 6 heures d'agitation.

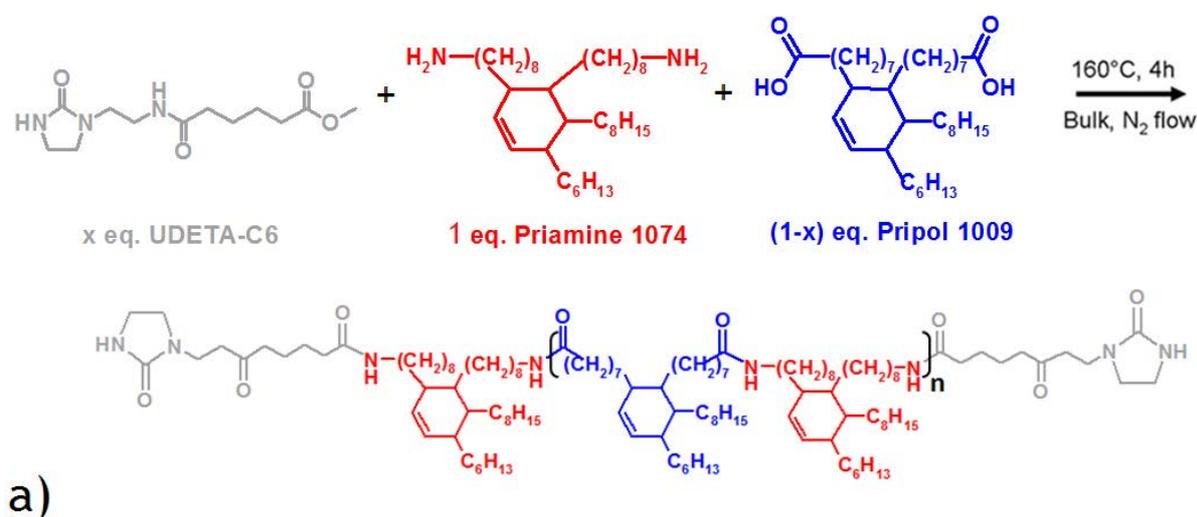


Figure 24 : schéma réactionnel de polycondensation entre Priamine 1074, Pripol 1009 et UDETA-C6 et composition souhaitée de l'oligomère

Le produit **b2** ayant à première vue des propriétés intéressantes, quatre stœchiométries différentes ont été préparées en jouant sur le ratio monomère/UDETA-C6. Le nombre moyen d'unités de répétition est de  $n = (1-x)/x$  à 100% de conversion.

Le tableau 6 récapitule les pesées réalisées pour les synthèses des composés **b2-b4**, ainsi que le nombre d'équivalents de fonctions acides et amines correspondant. La structure **b1** correspondant à un composé dépourvu de Pripol a été aussi synthétisée. Il est donc constitué de molécules de Priamine 1074 greffées des deux côtés par un sticker UDETA-C6 mais ne sera pas évoqué au cours de ce chapitre.

Tableau 6 : Stœchiométrie des synthèses ayant conduit aux monomères **b2**, **b3** et **b4**

Compound	<b>b2</b>	<b>b3</b>	<b>b4</b>
x	0.5	0.33	0.25
Priamine1074 (g)	26.4	16.4	16.7
eq. NH <sub>2</sub> (mmol)	96.2	59.8	61.1
Pripol 1009 (g)	13.7	11.4	13.0
eq. COOH (mmol)	48.2	39.9	45.7
UDETA-C6 (g)	13.1	5.4	4.15
eq. COMe (mmol)	48.1	19.9	15.3

Les composés **b2**, **b3** et **b4** ( $x = 0,5$ ;  $x = 0,33$  et  $x = 0,25$  respectivement) sont des mélanges d'oligomères de tailles différentes et ont des distributions de masses molaires relativement larges. En fin de réaction, le matériau final se présente sous la forme d'un liquide jaune translucide de consistance huileuse. Il est recueilli par ouverture de la valve inférieure du réacteur comme le montre la photographie présentée en figure 25. Le produit cristallise en quelques minutes dans le bécher en téflon qui a servi à le récupérer et peut être démoulé et manipulé une fois refroidi.



Figure 25 : En fin de réaction, le produit réactionnel est collecté à travers la valve inférieure du réacteur en le coulant dans un bécher en téflon grâce à grande fluidité en fondu du matériau final.

Les produits obtenus ne sont solubles que dans très peu de solvants, organiques ou non organiques. D'après nos essais, seul l'alcool benzylique permet une parfaite solubilisation du matériau à des concentrations élevées. La fluidité du mélange réactionnel en fin de réaction permet de couler le produit au niveau de la valve, ce qui semble être un très bon indicateur de la faible viscosité en fondu de nos matériaux. Le rendement moyen des synthèses, déterminé à partir du nombre de moles initial introduits dans le réacteur et de la masse finale de produit récupéré ( $m_{\text{finale}}/m_{\text{attendue}} \cdot 100$ ), est d'environ 90%.

### 3) Suivi cinétique par IR et RMN

Le taux de conversion de la réaction a été suivi par Infrarouge et par RMN. L'IR est un outil simple à mettre en œuvre dans le cas de nos synthèses en masse. En particulier, la méthode ATR (Attenuated Total Reflectance) est idéale pour les échantillons pâteux. Dans cette technique, il n'y a pas la contrainte de préparer un échantillon mince (la profondeur de pénétration de l'onde évanescente ne dépasse pas 4 microns) mais les échantillons doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal. En prélevant un échantillon et en le déposant rapidement sur le diamant de l'ATR, nous pouvons suivre l'évolution de la réaction à tout instant.

Le suivi réactionnel se fait en mesurant l'intensité des signaux correspondants à la vibration des carboxylates à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et celui d'élongation (stretching) des liaisons C=O de fonctions amides à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 26). On remarque en effet la disparition totale du signal à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  après 4 heures de réaction, correspondant à la consommation des fonctions carboxylates, ainsi que l'apparition simultanée du signal à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  confirmant l'apparition de fonctions amides. Un signal plus faible vers  $1730 \text{ cm}^{-1}$  et correspondant au stretching des liaisons C=O de fonctions acides carboxyliques disparaît également. L'analyse IR ne nous permet malheureusement pas de donner une valeur exacte de conversion.

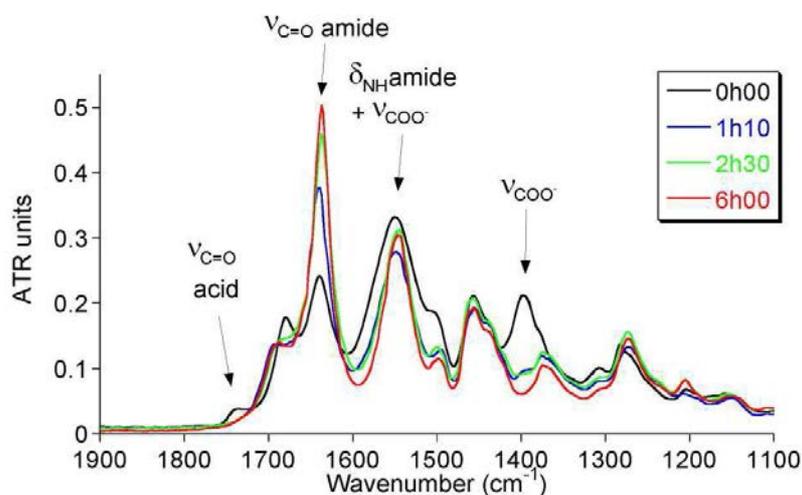


Figure 26 : suivi réactionnel de la synthèse du composé **b2** par spectrométrie Infrarouge en mode ATR.

Pour cela, une étude RMN est nécessaire. Nous avons dans un premier temps dû trouver un solvant ou un mélange de solvants qui permette de solubiliser les échantillons. Nous avons pu établir que les oligomères sont partiellement solubles dans le mélange  $\text{CDCl}_3$  à la concentration nécessaire pour les analyses, de l'ordre de 0,25%. La préparation et l'analyse des échantillons est détaillée dans la partie expérimentale, et indique que la solubilisation nécessite une longue agitation et éventuellement un passage au bain à ultrasons. Le tableau 7 présente l'analyse d'un spectre caractéristique, celui du composé **b2** qui pose le moins de problèmes de solubilité. Comme on est obligé de travailler dans un mélange de solvants ( $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$ ), il a été choisi d'utiliser un étalon interne de déplacement chimique, celui des  $\text{CH}_3$  terminaux arbitrairement fixé à 0.89 ppm.

*Tableau 7 : déplacement chimiques et intégration relevés sur le spectre  $^1\text{H}$ NMR du composé b2 ainsi que l'intégration attendue et l'attribution des pics (Solvant :  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1)). Le signal relatif aux protons de la fonction  $-\text{CH}_3$  à 0.89 ppm a été choisi comme référence de déplacement chimique*

$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected
0.89	$\text{CH}_3$	207	18
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		172
1.49	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$		
1.98 and 2.54	allylic CH		
1.61	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}$		
2.19	$\text{CH}_2-\text{CONH}$	12.9	12
3.15	$\text{CH}_2-\text{NH}$ (chain)	8.0	8
3.26	$\text{N}-\text{CH}_2$ (ethyl spacer)	4.1	4
3.33	Solvent peak	overlapped	
3.35	$\text{N}-\text{CH}_2$ (ethyl spacer)		4
3.40	$\text{N}-\text{CH}_2$ (imidazolidone)	4.1	4
3.53	$\text{N}-\text{CH}_2$ (imidazolidone)	4.0	4

L'analyse RMN réalisée après 4 heures à  $160^\circ\text{C}$  confirme la formation de liaisons amides. Les intégrations des pics nous donnent une estimation du nombre moyen d'unités répétitives  $n$ . Les intégrations des pics caractéristiques des méthylènes en bouts de chaînes à 3,53 ppm et de ceux de la Priamine à 3,15 ppm nous donne le nombre moyen d'unité répétitives et par conséquent le  $\langle n \rangle$  moyen pour chaque stœchiométrie.

Le tableau 8 permet de faire un récapitulatif des composés synthétisés et de leur composition.

Tableau 8 : récapitulatif des oligomères visés avec les masses molaires attendues,  $M_n$  dans le cas d'une conversion complète.  $\langle n \rangle$  est le nombre moyen d'unités de répétitions par composé

	$x$ [equivalent]	$\langle n \rangle$	$M_w/M_n$	Calcul. $M_n$ [g.mol <sup>-1</sup> ]
<b>b2</b>	0.5	1	2	2100
<b>b3</b>	0.165	2	2	3190
<b>b4</b>	0.125	3	2	4270

Les masses molaires attendues, dans l'hypothèse d'une conversion complète, peuvent être calculées à l'aide des formules brutes. Cependant un examen un peu plus poussé des spectres RMN montre que cela n'est jamais le cas. On constate toujours la présence de petits pics caractéristiques de protons en  $\alpha$  de fonctions acides et amines ce qui indique une conversion incomplète. Dans tous les cas, les intégrations indiquent une conversion comprise entre 95 et 98 % suivant les échantillons.

La distribution des masses molaires a été déterminée à l'aide des équations de Stockmayer<sup>33</sup>. En supposant dans un premier temps une conversion très proche de 100%, le programme de calcul nous permet d'établir les histogrammes suivants, qui donnent les fractions massiques de chaque population de taille  $X_n$  contenue dans les échantillons (figure 27).

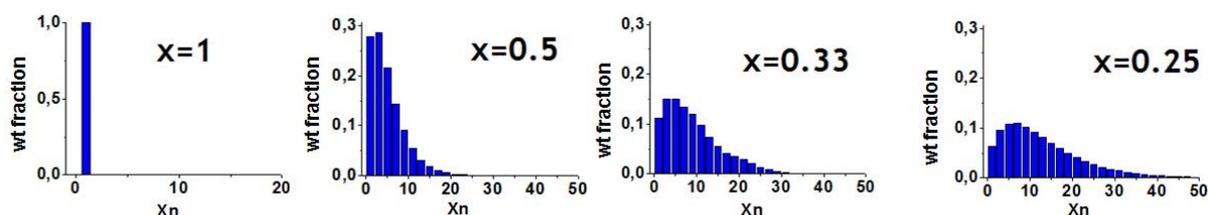


Figure 27 : compositions (en fractions massiques) des oligomères b1-b4 (de gauche à droite) déterminées à l'aide des équations de Stockmayer pour un taux de conversion proche de 100%

On remarque que les oligomères sont constitués d'un mélange de très nombreuses populations avec une fraction élevée de très petites chaînes ( $X_n$  compris entre 1 et 3) et une fraction plus faible mais non négligeable de longues chaînes ( $X_n$  supérieur à 10).

#### 4) Impact du taux de conversion sur les bouts de chaînes

Les taux de conversion élevés sont capitaux pour l'obtention de masses molaires importantes. Ici, le problème est moins crucial car on cherche à faire de petites masses mais le taux de conversion a également une influence considérable sur la nature des bouts de chaînes, en particulier lorsqu'on travaille avec des stoppeurs pour contrôler la taille des macromolécules, et tout particulièrement lorsque ces stoppeurs doivent aussi apporter une fonction.

En se servant encore une fois des équations de Stockmayer, il est possible de fournir plus de détails sur la composition réelle des oligoamides, notamment en termes de terminaisons de chaînes. En effet, pour une valeur de conversion de 95%, plus proche de la réalité, on voit apparaître des fractions non négligeables de chaînes exemptes de sticker ou n'en comportant qu'un seul. Les histogrammes de la figure 28 nous fournissent des informations sur ces compositions.

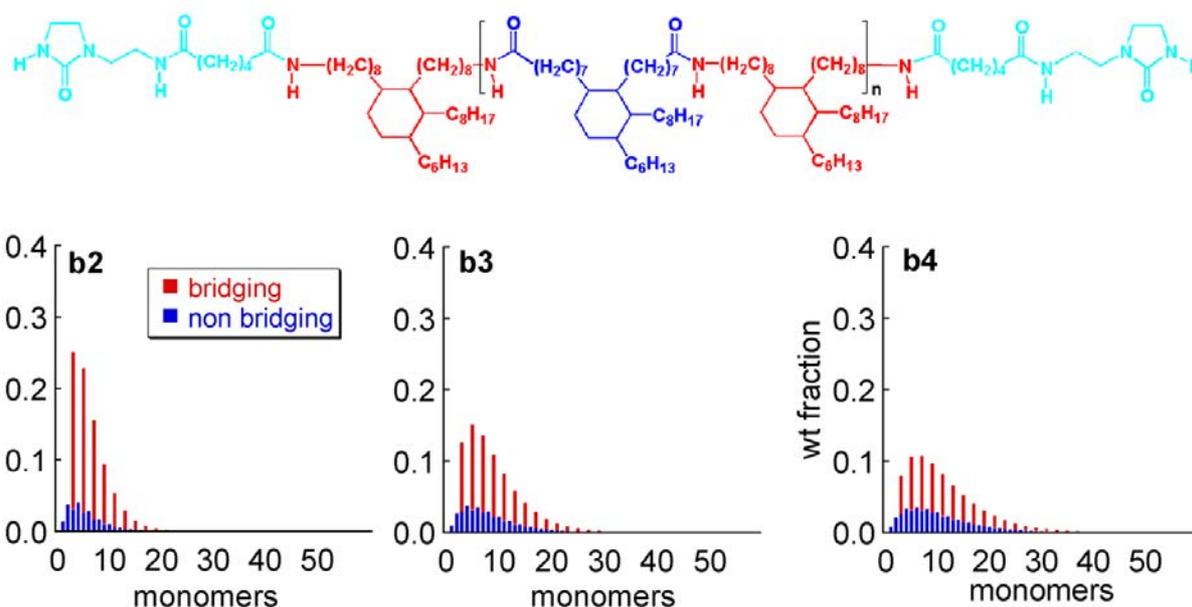


Figure 28 : composition attendue (en fraction massique) des oligomères b2-b4 pour une conversion de 95%. Nous distinguons, en bleu, les oligomères non pontants (i.e. terminés d'un seul côté par le sticker, ou exempts de sticker), en rouge, les oligomères potentiellement pontants (terminés des deux côtés par le sticker).

On remarque que la fraction de chaînes comportant un seul sticker UDETA-C6, ou qui en est totalement dépourvue, est importante dans les trois compositions, et elle semble croître à mesure que les masses molaires visées sont importantes. Ainsi, l'échantillon **b4** présente une plus forte fraction de ces chaînes que le produit **b2**. On remarque également que les chaînes non stickées s'étalent sur une large plage de masses molaires.

Cette problématique de conversions incomplètes se pose très souvent en polycondensation et touche principalement les masses molaires élevées et la fonctionnalisation des bouts de chaînes. Elle implique l'existence d'un certain nombre de paramètres à respecter pour atteindre les objectifs : une constante d'équilibre très favorable à la polymérisation, l'absence de cyclisation ou de toute autre réaction parasite qui modifierait la stœchiométrie des réactifs de départ. L'application d'un courant d'azote ou d'un vide dynamique est évidemment favorable pour évacuer l'eau formée mais ces mesures ont aussi tendance à perturber la stœchiométrie. Pour pousser la conversion très loin, il faut mettre en place des stratagèmes souvent réservés aux montages industriels très maîtrisés.

La conversion incomplète est donc une situation à laquelle il faut s'attendre à être confronté. La figure 29 représente pour le cas le plus défavorable, le composé **b4**, la fraction attendue de chaînes incomplètement fonctionnalisées en fonction du taux de conversion.

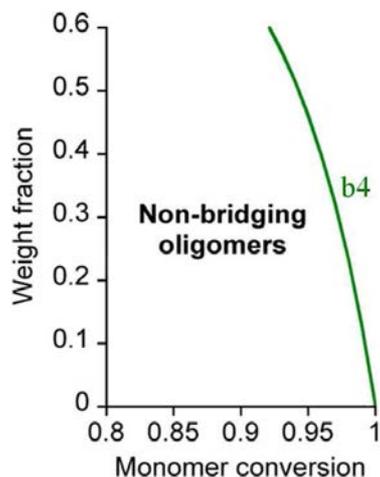


Figure 29 : variation de la proportion d'oligomères non pontants en fonction du taux de conversion déterminée pour le composé **b4**.

On remarque qu'en effet, la fraction de chaînes fonctionnalisées de manière incomplète croît très rapidement lorsque la conversion diminue. Ainsi, ce taux atteint 60% pour un taux de conversion aux alentours de 92%, ce qui est très élevé. Pour des taux de conversion supérieurs à 95%, ce qui est notre cas, la fraction descend en dessous de 40% mais reste tout de même élevée.

Nous avons pu estimer la masse molaire moyenne par RMN, mais cette valeur peut-elle être confirmée par chromatographie ?

### 5) Estimation des masses molaires par SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode qui nécessite une bonne solubilité des échantillons dans le solvant utilisé. Le solvant le plus classiquement utilisé, le THF n'étant pas ici possible, l'étude SEC a été réalisée au Cerdato, un des centres de recherche d'Arkema, en utilisant le protocole fourni dans la partie expérimentale. Le solvant utilisé est l'hexafluoro-isopropanol (HFIP) qui n'a malheureusement pas conduit à une solubilité totale.

Deux des oligomères analysés, **b3** et **b4** montrent un taux d'insoluble voisin de 50%. Les faibles masses molaires sont donc probablement mises en solution mais les fortes masses molaires sont tronquées car filtrées avant analyse. Le résultat est représenté sur la figure 30.

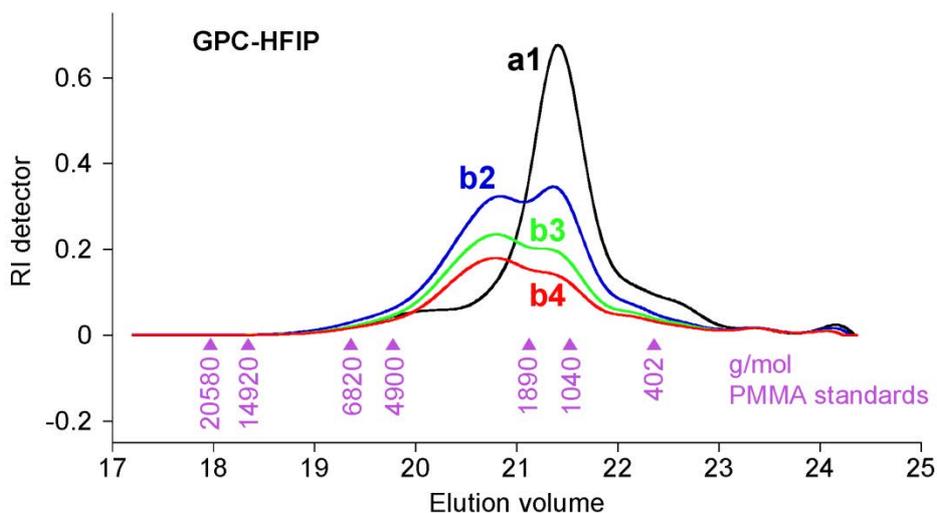


Figure 30 : Résultats d'analyse GPC des composés **b1-b4**, en utilisant un étalonnage PMMA

On Remarque que l'échantillon **b1** (ici noté **a1**), qui correspond à une molécule de Priamine fonctionnalisée par deux stickers UDETA-C6, est centrée vers 1040 g/mol ce qui est très proche de la masse molaire attendue pour cette molécule de 1026 g/mol. Aucun problème de solubilité n'a été détecté pour ce composé et les résultats sont donc en adéquation avec les estimations. Un petit épaulement est toutefois observable aux fortes masses molaires qui pourrait correspondre à de l'agrégation de molécules par liaisons hydrogène. Ce phénomène est souvent observé en SEC des polymères supramoléculaires.

L'oligomère **b2** est centré sur une masse molaire de l'ordre de 1900 g/mol pour une masse molaire attendue de 2100 g/mol. La légère différence relevée peut s'expliquer par la fraction d'insolubles, de l'ordre de 7%, qui correspond aux chaînes de plus forte masse molaire qui ont été filtrées et donc non prises en compte dans la mesure.

Les oligomères **b3** et **b4** sont centrés aux alentours de la même masse molaire que **b2**, mais présentent des intensités inférieures de moitié. De plus, les taux d'insolubles au sein de ceux-ci sont aux alentours de 50%. Ceci semble indiquer que ces oligoamides sont composés d'une fraction importante de chaînes longues et non solubles dans l'HFIP. Les masses molaires élevées sont tronquées ce qui explique l'intensité globale des signaux inférieure à celle mesurée pour le composé **b2**. Pour les composés **b3** et **b4** la SEC ne permet donc pas de déterminer la masse molaire en raison du problème de solubilité.

Pour le composé **b2** la  $M_w$  mesurée est de 2200g/mol, c'est à dire très proche de la valeur attendue pour le taux de conversion de 95%.

Ainsi, autant que la solubilité est suffisante pour nous permettre la RMN et la chromatographie, les résultats des analyses confirment la structure attendue. La méthode de synthèse décrite dans ce chapitre permet donc d'élaborer des molécules de type tribloc Dur-Mou-Dur dans lesquelles les stickers UDETA-Cn jouent le rôle du bloc dur. Les problèmes

identifiés, liés à une conversion incomplète permettent d'ores et déjà de prévoir une proportion non négligeable de molécules incomplètement fonctionnalisées, ce qui peut avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques. Ces aspects seront abordés dans les chapitres qui suivent.

## Partie expérimentale

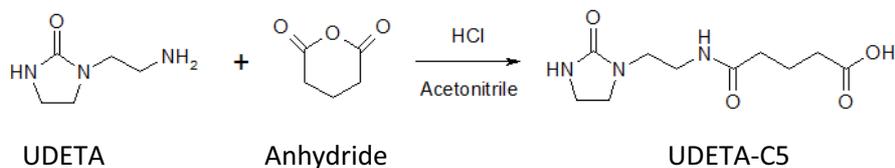
### Etude Infrarouge de la molécule modèle amidoethyl-imidazolidone pour établir la constante d'association d'UDETA

Le protocole mis en place pour l'étude Infrarouge est le suivant :

The spectra were recorded at a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$  using a Bruker Tensor 37 spectrometer equipped with a thermally controlled SPECAC Goldengate ATR accessory. In order to evaluate the strength of hydrogen bonds brought by UDETA functionalization, the end fragment represented in figure 2 was synthesized and studied by IR spectroscopy in the molten state. The association constants  $K_A$  relative to the amide fragment and  $K_I$  relative to the imidazolidone group were determined by measuring the intensities of the corresponding free and H-bonded  $\nu_{\text{C=O}}$  stretching signals. Bulk infrared spectra were recorded in the  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  range, as a function of temperature (from ambient to  $200^\circ\text{C}$ ) using a Bruker Tensor 37 FT-IR spectrometer (32 scans,  $4\text{ cm}^{-1}$  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. The decomposition of the carbonyl pattern as a sum of gaussians was performed using the spectral fit module in OPUS after  $1610\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$  signals and baseline subtraction.

### Synthèse d'UDETA-C5 par ouverture d'anhydride

Le schéma réactionnel était le suivant :



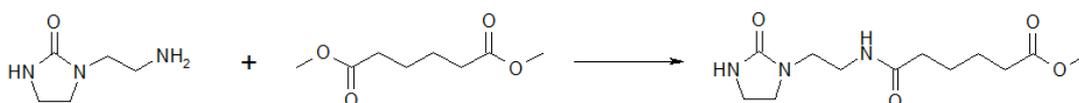
Dans un premier temps, l'anhydride glutarique (7,95 g soit 0,07 mol) a été introduit dans une ampoule à addition. Le dichlorométhane (ou l'acétonitrile) (15ml) a été ajouté à l'anhydride et solubilisé à  $40^\circ\text{C}$  sous agitation (la solubilisation n'était pas totale dans l'acétonitrile). Une solution d'UDETA (10 g soit 0,077 mol) dans le dichlorométhane (ou l'acétonitrile) (15 ml) a été préparée et introduite dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté et surmonté de l'ampoule à addition. Le ballon a été introduit dans un bain d'eau à température ambiante, et

la solution d'anhydride a été introduite goutte à goutte sur une période de 30 minutes. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation durant 2h30 à température ambiante, puis à 40°C durant 4 heures. Le produit, qui précipitait au fur et à mesure de sa formation sous forme de poudre blanche, a été récupéré par filtration (pompe à vide), lavé 2 fois à l'acétonitrile et séché sous cloche à température ambiante. Le produit obtenu était une poudre blanche caractérisée chimiquement : la pureté du produit final a pu être aisément déterminée par RMN du proton.

Ce procédé peut être appliqué à la synthèse de composés modificateurs similaires, ayant des tailles de chaînes différentes.

### Synthèse d'UDETA-C6 par condensation d'UDETA sur un diester

Le schéma réactionnel était le suivant :

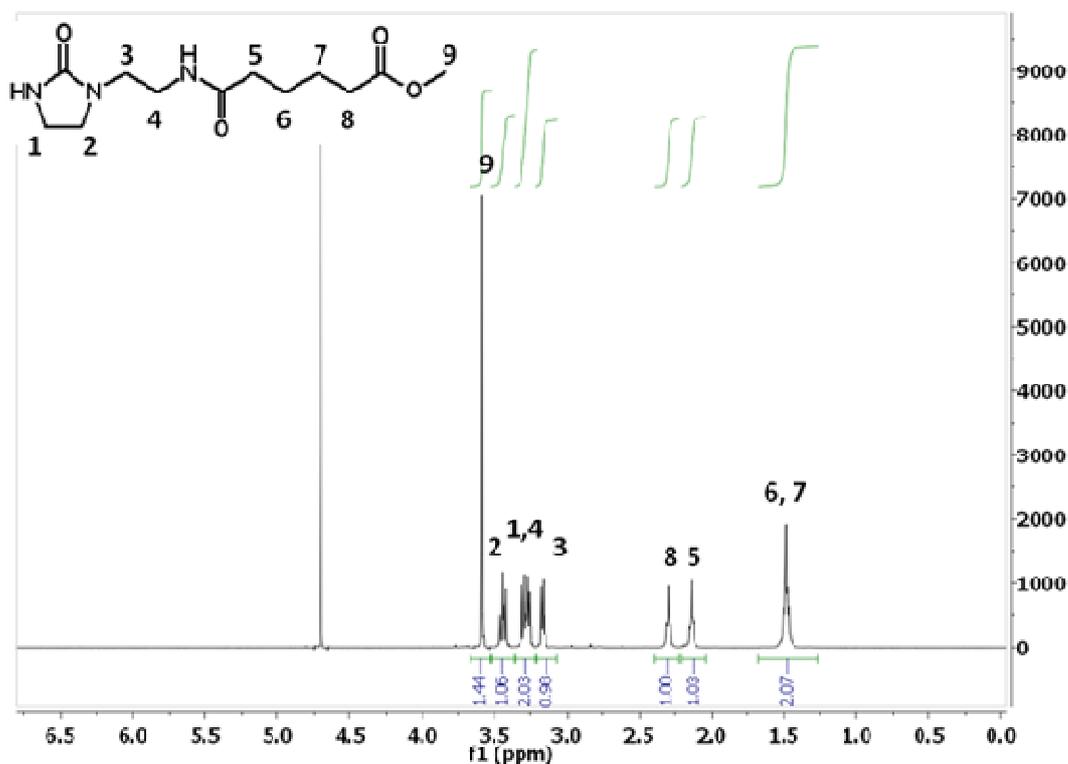


Dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté ont été introduits l'UDETA (30 g soit 0,232 mol) et l'adipate de diméthyle (364,13 g soit 2,090 mol) en large excès (9 équivalents au minimum). Le mélange de départ transparent a été mis sous agitation et un flux d'azote a été mis en place afin d'évacuer le méthanol qui se formait dans le milieu réactionnel. Le ballon a été placé dans un bain d'huile silicone chauffé à 140°C pendant une période de 4 heures. En fin de réaction, l'excès de diester a été évacué par distillation à 130°C sous vide statique au départ, à 160°C sous vide statique lorsque la distillation ralentissait, puis sous vide dynamique à 160°C pour récupérer la plus grande quantité possible de diester. Enfin, le produit formé a été lavé cinq fois avec du pentane et séché sous cloche à température ambiante durant 24 heures. Le produit final (UDETA-C6) a pu être caractérisé par RMN et présentait une très bonne pureté.

	M (g/mol)	n (mol)	M (g)	d	V (ml)
<b>UDETA</b>	129,16	0,232	30,00	/	/
<b>Dimethyl adipate</b>	174,19	2,090	364,13	1,06	342,87

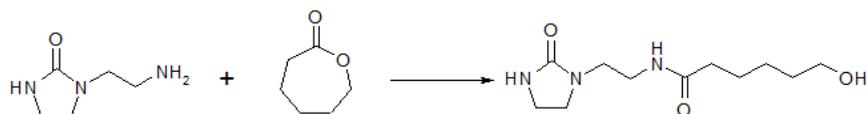
Un procédé similaire peut être mis en œuvre en substituant un acide dicarboxylique ou un chlorure d'acide dicarboxylique au diester utilisé ci-dessus.

L'analyse RMN (dans l'eau deutérée) révèle la bonne pureté du produit réactionnel. Les intégrations sont cohérentes avec le nombre de protons portés par la molécule.



### Exemple 1C : ouverture de lactone

Le schéma réactionnel était le suivant :



Dans un premier temps, l'UDETA (20 g soit 0,155 mol) a été solubilisée dans 30 ml d'acétonitrile dans un ballon bicol muni d'un barreau aimanté à température ambiante. Le ballon était surmonté d'une ampoule à addition dans laquelle a été introduite une solution de 18,3 ml (0,17 mol) de caprolactone dans 15 ml d'acétonitrile. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte dans le mélange réactionnel sur une période de 30 minutes à température ambiante. Le mélange a ensuite été laissé sous agitation durant 12 heures, puis 4 heures supplémentaires à 40°C. La solution a été concentrée à l'évaporateur rotatif et mise au congélateur durant 12 heures afin de cristalliser le produit de réaction qui a ensuite été

récupéré par filtration, lavé à l'acétonitrile et séché sous cloche durant 6 heures. Le produit de réaction a pu être facilement analysé par RMN du proton pour en déterminer la pureté.

Une grande variété de lactones peuvent être ouvertes de la même façon et donner lieu à des chaînes carbonées fonctionnalisées.

### Synthèse d'oligoamides terminés des deux côtés avec UDETA-C6

Pripol 1009 was supplied by Croda. This material, usually referred as dimer acid is actually a complex mixture of polycarboxylic acids produced from coupling reactions of bio-based unsaturated fatty acids (mainly oleic and linoleic) and partially hydrogenated. According to the manufacturer's specifications, Pripol 1009 contains more than 98.5 wt% of dicarboxylic acid. IR and NMR data are consistent with the cycloaliphatic structure generally accepted [1-3] and the empirical formula  $\text{HOOC-C}_{34}\text{H}_x\text{-COOH}$ , where  $x$  ranges between 62 and 66, depending on the number of residual unsaturations. Isomers and acyclic dimers may be also present. Feed ratios in polycondensation reactions were calculated on the basis of the acid value given by the manufacturer, which corresponds to an equivalent weight of 285 g per mole of COOH functions.

IR (Neat/diamond ATR):

wavelength ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution [7]	
2250-3500	$\nu_{\text{O-H}}$	acid
2953 (shoulder)	$\nu_{\text{a}} \text{CH}_3$	
2922	$\nu_{\text{a}} \text{CH}_2$	
2870 (shoulder)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	
2853	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	
1707	$\nu_{\text{C=O}}$	acid
1461	$\delta \text{CH}_2$	scissoring
1413	$\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{OH}} \text{ comb.}$	acid
1375	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	
1285 and 1238	$\nu_{\text{C-O}}$	acid (H-bond dimerized)
1119	$\nu_{\text{C-O}}$	acid (not dimerized)
933	$\delta_{\text{OH}}$	out-of-plane bending
724	$\delta (\text{CH}_2)_n$	rocking

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ :

$\delta$ (ppm) / TMS	attribution	integral found	expected
0.87 (triplet)	CH <sub>3</sub>	} 61.4	54 to 62 *
expected: 0.80 to 1.25	cyclic CH (axial)		
expected: 1.13 to 1.18	cycle—CH <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -		
1.26	CH <sub>2</sub> (chain)		
1.63	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH		
1.5 to 1.8	cyclic CH (equatorial)		
2.0 and 2.5	allylic CH		
expected 5.10 to 5.40	-CH=CH-	0	0 to 4 *
2.34 (triplet)	-CH <sub>2</sub> -COOH	4.0	4
9.3 (very broad)	-COOH	1.5	2

\* depending on residual unsaturation

Priamine® 1074 was graciously supplied by Croda. This compound is an amino derivative of dimerized oleic / linoleic acid containing more than 98.5 wt% of diamine. IR and NMR data are consistent with the cycloaliphatic structure of a dimer acid derivative and the empirical formula  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_{36}\text{H}_y-\text{NH}_2$ , with  $66 < y < 70$ , depending on the quantity of residual unsaturations. Stockmayer calculations were performed on the basis of the fully hydrogenated formula and functionality equal to 2. Feed ratios in polycondensation reactions were calculated on the basis of the typical amine value given by the manufacturer, which corresponds to an equivalent weight of 274 g per mole of  $\text{NH}_2$  functions.

 $\text{IR (neat/diamond ATR)}$ :

wavelength (cm <sup>-1</sup> )	attribution	
3293, 3370	$\nu_{\text{N-H}}$	
2954 (shoulder)	$\nu_{\text{a}} \text{CH}_3$	
2920	$\nu_{\text{a}} \text{CH}_2$	
2870 (shoulder)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	
2851	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	
1618	$\delta \text{NH}_2$	in-plane bending
1462	$\delta \text{CH}_2$	scissoring
1378	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	scissoring
1306	$\delta \text{CH}_2$	wagging
1075	$\nu_{\text{N-C}}$	
793	$\delta_{\text{N-H}}$	out of plane bending
721	$\delta (\text{CH}_2)_n$	rocking

$^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ :

$\delta$ (ppm) / TMS	attribution	integral found	expected
0.87 (triplet)	$\text{CH}_3$	70.2	62 to 70 *
expected: 0.80 to 1.25	cyclic CH (axial)		
expected: 1.13 to 1.18	cycle— $\text{CH}_2$ — $(\text{CH}_2)_n$ -		
expected: 1.19	- $\text{NH}_2$		
1.25	$\text{CH}_2$ (chain)		
1.37	$\text{CH}_2$ — $\text{CH}_2$ — $\text{NH}_2$		
2.0 and 2.5	allylic CH		
expected 1.5 to 1.8	cyclic CH (equatorial)		
5.08 and 5.34	- $\text{CH}=\text{CH}$ -	0.5	0 to 4 *
2.67 (triplet)	- $\text{CH}_2$ — $\text{NH}_2$	4	4

\* depending on residual unsaturation

UDETA (2-aminoethyl-imidazolidone, FW=129.16 g/mol), was supplied by Arkema. Dimethyl-adipate (FW = 174.19 g/mol) was purchased by Sigma-Aldrich. In a two-necked flask equipped with a magnetic stirrer were introduced 30g of UDETA (232 mmol) and 364 g of dimethyl adipate (2.09 mol). The mixture was gently heated to melt the ingredients and homogenized by stirring, then a nitrogen flow was introduced to remove the methanol formed by the reaction. The flask was placed in a silicone oil bath heated at 140° C for a period of 6 hours. At the end of reaction, excess diester was removed by vacuum stripping. The product was poured into a teflon beaker, cooled and repeatedly washed with pentane and dried under vacuum at room temperature, until the integration of the  $\text{OCH}_3$   $^1\text{HNMR}$  signal reaches the expected value.

 $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ :

$\delta$ (ppm) / TMS	attribution	integral found	expected
1.62	$\text{CH}_2$ — $\text{CH}_2$ —CONH	4.1	4
2.18	$\text{CH}_2$ —CO—NH	1.95	2
2.31	$\text{CH}_2$ —CO— $\text{OCH}_3$	2.05	2
3.31	N— $\text{CH}_2$	1.94	2
3.40	N— $\text{CH}_2$	4.04	2
3.43	N— $\text{CH}_2$ (imidazolidone)		2
3.52	N— $\text{CH}_2$ (imidazolidone)	2.05	2
3.64	$\text{OCH}_3$	3.03	3
5.03	NH (imidazolidone)	1.09	1
6.56	NH (amide)	0.85	1

The polycondensation reactions were performed using a three necked 1L double-jacket reactor equipped with a bottom valve and a motorized stirring rod and connected to a Lauda C6CS heating thermostat. Table S1 details the weight and molar amounts of reactants utilized. Pripol 1009, adipic acid and UDETA-C6, according to the quantities reported in the table were introduced and the reactor flushed with a continuous nitrogen flow. The reactor was heated to 160°C (temperature of the oil bath) under 300 rpm mechanical stirring. After complete melting of solids and homogeneization of the mixture, the relevant quantity of Priamine was added and the reaction continued in the same conditions for 5 hours. The reaction was monitored by infrared spectroscopy (figure S1). The completion of the reaction was checked by infrared spectroscopy by measuring the disappearance of the carboxylate stretching vibration signal at 1400 cm<sup>-1</sup> and appearance of the C=O stretching vibration signal at 1630 cm<sup>-1</sup>. At the end of the reaction, the material was flown through the bottom valve. The final product collected in a PTFE becher crystallized quickly on cooling. In all cases, it was checked by <sup>1</sup>HNMR (see figure S3) that the conversion of COOH groups (integration of the -CH<sub>2</sub>-COOH signal arising at 2.3 ppm) is higher than 95%. The number average value of n, estimated by integration of NMR signals (Table S2) is reported in the table of Figure 2b.

**Table S.** Stoichiometric ratio (x), amounts (in g) and number of equivalents (in mmol) of the reactants utilized in the synthesis of the various oligoamide compositions.

<b>Compound</b>	<b>a1</b>	<b>a2</b>	<b>a3</b>	<b>a4</b>	<b>b2</b>	<b>b3</b>	<b>b4</b>
x	1	0.5	0.33	0.25	0.5	0.33	0.25
Priamine1074 (g)	11.9	23.3	15.9	15.1	26.4	16.4	16.7
eq. NH <sub>2</sub> (mmol)	43.5	84.8	58.2	55.0	96.2	59.8	61.1
Pripol 1009 (g)					13.7	11.4	13.0
eq. COOH (mmol)					48.2	39.9	45.7
Adipic acid (g)		3.09	2.8	3.0			
eq. COOH (mmol)		42.4	38.8	41.2			
UDETA-C6 (g)	11.8	11.5	5.3	3.8	13.1	5.4	4.15
eq. COMe (mmol)	43.5	42.4	19.4	13.7	48.1	19.9	15.3

Le produit correspondant à n = 1 a ainsi été synthétisé de la manière suivante.

52,5 g (0,18 mol) de Pripol<sup>®</sup> 1009 ont été pesés et introduits dans le réacteur. On a ensuite introduit dans le réacteur 101,01 g (0,37 mol) de Priamine<sup>®</sup> 1074 puis 50 g (soit 0,18 mol) d'UDETA-C6. Le réacteur a alors été fermé et chauffé à 180°C sous une agitation de 280 tours/minute. Un flux d'azote de 300 ml/minute a été mis en place à l'aide d'un tuyau pouvant résister à de hautes températures. Ce tuyau a été introduit au plus près du mélange sous agitation. Une sortie de gaz reliée à un bulleur permettait de vérifier l'étanchéité du réacteur et de retenir le méthanol formé au cours de la réaction. Un suivi par infrarouge (IR) a été mis en place pour déterminer le moment où le chauffage devait être arrêté. L'analyse en spectroscopie IR confirmait la disparition de la bande ν(C=O) de la fonction carboxylate vers 1394 cm<sup>-1</sup> et l'apparition de la bande ν(C=O) de l'amide vers 1650 cm<sup>-1</sup>. La réaction était

complète au bout de 6 heures et l'oligomère obtenu a été récupéré au niveau de la vanne de fond dans un bécher en téflon. Le produit obtenu cristallisait assez rapidement dans le bécher et n'y adhérait pas. Il a ainsi pu être facilement être récupéré et analysé.

Tous les échantillons de cette série ont été obtenus de la même manière. Les produits différaient par leurs tailles de chaînes, qui dépendaient elle-même de la valeur de  $n$ , c'est-à-dire du rapport molaire des fonctions acides du diacide aux fonctions réactives du composé modificateur. Deux exemples comparatifs ont en outre été réalisés, en utilisant des composés modificateurs qui n'entrent pas dans le champ des oligomères supramoléculaires. Enfin, un exemple supplémentaire a été réalisé en substituant le Pripol<sup>®</sup> 1017 au Pripol<sup>®</sup> 1009. Les différents essais réalisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

<b>n=0</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0	0.0	1026
Priamine	274	0.184325	50.5	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50	

<b>n=1</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.184325	52.5	2108
Priamine	274	0.36865	101.0	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50	

<b>n=2</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.03985965	11.4	3190
Priamine	274	0.05978947	16.4	
UDETA-C6	271.26	0.01992982	5.40616421	

<b>n=3</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.04568421	13.0	4272
Priamine	274	0.06091228	16.7	
UDETA-C6	276.26	0.01522807	4.2	

<b>Contre exemple 2-1</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.00839416	2.41	1911
Priamine	274	0.01678832	4.60	
Mono-lauroyl adipamide*	327.51	0.00839416	2.75	

\*produit de la réaction de la dodécylamine avec l'adipate de diméthyle

<b>Contre exemple 2-2</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Pripol 1009	285	0.00930657	2.46	1656
Priamine	274	0.01861314	5.10	
Acide laurique	200.32	0.00930657	1.86	

### Préparation de l'oligoamide terminé uniquement par UDETA, et non UDETA-Cn

On a préparé un oligo-amide comparatif, modifié à l'aide d'UDETA au lieu d'un groupe modificateur UDETA-C6. Ce matériau a été préparé suivant un procédé similaire à celui indiqué à l'Exemple 2, à partir de 50 g de Pripol<sup>®</sup> 1009 (0.175 mol), 24 g de Priamine<sup>®</sup> 1074 (0.088 mol) et 11.32 g d'UDETA (0.088 mol), excepté que la Priamine<sup>®</sup> et l'UDETA ont été introduits dans le réacteur chauffé à 180°C avant d'ajouter le Pripol<sup>®</sup> 1009.

Le produit obtenu se présentait sous la forme d'un liquide très visqueux ne présentant aucune propriété mécanique significative. Sa viscosité était inférieure à 0.3 Pa.s à 180°C.

### Suivi IR des réactions

The spectra were recorded at a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$  using a Bruker Tensor 37 spectrometer equipped with a thermally controlled SPECAC Goldengate ATR accessory. For IR monitoring, samples of the reactive mixture taken at different reaction time were placed at the top of the ATR crystal and the spectrum was recorded at  $28^\circ\text{C}$  (figure S1). As usually occurs in polyamide synthesis, the signal of the carboxylic acid disappears at early conversion stages due to the rapid acid-base reaction. Therefore, the advancement of the reaction was followed by the disappearance of the  $\text{COO}^-$  stretching signal at  $1400\text{ cm}^{-1}$  and simultaneous appearance of  $\text{C=O}$  amide vibration at  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Analysis of the final products (figure S2) was performed at  $170^\circ\text{C}$  using the same equipment.

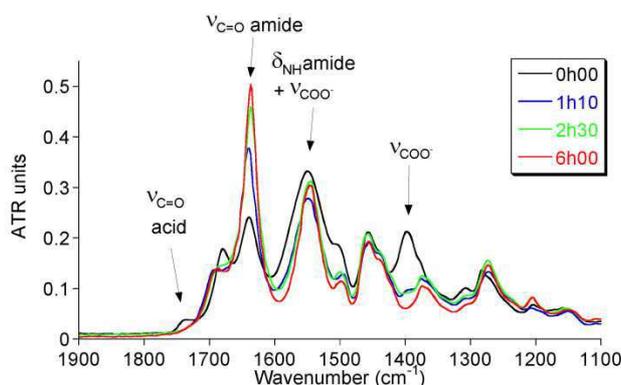


Figure S1: IR monitoring of the polycondensation reaction leading to compound **b4**. Spectra recorded at  $28^\circ\text{C}$ .

### GPC

#### Préparation des échantillons

Concentration: 1 g/L

Dissolution à température ambiante pendant 24h

Filtration sur ACRODISC PTFE diamètre 25mm porosité  $0,2\ \mu\text{m}$  rose

#### Instrument

Instrument : Chaîne 1 Waters Alliance 2695

Débit : 1.00 ml/min

Eluant : HFIP + 0,05M KTFA

Injection volume : 100.00  $\mu\text{l}$

Colonne 1 : PSS PFG 1000 A

Colonne 2 : PSS PFG 100 A

Température des colonnes  $40.0^\circ\text{C}$

### **Détection**

Détecteur 1: Waters 2414 RID

### **Etalonnage**

Etalonnage: PMMA de 1900000 à 402 g/mol actualisé lors de chaque run

Méthode d'étalonnage: Conventional Polynomial 5

Logiciel de traitement: PSS WinGPC Unity version 7.5

Les échantillons ne sont que partiellement solubles dans le HFIP : au bout de 24h, les solutions préparées demeurent troubles. En se basant sur les réponses réfractométriques  $K(RI)$  des échantillons totalement solubles, les taux d'insolubles ont été estimés à 7% pour l'échantillon d2, 36% pour l'échantillon d3 et 51% pour l'échantillon d4.

Tous ces produits sont de masses très faibles : les conditions expérimentales ne sont pas adaptées pour obtenir une bonne séparation des oligomères (nécessité d'utiliser des colonnes spécifiques à l'analyse des basses masses, non disponibles au laboratoire), et donc les masses moyennes obtenues, et plus particulièrement la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$ , sont approximatives.

Les résultats présentés ont été obtenus en intégrant les réfractogrammes jusqu'au volume total du jeu de colonnes. Ainsi on peut faire une estimation approximative de la proportion d'oligomères dans un échantillon. En effet l'incertitude sur les teneurs en basses masses est importante pour plusieurs raisons :

- la qualité du solvant peut avoir un effet important sur la "zone d'élution des basses masses" (proximité des pics de solvant)
- les conditions extérieures (comme l'évolution de la température du laboratoire) peuvent perturber la ligne de base du réfractogramme
- l'ajustement de la ligne de base et l'intégration sont faits manuellement
- le  $dn/dc$  n'est pas constant dans les faibles masses, et évolue notamment en fonction de la composition des copolymères
- les masses présentées sont en équivalent PMMA
- beaucoup d'autres facteurs dus à la composition du polymère analysé et les effets avec le solvant et la phase mobile.

## Références

1. Fox, J. D.; Rowan, S. J., Supramolecular Polymerizations and Main-Chain Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (18), 6823-6835.
2. (a) Leibler, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617; (b) Gaymans, R. J., Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (6), 713-748.
3. Bertrand, A.; Lortie, F.; Bernard, J., Routes to Hydrogen Bonding Chain-End Functionalized Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (24), 2062-2091.
4. (a) Montarnal, D.; Cordier, P.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F.; Leibler, L., Synthesis of self-healing supramolecular rubbers from fatty acid derivatives, diethylene triamine, and urea. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (24), 7925-7936; (b) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977-980.
5. Cordier P., Soulié-Ziakovic C., Tournilhac F., Hidalgo M., Leibler L. ; Amido imidazolidinone as a tool to obtain new supramolecular materials, *Polymeric Materials: Science and Engineering*, *95*, 3-4 (2006).
6. Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L., Epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (5), 1133-1141.
7. Dufaure, N.; Modification de polymères par la chimie supramoléculaire; PhD Thesis, Université Paris 6, 2008.
8. Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L., Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics and Self-Healing Rubbers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (23), 7966-7967.
9. Montarnal, D.; Mise en oeuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables; PhD Thesis, Université Paris 6, 2011
10. Cordier, P. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2007
11. F. Tournilhac, C. Soulié, Résultats non publiés
12. (a) Centric, E.; Lauransan, J.; Roussel, C.; Devillanova, F. A.; Verani, G., Hydrogen bonding abilities and self-association of thiazolidin- and imidazolidin-2-ones and 2-selenones. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1979**, *16* (5), 1083-1084; (b) Johnson, D. W.; Hof, F.; Palmer, L. C.; Martin, T.; Obst, U.; Rebek, J. J., Glycoluril ribbons tethered by complementary hydrogen bonds. *Chemical Communications* **2003**, (14), 1638-1639.
13. Cordier, P.; Polymères et élastomères supramoléculaires à fonctions imidazolidone; PhD Thesis, Université Paris 6, 2007.
14. Chabert, F.; Tournilhac, F.; Sajot, N.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L., Supramolecular polymer for enhancement of adhesion and processability of hot melt polyamides. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, *30* (8), 696-705.
15. Capelot, M.; Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères; PhD Thesis, Université Paris 6, 2013.
16. (a) Serrano, P.; Casas, J.; Llebaria, A.; Zucco, M.; Emeric, G.; Delgado, A., Parallel Synthesis and Yeast Growth Inhibition Screening of Succinamic Acid Libraries. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2007**, *9* (4), 635-643; (b) Menger, F. M.; Zhang, H., Peptoads, a Group of Amphiphilic Long-Chain Triamides. *Langmuir* **2005**, *21* (23), 10428-10438.

17. Harings, J. A. W.; van Asselen, O.; Graf, R.; Broos, R.; Rastogi, S., The Role of Superheated Water on the Crystallization of N,N'-1,2-Ethanediy-bis(6-hydroxy-hexanamide): Implications on Crystallography and Phase Transitions. *Crystal Growth & Design* **2008**, *8* (7), 2469-2477.
18. Step-Reaction Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2002.
19. Carothers, W. H., STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. I. AN INTRODUCTION TO THE GENERAL THEORY OF CONDENSATION POLYMERS. *Journal of the American Chemical Society* **1929**, *51* (8), 2548-2559.
20. Flory, P. J., Fundamental Principles of Condensation Polymerization. *Chemical Reviews* **1946**, *39* (1), 137-197.
21. Principles of Polymer Chemistry. Paul J. Flory. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
22. Korshak, V. V.; Vasnev, V. A., 9 - Experimental Methods of Bulk Polymerization. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Bevington, G. A. C., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 131-142.
23. Ogata, N.; Sanui, K.; Iijima, K., Synthesis of polyamides through active diesters. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11* (5), 1095-1105.
24. Maravigna, P.; Montaudo, G., 5 - Formation of Cyclic Oligomers. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Bevington, G. A. C., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 63-90.
25. Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G., Cyclic Polymers by Kinetically Controlled Step-Growth Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24* (5-6), 359-381.
26. Munari, A.; Manaresi, P., 4 - Molecular Weight Distributions. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Bevington, G. A. C., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 47-62.
27. Gaymans, R. J.; Sikkema, D. J., 21 - Aliphatic Polyamides. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Bevington, G. A. C., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 357-373.
28. Zimmerman, J.; Kohan, M. I., Nylon—selected topics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39* (15), 2565-2570.
29. (a) Pilati, F., 17 - Polyesters. In *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Bevington, G. A. C., Ed. Pergamon: Amsterdam, 1989; pp 275-315; (b) Fradet, A.; Maréchal, E., Kinetics and mechanisms of polyesterifications. In *Polymerizations and Polymer Properties*, Springer Berlin Heidelberg: 1982; Vol. 43, pp 51-142.
30. Odian, G. Principles of Polymerization; John Wiley & Sons, 2004.
31. Fredrickson, G. H.; Helfand, E. J. *Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697–705.
32. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41* (1), 525-557.
33. Stockmayer, W. H., Molecular distribution in condensation polymers. *Journal of Polymer Science* **1952**, *9* (1), 69-71.

## Chapitre 3 :

# **Propriétés physico-chimiques des polymères supramoléculaires à base PA36-36**

## **Résumé :**

Ce chapitre traite des propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques des oligomères décrits dans le chapitre 2. La nomenclature PA36-36 que nous utilisons ici précise que le squelette est un polyamide, produit de condensation d'une diamine et d'un diacide, tous deux en C<sub>36</sub>, en l'occurrence la Priamine 1074 et le Pripol 1009. L'objectif est de mesurer à quel point les propriétés de ces matériaux peuvent répondre aux exigences que nous nous sommes fixées en début de thèse, à savoir une très faible viscosité en fondu, inférieure à 5 Pa.s, des températures de fusion élevées et des propriétés mécaniques suffisantes pour pouvoir envisager une utilisation dans une application composite ou hotmelt.

Les propriétés thermiques des matériaux seront étudiées par DSC. Les tests de traction et la DMA nous permettront de mesurer les propriétés mécaniques, la spectroscopie infrarouge nous fournira de premières informations sur la cristallisation. Enfin la rhéologie nous permettra de mesurer la viscosité des oligomères en fondu pour différents taux de cisaillement.

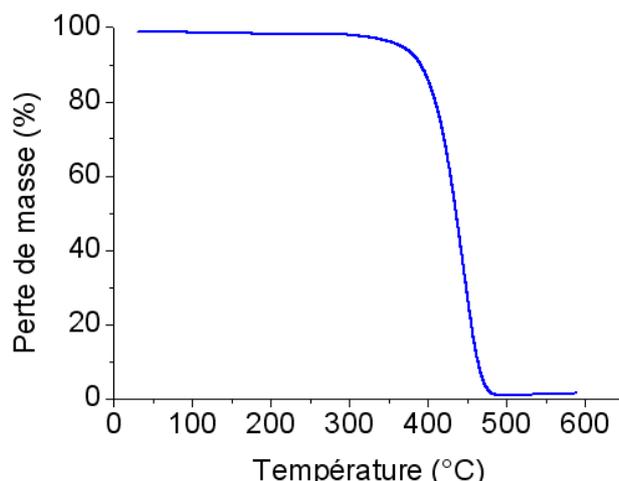
## Table des matières

I) Propriétés thermiques : impact du sticker et du squelette	109
1) Influence de la taille de l'espaceur	110
2) Influence de la taille des chaînes	113
II) Etude IR des stickers : constante d'association et influence de la température	115
III) Propriétés mécaniques : DMA et traction	117
IV) Propriétés rhéologiques : faible viscosité en fondu, impact du sticker, cristallisation	120
V) Recyclabilité et réutilisation : les propriétés résistent elles à des sollicitations cycliques ?	122
1) Viscosité	122
2) Sollicitation mécanique	123
VI) Forces et faiblesses des polymères supramoléculaires à stickers UDETA-Cn	124
Partie expérimentale	126
Références	128



## I) Propriétés thermiques : impact du sticker et du squelette

Avant de passer à l'étude proprement dite des propriétés thermomécaniques de nos matériaux, liées à leur état physicochimique, il faut tout d'abord examiner leur résistance chimique à haute température. Pour ceci, nous réalisons une analyse par ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) en effectuant une rampe de température de 25°C à 300°C à une vitesse de 10°C/minute. Le protocole expérimental figure dans la partie expérimentale et le thermogramme obtenu figure sur la figure 1.



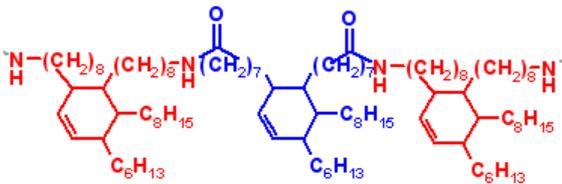
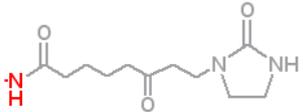
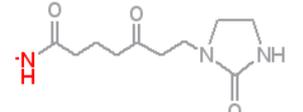
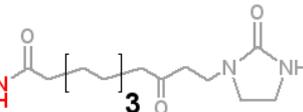
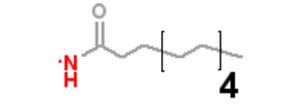
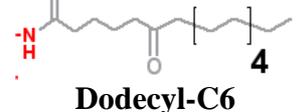
*Figure 1 : Résistance chimique à haute température du composé b2 mesurée par ATG (Analyse thermo gravimétrique). On peut également estimer la quantité d'eau adsorbée sur l'échantillon*

On constate une bonne résistance chimique de l'oligomère jusque 280°C sans perte de masse anormale. La perte d'eau totale est de l'ordre de 1,5 % ce qui est inférieur à la valeur moyenne observée dans les polyamides classique utilisés dans l'industrie<sup>12</sup>. Les oligomères que nous avons synthétisés apparaissent donc faiblement hygroscopiques.

Au cours de ce chapitre, nous mesurerons les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques de nos matériaux, et essayerons d'expliquer les propriétés obtenues en comparant les composés et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Commençons par étudier les propriétés thermiques des polymères supramoléculaires à base PA36-36 dont la synthèse est décrite au chapitre 2. Afin d'examiner l'influence de chacun des composants des oligomères sur la cristallisation des bouts de chaînes nous nous intéresserons aux composés présentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : liste des composés étudiés au cours de ce chapitre, ainsi que leur composition et la taille des chaînes

Composé	<n>	Chaîne principale	Bouts de chaînes	
<b>b2</b>	1	 <p style="text-align: center;"><b>PA36-36</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>UDETA-C6</b></p>	
<b>b3</b>	2		 <p style="text-align: center;"><b>UDETA-C5</b></p>	
<b>b4</b>	3		 <p style="text-align: center;"><b>UDETA-C10</b></p>	
<b>c2</b>	1		 <p style="text-align: center;"><b>Laurylamid</b></p>	
<b>d2</b>	1		 <p style="text-align: center;"><b>Dodecyl-C6</b></p>	
<b>LA C36-36</b>	1			
<b>DDA C36-36</b>	1			

En premier lieu, nous évaluerons l'influence du sticker UDETA-C5, UDETA-C6 ou UDETA-C10, qui diffèrent l'un de l'autre par la taille de l'espaceur. Pour cela, nous allons comparer à taille de chaîne égale  $\langle n = 1 \rangle$  (composés **b2**, **c2** et **d2**). Puis nous examinerons les propriétés thermiques d'oligomères dont le cycle imidazolidone terminal est remplacé par une chaîne alkyle (composés **LA C36-36** et **DDA C36-36**). Enfin, nous évaluerons l'influence de la taille moyenne des oligomères en gardant la taille du sticker fixe (composés **b2**, **b3** et **b4**).

### 1) Influence de la taille de l'espaceur

Nous allons donc comparer les propriétés thermiques de l'oligomère **b2** porteur de terminaisons UDETA-C6 et de ses équivalents en UDETA-C5 et UDETA-C10. Sur la figure 2 sont regroupés les thermogrammes obtenus à  $\pm 10^\circ\text{C}$  entre  $-100$  et  $250^\circ\text{C}$ , il s'agit des résultats déjà évoqués au chapitre 2 (figure 14).

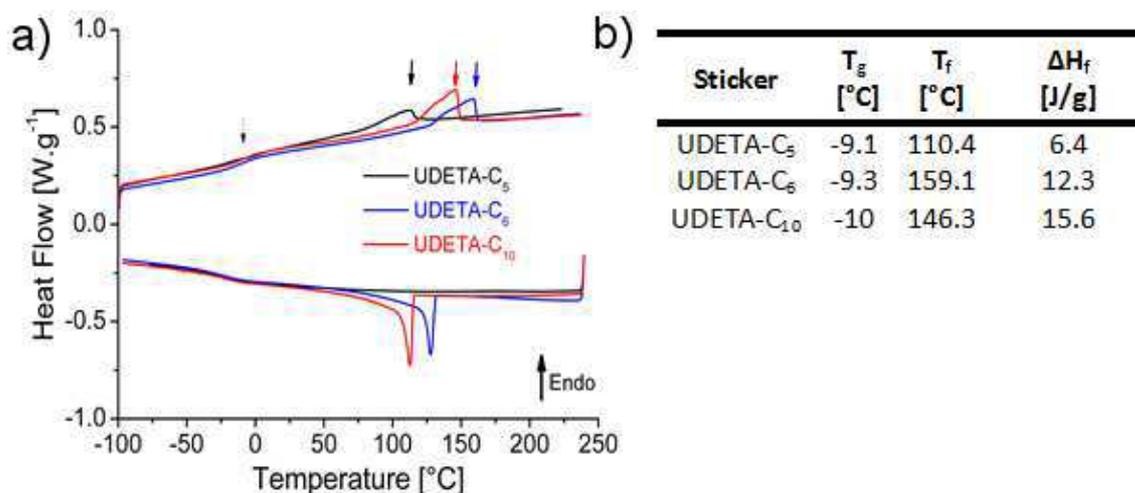


Figure 2 : a) thermogrammes des composés b2, c2 et d2 enregistrés au refroidissement et au second échauffement (pour b2 et d2) ou après un recuit de 2 heures à 40°C (c2) ; b) Tableau bilan des propriétés thermiques des composés b2, c2 et d2

A l'échauffement, deux transitions sont observées : la transition vitreuse ( $T_g$ ) qui est identique pour les trois composés ( $T_g$  d'environ -10°C), et la fusion caractérisée par un pic endothermique différent d'un composé à l'autre. Les valeurs des températures de transition et les enthalpies de fusion sont rapportées dans la figure 2. On remarque que la  $T_g$  reste constante quel que soit le bout de chaîne. La  $T_g$  est en effet grandement liée à la composition des oligomères. La chaîne étant flexible et amorphe, la  $T_g$  est basse en raison de la fraction volumique importante qu'elle représente.

La température de fusion à l'inverse dépend du bout de chaîne<sup>3</sup>. L'oligomère terminé par des stickers UDETA-C5 présente la plus faible température de fusion. Pourtant, les stickers UDETA-C5 et UDETA-C6 sont de taille voisine. Le point important est que leurs espaceurs n'ont pas la même parité, on ne peut donc pas s'attendre à un empilement cristallin similaire ni à un arrangement identique des groupes polaires<sup>4</sup>. La température de fusion de ces matériaux ne dépendant que des bouts de chaînes, on constate par ailleurs que le thermogramme de c2 (sticker UDETA-C5) ne présente pas de pic de cristallisation lorsque le refroidissement est effectué à 10°C/minute. Outre que le point de fusion est bas pour ce composé, la cristallisation est laborieuse (pour enregistrer le pic de fusion observé sur la figure 2, un recuit de 2 heures à 40°C a été nécessaire).

Les oligoamides comportant des bouts de chaînes UDETA-C6 ou UDETA-C10 cristallisent efficacement à une vitesse de refroidissement de 10°C/minute et du fait qu'ils ont la même parité, on peut s'attendre à un empilement cristallin similaire<sup>5</sup>. De plus, les températures de fusion sont également élevées, mais c'est UDETA-C6 qui culmine à 160°C environ. Les températures de fusion élevées des composés **b2** et **d2** sont liées aux fragments polaires en bouts de chaînes. Toutefois, allonger l'espaceur ne permet pas d'augmenter la température de fusion. L'enthalpie de fusion est légèrement supérieure pour le sticker UDETA-C10 en raison de la plus forte fraction massique cristallisable de celui-ci.

Afin de confirmer que les propriétés thermiques obtenues sur le composé **b2** sont bien liées à la présence du cycle imidazolidone et de l'espaceur, des molécules modèles ont été synthétisées, en remplaçant les bouts de chaînes par des chaînes alkyles. La méthode de synthèse est identique à celle décrite au chapitre 2, en utilisant comme monoacide l'acide laurique ou la un monoamide de l'acide adipique au lieu des molécules UDETA-Cn. La figure 3 décrit les molécules synthétisées ainsi que les propriétés thermiques des composés obtenus. La stœchiométrie de tous les oligomères du tableau est identique : celle du composé **b2** ( $\langle n \rangle$  visé de 1). La température de fusion des paraffines est d'environ 130°C. Les fragments alkyles ne permettent guère d'atteindre des  $T_f$  supérieures à 130°C.

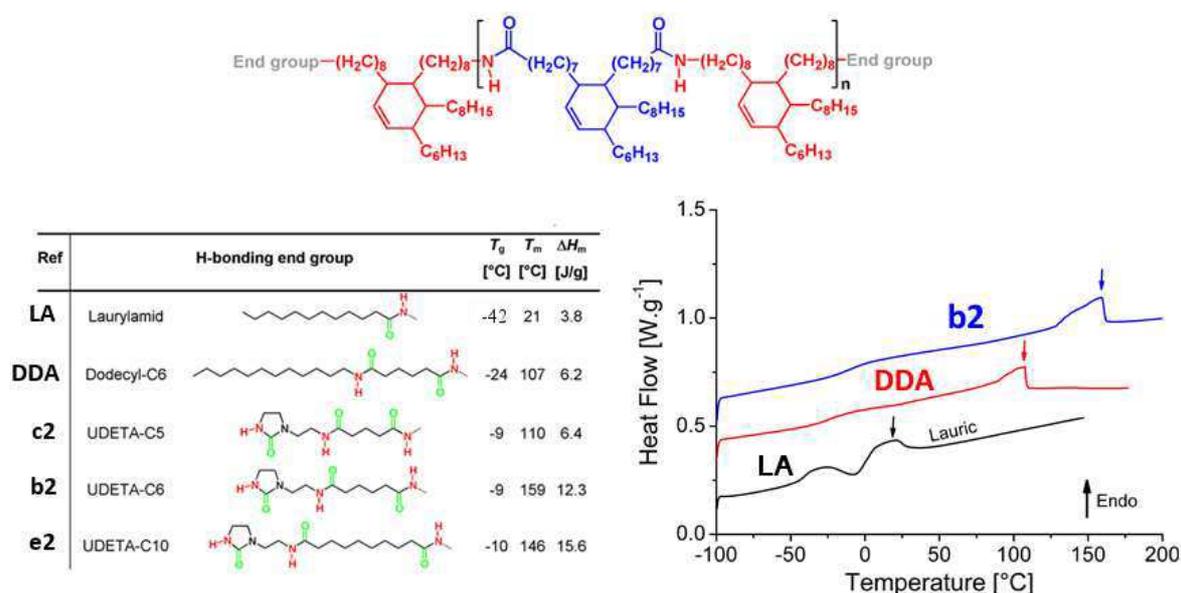


Figure 3 : influence de la nature des bouts de chaînes sur les propriétés thermiques des oligomères, a) structure de la chaîne principale, b) tableau bilan des propriétés thermiques des oligomères, c) Thermogrammes des oligomères ... au second chauffage

On observe que l'oligoamide dont les bouts de chaînes ne comportent qu'une seule fonction amide (LA) présente une  $T_g$  à -42°C et une température de fusion basse de 21°C. Le matériau se présente sous la forme d'un liquide très visqueux à température ambiante. Il cristallise difficilement : au refroidissement à -10°C/min, la cristallisation est trop lente pour être vue par DSC. En revanche, à l'échauffement suivant, on observe dans l'intervalle de température compris entre  $T_g$  et  $T_f$  un signal exothermique immédiatement suivi par le pic de fusion. Cette caractéristique est en partie due à la proximité entre la température de fusion et la température de transition vitreuse.

Lorsqu'on rajoute un espaceur et une fonction amide, tout en conservant une chaîne alkyle terminale de même longueur (composé DDA), la température de transition vitreuse passe à -24°C. Elle est donc plus élevée que celle du composé LA. La cristallinité du composé DDA est également supérieure à celle de LA. La fraction cristalline diminue la mobilité des chaînes oligoamides ce qui justifie la plus haute  $T_g$ . La température de fusion augmente également,

passant à 107°C. La fonction amide supplémentaire favorise la cristallisation des bouts de chaînes de DDA.

Par rapport aux groupements "non associatifs" LA et DDA, le groupement associatif UDETA-C6 permet de faire monter la  $T_f$  à 160°C et double l'enthalpie de fusion. Ce bout de chaîne est donc optimal pour avoir une température de fusion élevée et une enthalpie de fusion suffisante. En outre, pour les composés LA et DDA, les chaînes alkyles terminales exercent un effet plastifiant sur le matériau ce qui diminue la  $T_g$ <sup>6</sup>. L'effet plastifiant est moins prononcé lorsque le bout de chaîne est bien cristallisé ce qui est le cas avec le sticker UDETA-C6 qui induit une valeur de  $T_g$  plus élevée.

Dans la suite, nous nous intéressons principalement au motif UDETA-C6, en raison de la haute température de fusion ( $T_f > 150^\circ\text{C}$ ). Cette température est intéressante pour certaines applications et les résultats de DSC suggèrent que la cristallisation et la séparation de phase coexistent au sein de la structure (l'étude par rayons X est détaillée dans le chapitre 5).

## 2) Influence de la taille des chaînes

L'influence de la longueur de la chaîne a également été étudiée. Le sticker UDETA-C6 est conservé et les propriétés thermiques des oligoamides **b2-b4** sont mesurées. La figure 4 présente les signaux de fusion enregistrés au second échauffement ainsi qu'un tableau récapitulatif des propriétés thermiques.

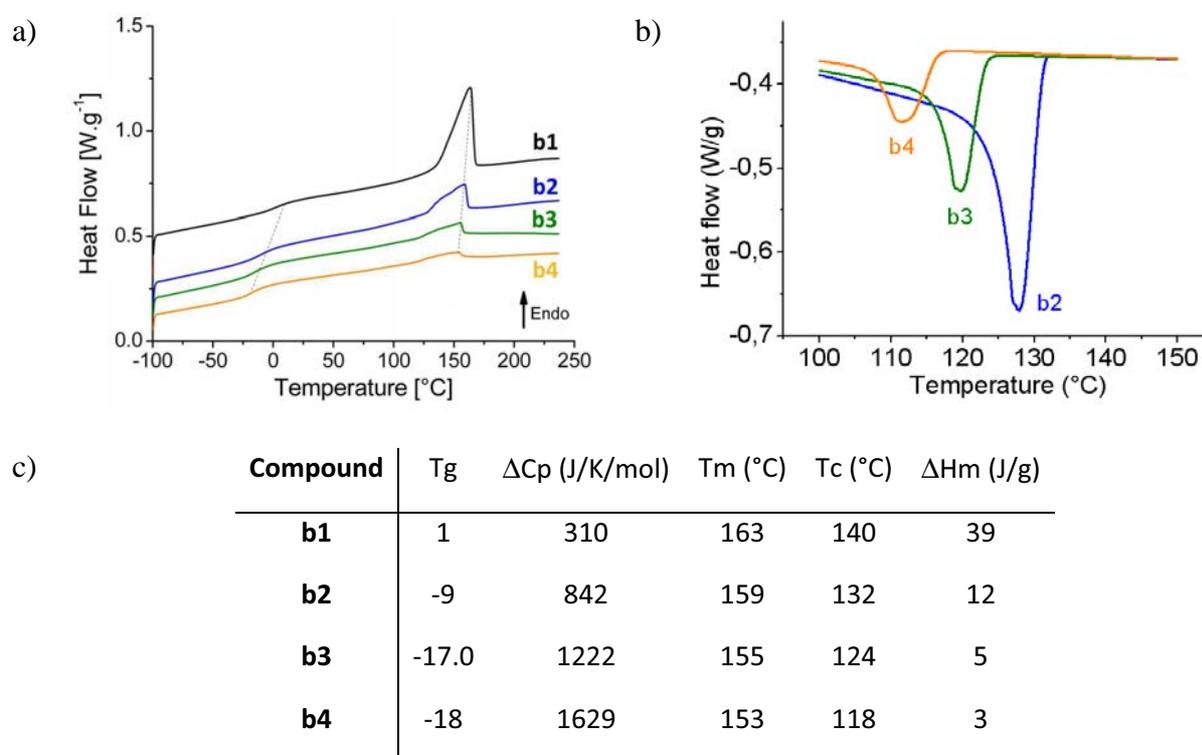


Figure 4 : propriétés thermiques des composés b1-b4 mesurées par DSC a) thermogrammes enregistrés au second échauffement des 4 composés, b) thermogrammes enregistrés au refroidissement et c) Tableau récapitulatif des données thermiques

*Note 1: les enthalpies sont mesurées en intégrant les signaux de fusion et de cristallisation par rapport à une ligne de base sigmoïde*

*Note 2: le composé b1 est un mélange d'isomères de tailles identiques. Les composés b2-b4 sont des mélanges d'oligomères de différentes tailles.*

Les températures de fusion et les enthalpies de fusion sont enregistrées au second échauffement. Les températures et enthalpies de cristallisation sont enregistrées au refroidissement.

Les valeurs de Tg des oligomères sont proches les unes des autres et globalement diminuent avec la longueur de la chaîne. Cet effet est contraire à ce qu'on observe habituellement. La Tg est ici d'autant plus élevée que la fraction cristalline est importante. L'effet plastifiant des bouts de chaînes classiquement observé est donc ici absent du fait de la cristallisation. Une fois de plus, ceci suggère que ce sont les bouts de chaînes qui sont cristallisés. Sur les thermogrammes de la figure 4, on peut également lire la l'enthalpie de fusion et constater que celle-ci augmente lorsque la taille des chaînes diminue, en accord avec la même interprétation.

Ce que l'on remarque également, c'est que la différence entre la température de fusion et la température de cristallisation, ou surfusion, est faible. Elle est d'environ 25°C pour **b2** et 30°C pour **e2**. Cela signifie que la cristallisation de ces deux composés est rapide, ce qui est confirmé visuellement lorsque l'on extrait les oligoamides du réacteur en fin de synthèse. Cette propriété de cristallisation rapide est avantageuse en cas d'une éventuelle utilisation des composés en tant que thermoplastiques puisqu'il sera possible de déposer rapidement le produit du moule après sa synthèse et d'avoir des cadences de production élevées.

La rapidité de la cristallisation est également un avantage considérable en cas d'utilisation dans une application hotmelt. En effet, les deux surfaces à coller ne nécessiteront pas de longs temps de contact pour un collage efficace.

L'enthalpie de fusion,  $\Delta H_m$ , est la plus élevée pour le composé **d2**.  $\Delta H_m$  dépend de la fraction cristallisable de l'échantillon et donc, d'après notre interprétation, de la fraction d'UDETA-C6 dans les oligomères. Le composé b2 présente la fraction la plus importante de sticker et a donc la plus grande enthalpie de fusion. Mais lorsqu'on trace non plus le flux de chaleur en W/g mais la capacité calorifique molaire (J/K/mol), on constate que les hauteurs des endothermes de fusion mesurées sur les courbes DSC sont proches, comme représenté sur la figure 5.

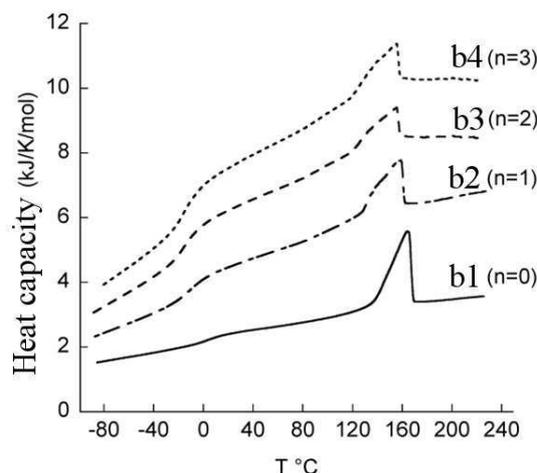


Figure 5 : thermogrammes DSC des composés b2-b4 enregistrés au second chauffage (capacité calorifique molaire).

Cela constitue une forte indication que UDETA-C6 est effectivement la seule partie du composé qui cristallise, et que cette cristallisation est rapide et optimale et ne nécessite pas ou peu de recuit.

La DSC nous confirme que le composé b2 présente les meilleures propriétés thermiques parmi toutes les compositions essayées, mais elle ne fournit pas de renseignements sur la nature des espèces qui cristallisent. Une étude par spectroscopie infrarouge nous permettra d'identifier celles-ci.

## II) Etude IR des stickers : constante d'association et influence de la température

Afin d'étudier la cristallisation au sein de nos matériaux, nous avons effectué une étude IR en fonction de la température. Certaines fonctions, comme les amides, les imidazolidones ou les alkyles, sont susceptibles de cristalliser à température ambiante. En enregistrant des spectres IR à différentes températures en-dessous et au-dessus de la température de fusion connue par DSC, il est possible d'observer ou non des décalages des signaux caractéristiques des fragments cristallisables. Nous avons identifié les signaux correspondant aux fonctions imidazolidone, amide et alkyle. En utilisant une cellule de mesure en transmission (VTC) tel que décrit en partie expérimentale, nous avons enregistré les spectres du composé **b2** à six températures différentes entre 120°C et 180°C. Focalisons dans un premier temps le spectre sur la zone des signaux imidazolidone et amide. La superposition des spectres à chaque température est présentée sur la figure 6.

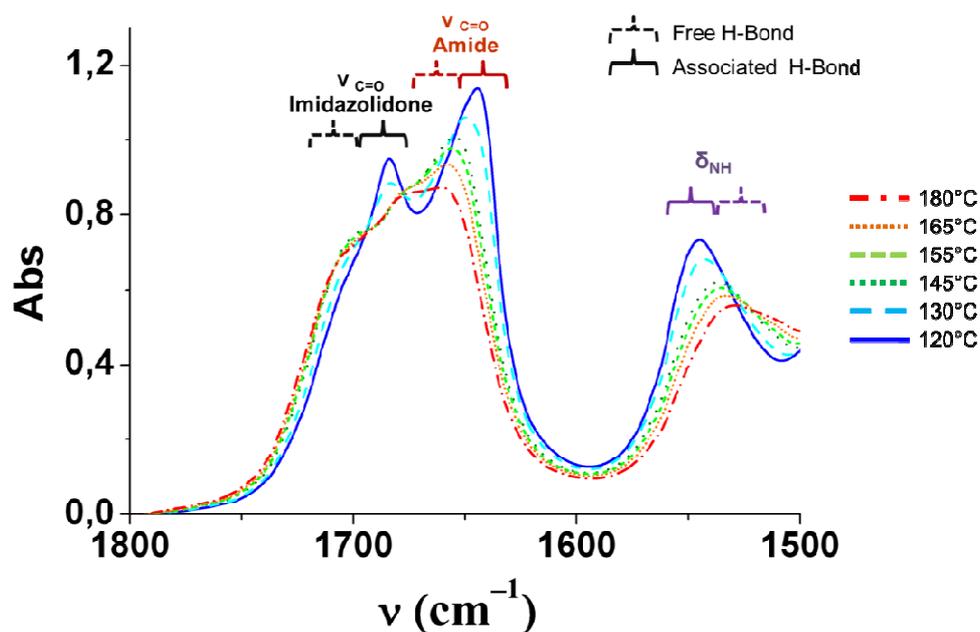


Figure 6 : spectre infrarouge de la molécule b2 enregistré en mode VTC entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  entre 120 et 180°C. La compensation en eau et la ligne de base ont été corrigés.

On remarque que le pic Imidazolidone vers  $1680 \text{ cm}^{-1}$  à  $120^\circ\text{C}$  se décale aux nombres d'ondes plus élevés lorsqu'on augmente la température. Ce shift correspond bien à ce que l'on observe habituellement dans les composés à fonction carbonyle. Lorsqu'il est engagé dans une liaison  $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ , le vibreur  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  se déplace vers les plus faibles énergies alors que la vibration  $\delta_{\text{N-H}}$  se déplace vers les plus hautes énergies. Lorsque la température passe de 120 à  $180^\circ\text{C}$ , on constate que les bandes d'élongation des carbonyles initialement présents à  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$  se déplacent vers les plus hauts nombres d'onde. Parallèlement, le signal de bending  $\delta_{\text{N-H}}$  des fragments N-H se déplace vers les plus faibles nombres d'ondes. Cette évolution correspond bien à ce qu'on attend et à ce qu'on observe habituellement dans les composés amide et urée, fortement associés par liaisons hydrogènes. La constante de force de la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  est diminuée dans le complexe  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$  alors que celle du vibreur  $\delta_{\text{NH}}$  est renforcée. Cependant, ici on remarque aussi que les signaux de stretching  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  sont plus intenses et mieux résolus à basse température, suggérant une phase cristalline. D'autre part, la série de spectres présentée sur la figure 6 montre plusieurs points isobestiques. Cette dernière caractéristique, qui indique une transformation d'une espèce en une autre espèce, suggère assez fortement une transition d'un cristal vers un liquide.

La seconde zone à laquelle nous nous sommes intéressés est la région entre  $2200$  et  $3500 \text{ cm}^{-1}$  où sont localisés les signaux caractéristiques des alkyles  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$ . Les signaux correspondants aux vibrations  $\nu_{\text{CH}_2}$  et  $\nu_{\text{CH}_3}$  sont localisés à  $2850$  et  $2920 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Les spectres aux différentes températures sont présentés sur la figure 7.

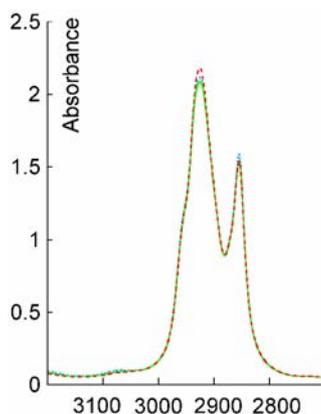
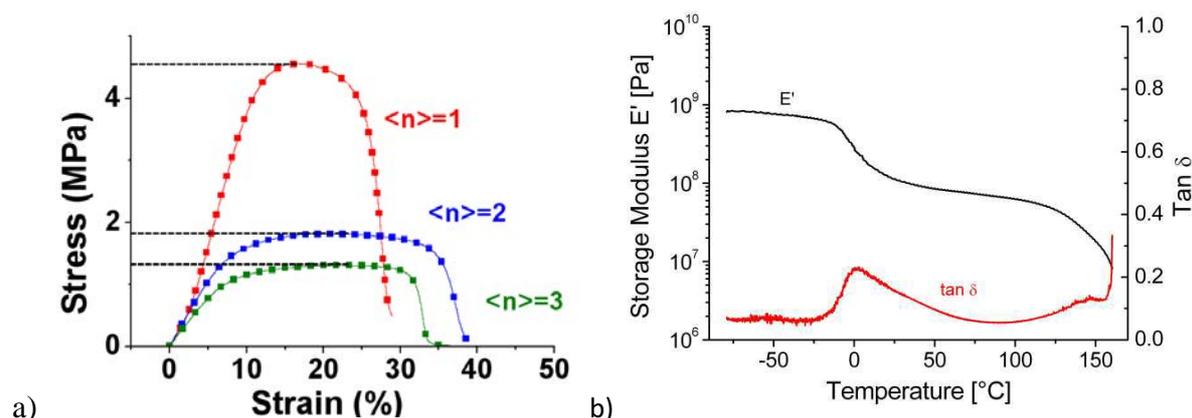


Figure 7 : spectre infrarouge de la molécule b2 enregistré en mode VTC entre 2500 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  entre 120 et 180°C. La compensation en eau et la ligne de base ont été corrigés.

On remarque que contrairement à ce qu'on observe pour les fonctions amide et urée, les signaux dans cette région ne changent pas de façon significative ce qui indique une cristallisation et une fusion très modérés des fonctions alkyles dans les composés étudiés. Cette caractéristique est en accord avec le caractère "non cristallisable" des ingrédients utilisés dans la synthèse de la chaîne PA36-36. Les dérivés d'acide gras tels que Pripol ou Priamine sont des mélanges très complexes de nombreux isomères, rendant très improbable une cristallisation.

### III) Propriétés mécaniques : DMA et traction

Nous avons évalué les propriétés mécaniques de nos matériaux en effectuant des essais de traction sur des éprouvettes de type « haltères » (ou "dogbones") préparées à partir d'un film d'environ 1.3 mm d'épaisseur du matériau à étudier. Un tel film est obtenu par pressage à chaud. Les éprouvettes sont découpées à l'aide d'un poinçon chauffé. Les essais de traction sont réalisés à une vitesse de 2mm/minute. Les résultats sont représentés sur la figure 8.



Tribloc	Maximal stress (MPa)	Elongation at break [%]	Storage Modulus at 50°C (DMA, 1Hz) [MPa]
n = 1	4.6	29	85.9
n = 2	1.82	39	53.0
n = 3	1.3	34	29.7

Figure 8 : propriétés mécaniques des matériaux de la série **b2-b4** a) courbes contrainte-déformation mesurées lors d'essais de traction, b) courbe DMA du matériau à base d'oligomère **b2**, c) tableau bilan des propriétés mécaniques regroupant contrainte à la rupture, élongation à la rupture et module élastique mesuré par DMA.

Les valeurs de contrainte à la rupture sont présentées sur la figure 8. Les essais de traction montrent que sur les trois composés testés c'est **b2** qui présente la contrainte à la rupture la plus élevée. La contrainte à la rupture est de 4,5 MPa et l'élongation à la rupture de 29%. C'est donc la composition qui comporte la plus grande fraction cristallisable qui présente la meilleure tenue mécanique. En effet, le bloc central étant flexible et mou, les propriétés mécaniques sont très dépendantes de la présence des fragments cristallisables qui assurent la transmission des contraintes. Des expériences thermomécaniques (DMA, 1Hz), dont un exemple caractéristique est représenté en Figure 8b ( $n = 1$ ), confirment l'augmentation du module élastique avec le taux de cristallinité. Le paramètre le plus important est la connectivité et c'est la cristallinité qui l'apporte. : Comme décrit précédemment, ces compositions sont des mélanges d'oligomères à chaînes plus ou moins longues. La présence de longues chaînes terminées par des segments cristallisables permet d'envisager l'existence d'enchevêtrements et de ponts entre zones cristallines ce qui assure la connectivité au sein des matériaux. Toutefois, ceci n'est valable que lorsque la fraction d'UDETA-C6 est élevée. En effet, les composés **d3** et **d4**, malgré une masse moyenne plus grande ont des contraintes à la rupture moins élevées.

Les élongations à la rupture, comprises entre 29 et 39%, sont également intéressantes pour des chaînes de faible masse molaire. Nos matériaux ont tous des comportements élastiques aux faibles déformations, typiquement entre 0 et 8%, puis ils subissent une déformation plastique dans une gamme de déformation comprise entre 8 et 30% avant de rompre. La rupture s'accompagne de striction, ce qui confirme la forte composante plastique de la déformation. La plasticité est liée au bloc central des chaînes, composées de monomères encombrés et donnant lieu à des chaînes flexibles et molles.

Afin d'étudier la localisation des contraintes pendant l'essai, des éprouvettes de traction ont été placées entre polariseur et analyseur croisés orientés à  $45^\circ$  par rapport à l'axe d'élongation. Des photos sont prises à plusieurs intervalles de temps. Les images prises au début, au milieu et en fin d'essai pour le composé **b2** sont présentées sur la figure 9.

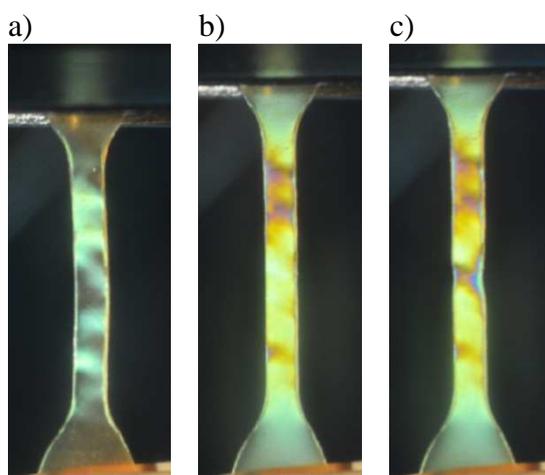


Figure 9 : Images des éprouvettes de traction placées entre polariseur et analyseur croisés à  $45^\circ$  a) en début d'essai, b) en milieu d'essai, c) lorsque le phénomène de striction devient observable

L'image prise en début d'essai, avant déformation, montre une coloration marbrée dans les tons gris. L'absence de coloration vive traduit l'absence de contrainte subie par l'éprouvette. Le contraste est dû essentiellement aux imperfections des interfaces. Lorsque la déformation est appliquée, l'éprouvette se colore au fur et à mesure de l'essai. La couleur jaune est observée pour une faible contrainte appliquée. Lorsque la couleur s'assombrit et passe au rouge et aux pourpres, cela signifie qu'un fort cisaillement fragilise l'éprouvette. La rupture de cette dernière a lieu au niveau de l'une de ces régions à forte contrainte. On observe sur la photo 3 le début de la striction avec la diminution de la largeur en milieu d'éprouvette.

Nous avons également évalué les propriétés mécaniques des matériaux constitués d'oligomères non terminés par le cycle imidazolidone. Le produit LA ne présente pas de propriétés mécaniques mesurables à température ambiante. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux que l'on ne peut soumettre à aucun essai de traction. La courbe contrainte-déformation de l'oligoamide DDA est présentée sur la figure 10. La courbe a été enregistrée dans les mêmes conditions que précédemment.

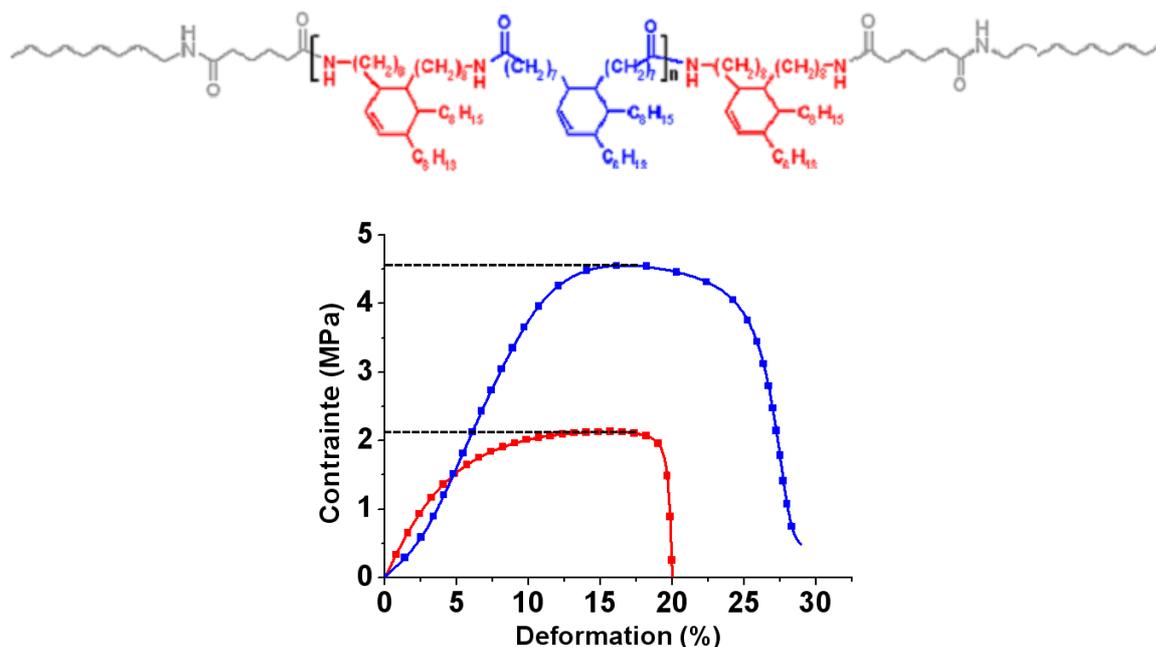


Figure 10 : Représentation du composé DDA (en haut) et comparaison des courbes de tractions des composés **b2**, comprenant un sticker aux extrémités, et DDA, comprenant une alkyle et 2 fonctions amides aux extrémités (en bas).

Lorsqu'on compare à taille de chaînes égale, à savoir les oligomères **b2** et **DDA**, on remarque que le composé DDA a une contrainte à la rupture inférieure de moitié à celle du composé **b2**. Le cycle imidazolidone contribue donc à la cristallisation et aux propriétés mécaniques.

Nous avons effectué des synthèses supplémentaires pour essayer d'améliorer les propriétés mécaniques de nos matériaux en gardant le même sticker UDETA-C6 et en faisant quelques variations sur le bloc central flexible. Parmi les synthèses réalisées, le remplacement du Pripol 1009 utilisé dans toutes les synthèses précédentes comme diacide, par du Pripol 1040 qui présente un taux de trimères plus élevé (de l'ordre de 76%) engendre des structures branchées qui pourraient présenter une connectivité plus importante. La synthèse se déroule selon le même procédé que précédemment en gardant un rapport en nombre de fonctions amines par rapport aux acides et esters additionnés de 1/1. Mais quelle que soit la stratégie appliquée, les propriétés mécaniques restent inférieures à la valeur plafond de 4,5 MPa de contrainte à la rupture enregistrée pour le composé **b2**.

#### IV) Propriétés rhéologiques : faible viscosité en fondu, impact du sticker, cristallisation

Nous caractérisons les propriétés en fondu des composés à différentes températures par rhéologie en écoulement en géométrie cône plan de diamètre 50 mm. À chaque température,

la mesure est réalisée après une attente de 20 minutes pour assurer l'équilibre thermique dans l'échantillon. La viscosité est mesurée pour différents taux de cisaillement (Figure 11).

Une courbe typique est présentée en figure 11, pour le composé **b2** ( $\langle n \rangle = 1$ ) fonctionnalisé par le motif cristallisable UDETA-C<sub>6</sub>. Différentes températures sont testées en partant de la plus haute, de 180°C à la température de fusion (~160°C). La viscosité est constante quel que soit le taux de cisaillement, ce qui est cohérent avec l'image d'un liquide newtonien. Une autre façon de voir ce résultat (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** figure 11), est de tracer l'évolution de la contrainte  $\sigma$  en fonction du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . La contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement à toute température (où la pente définit la viscosité), comme le montrent les ajustements linéaires tracés en lignes continues. D'une façon générale, la viscosité diminue lorsque la température augmente.

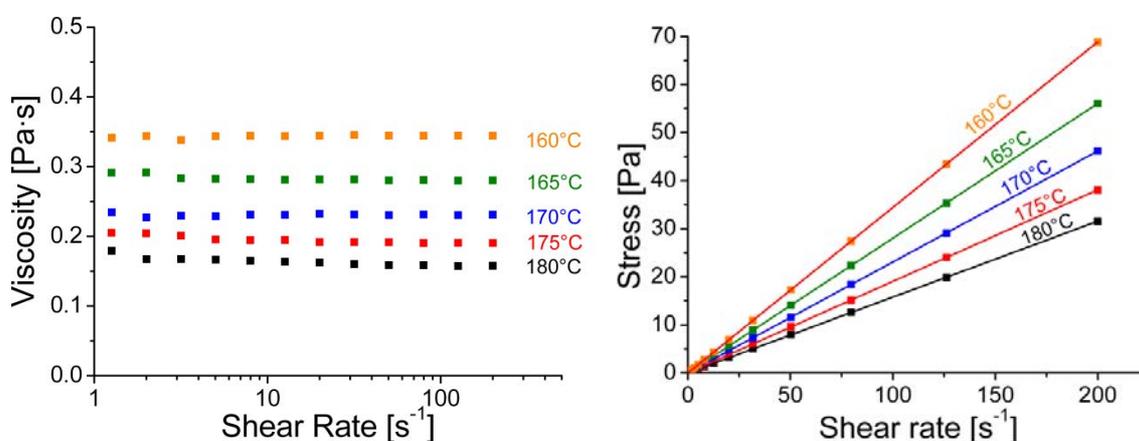
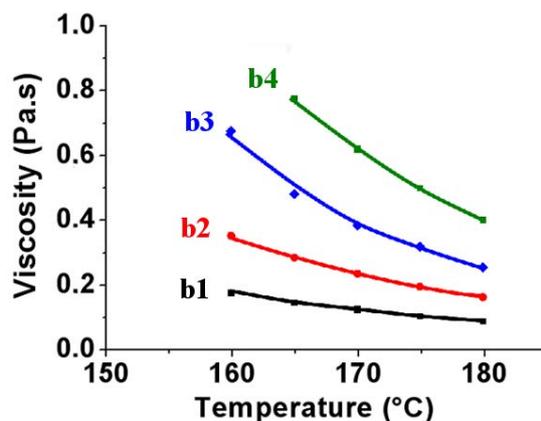


Figure 11 : représentation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (à gauche) et de la contrainte en fonction du taux de cisaillement (à droite) afin d'illustrer le caractère Newtonien du comportement rhéologique du composé b2

Nous avons représenté l'évolution de la viscosité avec la température pour les quatre composés **b1**, **b2**, **b3**, **b4** afin d'illustrer la grande fluidité de nos matériaux en fondu (Figure 12).

a)



	b1	b2	b3	b4
Température	Viscosité (Pa.s)	Viscosité (Pa.s)	Viscosité (Pa.s)	Viscosité (Pa.s)
180	0,084	0,15	0,25	0,39
175	0,098	0,19	0,31	0,49
170	0,11	0,23	0,38	0,61
165	0,14	0,28	0,47	0,76
160	0,17	0,34	0,67	/

b)

Figure 12 : a) Courbes des viscosités en fonction de la température des composés b1-b4 mesurées pour un taux de cisaillement de  $200s^{-1}$ , b) Tableau récapitulatifs des viscosités en fonction de la température pour les composés b1-b4

La viscosité augmente avec la taille des chaînes (Figure 12), comme attendu. Dans tous les cas, la viscosité reste inférieure à 1 Pa.s, ce qui est remarquablement faible. Par comparaison, la viscosité d'un polyamide 6 de masse molaire  $M_w = 18000g/mol$  est d'environ 300 Pa.s à  $250^{\circ}C^7$ . En termes de mise en forme, nos matériaux sont donc très malléables : on peut les qualifier de superfluides.

La remontée des viscosités vers  $160^{\circ}C$  correspond à un début de cristallisation des bouts de chaînes qui empêche les mesures de viscosité à des températures plus basses. D'ailleurs, même à  $160^{\circ}C$ , la mesure doit être faite avec précautions pour ne pas endommager l'appareil car le couple devient brusquement très élevé quand la cristallisation se produit.

## V) Recyclabilité et réutilisation : les propriétés résistent elles à des sollicitations cycliques ?

### 1) Viscosité

Reste désormais à savoir si la viscosité demeure constante avec le temps, autrement dit si les chaînes sont résistantes aux sollicitations mécaniques et thermiques. S'il y a rupture des

chaînes au cours de cycles mécaniques ou thermiques, on s'attend à mesurer une diminution de la viscosité. Nous utilisons un échantillon du composé **b4** dont la viscosité est mesurée en fondu à plusieurs températures. Ce même échantillon subit ensuite un cycle thermique au cours duquel il est cristallisé puis de nouveau fondu. Ce cycle thermique correspond à ce qui se passe quand on recycle un thermoplastique. La viscosité est de nouveau mesurée aux mêmes températures. La superposition des courbes est présentée ci-dessous (Figure 13).

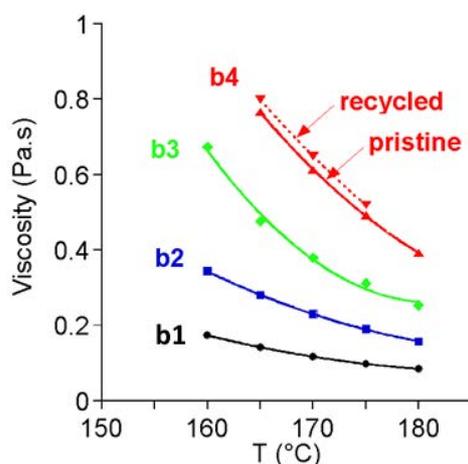


Figure 13 : Courbes des viscosités en fonction de la température des composés b1-b4 mesurées pour un taux de cisaillement de  $200s^{-1}$ , ainsi que du composé b4 cristallisé puis refondu une seconde fois : les viscosités sont reproductibles et ne sont pas affectées par une succession de cycles thermiques.

Nous relevons des valeurs de viscosité similaires entre la première et la seconde mesure en fondu. La viscosité est donc la même avant et après le recyclage ainsi simulé, ce qui est un bon signe quant à la tenue dans le temps des produits.

## 2) Sollicitation mécanique

Le test suivant concerne la réponse à des sollicitations cycliques en extension. Il est réalisé à l'aide de la machine de traction. Nous déformons les éprouvettes de traction en les soumettant à une force de 4N, puis nous relâchons la contrainte pour que l'éprouvette revienne à l'équilibre. Nous sollicitons une seconde fois l'éprouvette et relâchons de nouveau la contrainte. L'opération a été recommencée 3 fois en tout. Les courbes obtenues sont présentées en figure 14.

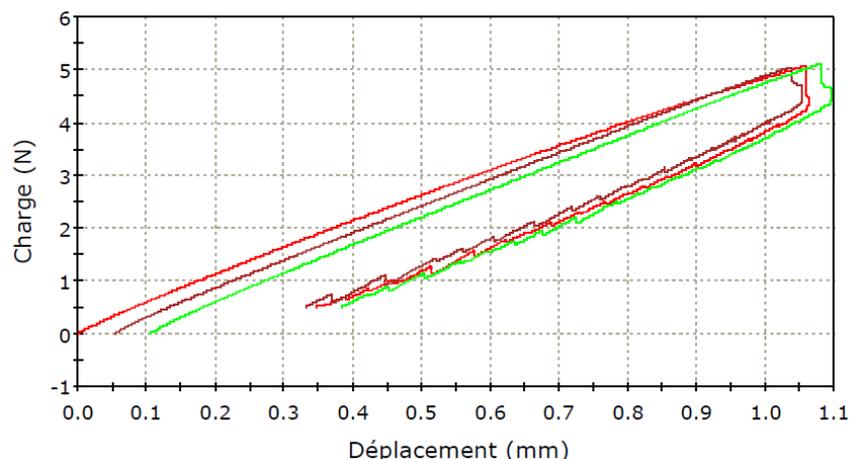


Figure 14 : réponse du composé b2 à une sollicitation cyclique. Succession de charges et décharges et suivi du déplacement qui en résulte.

La force de 5 N appliquée correspond à une contrainte de 0,8 MPa et conduit à une déformation de 4%. On note une réponse plastique de l'oligomère. En effet, à la fin de chaque cycle de sollicitation-relâchement, une déformation résiduelle subsiste dans l'échantillon.

## VI) Forces et faiblesses des polymères supramoléculaires à stickers UDETA-Cn

La stratégie utilisée dans cette partie nous a permis de développer des matériaux présentant des températures de fusion supérieures à 150°C ainsi qu'une viscosité en fondu inférieure à 1 Pa.s quel que soit le taux de cisaillement entre 1 et 300 s<sup>-1</sup>. Les propriétés mécaniques ont été mesurées par des tests de traction : une contrainte et une elongation à la rupture de 4,5 MPa et 40% ont été obtenues. Ces valeurs correspondent à une amélioration de plus du double par rapport au système à stickers UDETA mentionné au chapitre 2 (figure 5). Et dans le même temps la température de fusion est passée de 83°C à 160°C. De nombreux paramètres influant sur la cristallisation ont été identifiés, comme la parité du nombre d'atomes de l'espaceur ou encore la présence de plusieurs ponts amide dans le sticker. En effet, comme déjà suggéré dans d'autres systèmes (figure 15)<sup>8</sup>, l'empilement cristallin entraîne des associations tête à tête et des associations interchaîne par liaisons hydrogène du fait de la présence de tels groupes pontants amide, uréthane ou urée.

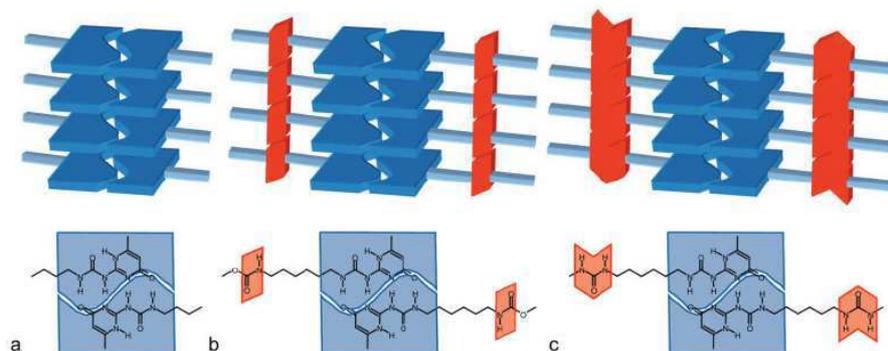


Figure 15 : L'empilement et la cristallisation de motifs UPy est favorisée par les liaisons hydrogène directionnelles des fonctions (b) uréthanes et (c) urées<sup>4</sup>.

Ce type de modèle pourrait s'appliquer assez bien au cas présent. Il explique assez bien pourquoi la cristallisation inhibe l'effet plastifiant des bouts de chaînes, il est aussi cohérent avec la présence d'effets pair/impair.

Il semble toutefois que sur le système étudié dans ce chapitre, les propriétés mécaniques aient atteint un plafond. En effet, quelles que soient les mesures entreprises, les propriétés restent dans la même gamme de contrainte à la rupture. Les propriétés mécaniques semblent de fait limitées par la chimie. Les problèmes de conversion incomplète évoqués à la fin du chapitre 2 ne sont certainement pas étrangers à cette limitation. En effet, un taux de conversion insuffisant entraîne une fraction massique élevée de chaînes incomplètement fonctionnalisées, ce qui fragilise le matériau en limitant la connectivité. Nous verrons au chapitre 4 qu'un design plus judicieux peut nous aider à nous affranchir de cette limitation.

## Partie expérimentale :

### i) Synthèse des oligomères non stickés

Stickers	Mw sticker	Stickers	PRIPOL 1009	PRIAMINE 1074
	[g/mol]	g/ mmol <sub>COOMe</sub> or <sub>COOH</sub>	g/ mmol <sub>COOH</sub>	g/ mmol <sub>NH2</sub>
c2	243.2	9.02/ 37.1	10.58/ 37.1	20.43/ 74.6
d2	327.36	4.41/ 13.5	3.81/ 13.4	7.37/ 26.9
DDA	327.51	5.97/ 18.2	5.24/ 18.4	10.02/ 36.6
LA	200.32	1.86/ 9.3	2.56/ 9	5.10/ 18.6

**Tableau 1** Pesées pour les triblocs avec d'autres motifs pour n = 1 (soit x = 0.5).

### ii) Analyse thermique

Les échantillons ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) à l'aide d'un appareil TA instrument Q1000. Le protocole suivant a été appliqué : premier chauffage à 10 °C/min de -100°C à 250°C, isotherme de 5min à 250°C, refroidissement à -10 °C/min jusqu'à -100 °C, isotherme à -100°C pendant 5min puis second chauffage jusqu'à 250 °C à 10 °C/min. Les enthalpies de fusion ont été mesurés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis en mode « Sigmoidal tangent ». Les températures de fusion sont déterminés au sommet du pic, les températures de transition vitreuse au point d'inflexion. Pour le tribloc fonctionnalisé UDETA-C<sub>5</sub>, une isotherme de 2h à 40°C a été effectuée avant le second chauffage.

### iii) Rhéologie

Les données rhéologiques ont été obtenues à l'aide d'un rhéomètre Anton-Paar MCR 501 équipé d'une géométrie cône-plan de diamètre 50mm. L'échantillon est placé sous la géométrie préchauffée à T=180°C. Des courbes d'écoulement sont obtenues à différentes températures, en faisant varier le taux de cisaillement de 200s<sup>-1</sup> à 2.10<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. À chaque changement de température, les modules de cisaillement G' et G'' sont observés pendant 1000s sous oscillation périodique ( $\gamma = 0.5\%$ ,  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ , une mesure toutes les 10s).

#### iv) Mesures Infrarouge

Les études infrarouge ont été effectuées en transmission sur un spectromètre Brucker à l'aide d'une cellule VTC Specac à différentes températures. Le matériau a été placé entre des plaques de KBr. Les décompositions sont réalisées à l'aide du logiciel OPUS. Les positions des quatre gaussiennes (et leur largeur) sont : 1649.3 (30), 1671 (30), 1696.1 (37) et 1715  $\text{cm}^{-1}$  (35 $\text{cm}^{-1}$ ). Une ligne de base dont le pivot se situe à 1700 $\text{cm}^{-1}$  est également utilisée.

#### v) Propriétés mécaniques

Les propriétés en traction uniaxiale ont été étudiées sur des échantillons de forme haltère (12mm x 2 mm x 1.2mm) à l'aide d'une machine de traction Instron 5564. Les essais ont été effectués à température ambiante, avec une vitesse de 2mm/min. Trois tests indépendants ont été réalisés pour chaque matériau.

Les expériences de DMA sont réalisés sur un appareil TA Q800. La rampe de température est de 3°C/min. Des échantillons de longueur 12mm et de section 5mm x 1.2 mm ont été testés à 1Hz et 2 $\mu\text{m}$  d'amplitude.

## Références

1. Engineering Plastics, Engineering Materials Handbook, Vol.2, ASM International, 883 pages, 1988.
2. Bretz, P.; Hertzberg, R.; Manson, J., Influence of absorbed moisture on fatigue crack propagation behaviour in polyamides. *J Mater Sci* **1981**, *16* (8), 2061-2069.
3. (a) Biemond, G. J. E.; Brasspenning, K.; Gaymans, R. J., Synthesis and selected properties of polyurethanes with monodisperse hard segments based on hexane diisocyanate and three types of chain extenders. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124* (2), 1302-1315; (b) Gaymans, R. J., Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (6), 713-748.
4. Botterhuis, N. E.; van Beek, D. J. M.; van Gemert, G. M. L.; Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P., Self-assembly and morphology of polydimethylsiloxane supramolecular thermoplastic elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (12), 3877-3885.
5. Harding, J. H.; Freeman, C. L.; Duffy, D. M., Oriented crystal growth on organic monolayers. *CrystEngComm* **2014**, *16* (8), 1430-1438.
6. Xie, F.; Zhang, H. F.; Lee, F. K.; Du, B.; Tsui, O. K. C.; Yokoe, Y.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; He, T., Effect of Low Surface Energy Chain Ends on the Glass Transition Temperature of Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1491-1492.
7. Laun, H. M., Das viskoelastische Verhalten von Polyamid-6-Schmelzen. *Rheol Acta* **1979**, *18* (4), 478-491.
8. (a) Kautz, H.; van Beek, D. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Cooperative End-to-End and Lateral Hydrogen-Bonding Motifs in Supramolecular Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4265-4267; (b) Wietor, J.-L.; van Beek, D. J. M.; Peters, G. W.; Mendes, E.; Sijbesma, R. P., Effects of Branching and Crystallization on Rheology of Polycaprolactone Supramolecular Polymers with Ureidopyrimidinone End Groups. *Macromolecules* **2011**, *44* (5), 1211-1219; (c) Appel, W. P. J.; Portale, G.; Wisse, E.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W., Aggregation of Ureido-Pyrimidinone Supramolecular Thermoplastic Elastomers into Nanofibers: A Kinetic Analysis. *Macromolecules* **2011**, *44* (17), 6776-6784.

## Chapitre 4 :

# **Synthèse et propriétés de polymères supramoléculaires à base PA 36-6**

## **Résumé :**

Nous avons tenté d'évaluer au fil du chapitre 3 les forces et les faiblesses de matériaux supramoléculaires semi-cristallins constitués d'oligomères à bloc central flexible apolaire PA36-36 et stickers terminaux cristallisables. Si ces matériaux ont des propriétés thermiques intéressantes et des viscosités en fondu extrêmement basses, en adéquation avec les critères de départ que nous nous étions fixés, les propriétés mécaniques semblent assez éloignées de ce qui serait nécessaire pour envisager une utilisation. En effet, malgré les modulations de composition effectuées en vue d'augmenter la contrainte et/ou l'élongation à la rupture, ces valeurs de performances mécaniques semblent intrinsèquement limitées par la structure des molécules et par les problèmes de conversion incomplète qui accompagnent la synthèse. Nous avons donc décidé de développer une seconde famille d'oligoamides, à partir de la même diamine, des mêmes bouts de chaînes, mais dans laquelle le diacide apolaire est remplacé par un monomère rigide et cristallisable<sup>1</sup>. Dans les composés décrits au chapitre précédent, chaque oligomère comporte au plus deux bouts de chaînes cristallisables. Chaque chaîne est donc reliée au plus à deux cristallites ce qui limite intrinsèquement la connectivité au sein du matériau. C'est pourtant cette connectivité via des liaisons intermoléculaires qui confère au matériau ses bonnes propriétés mécaniques. On le sait, dans les polymères semi-cristallins tels que le PE ou le PA, les connections entre lamelles cristallines sont essentielles aux bonnes propriétés mécaniques puisque ce sont elles qui permettent la transmission des contraintes<sup>2</sup>. L'objectif de ce chapitre est de décrire la synthèse de nouvelles molécules basées sur une séquence multiblocs<sup>3</sup> ainsi que leurs caractérisations chimiques, physicochimiques et mécaniques. La nomenclature PA36-6 indique que le squelette est un polyamide, produit de condensation d'une diamine en C<sub>36</sub> et d'un diacide en C<sub>6</sub>, en l'occurrence la Priamine 1074 et l'acide adipique.

## Table des matières

I) Introduction de segments cristallisables dans les oligomères : synthèse et caractérisation, conséquences attendues en cas de conversion incomplète	133
1) Synthèse des composés à squelette PA36-6	133
2) Analyse RMN	135
3) Illustration de la distribution de masse molaire, analyse SEC	137
4) Evaluation de la proportion d'oligomères pontants	139
II) Influence du nouveau design sur les propriétés thermiques : DSC	141
1) Etude par DSC des composés à squelette PA36-6	141
2) Fractionnement du signal de cristallisation	146
3) Importance de l'histoire thermique	149
III) Influence du design multibloc sur les propriétés rhéologiques	151
IV) Propriétés mécaniques sans recuit et après recuit	151
Bilan	155
Annexe : la DSC modulée	156
Partie expérimentale	161
Références	168



Le nouveau design dont il sera question ici est élaboré dans le but d'établir une connectivité inter chaînes. Nous verrons que c'est également un moyen de pallier la perte de propriétés mécaniques liée aux problèmes de conversion incomplète inévitable en polycondensation. La séquence multiblocs est composée d'une alternance de blocs non cristallisables et de blocs cristallisables. Les bouts de chaînes sont constitués des mêmes stickers que précédemment. Les segments cristallisables insérés dans la séquence multiblocs sont de type adipoyle :  $-C(O)-(CH_2)_4-C(O)$  de structure identique à celle de l'espaceur présent dans les groupements associatifs UDETA-C6. L'objectif de cette approche est de mieux contrôler la nanostructuration et d'atteindre une connectivité supérieure grâce à la cristallisation des bouts de chaînes et des fragments cristallisables situés sur la chaîne principale. En d'autres termes, cette approche s'apparente à certains travaux réalisés de Bates sur des copolymères à blocs de type ABABA décrits au cours du chapitre 1<sup>4</sup>. Une même chaîne pouvant traverser plusieurs cristallites, de meilleures propriétés en rupture sont attendues.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons le procédé de synthèse des oligomères ainsi que la caractérisation chimique des macromolécules obtenues.

Au cours de la seconde partie, nous évaluons les propriétés thermiques des oligomères en fonction de la taille des chaînes, la nature des bouts de chaînes et la composition du bloc central.

Dans la troisième partie, nous évaluons les propriétés rhéologiques des matériaux évoqués dans ce chapitre. Nous verrons si elles sont en adéquation avec les exigences que nous nous étions fixées, à savoir une très faible viscosité en fondu, une température de fusion élevée et des propriétés mécaniques permettant une utilisation dans une application.

Enfin, nous évaluerons les propriétés mécaniques de nos oligomères et verrons si ce nouveau design permet d'améliorer leur tenue mécanique. Nous étudierons également les différences de comportement mécaniques observées selon que les oligomères contiennent ou non des fragments cristallisables dans la chaîne principale.

## I) Introduction de segments cristallisables dans les oligomères : synthèse et caractérisation, conséquences attendues en cas de conversion incomplète

### 1) Synthèse des composés à squelette PA36-6

La synthèse d'oligomères comportant des segments cristallisables dans la chaîne principale se déroule de la même façon que celle des oligomères basés sur des segments souples, à la

différence près que le diacide impliqué dans la réaction est un monomère rigide basé sur une chaîne alkyle linéaire. Nous avons remplacé le Pripol 1009, diacide non cristallisable, par de l'acide adipique qui, une fois polymérisé, forme un fragment à six atomes de carbone terminé par des fonctions amides aux deux bouts, identique à celui qu'on retrouve dans le Nylon 6,6 (figure 1).

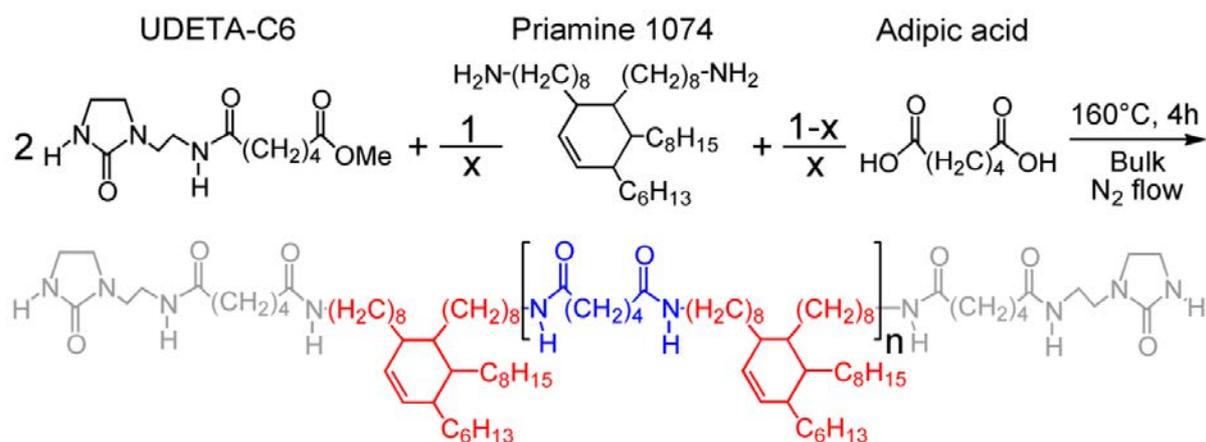
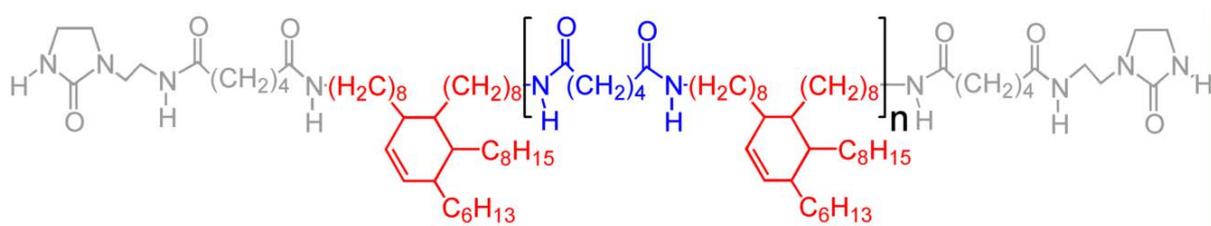


Figure 1 : Schéma réactionnel de la synthèse des composés **a1-a4** et structure chimique de l'oligomère obtenu (le composé **a1** est strictement identique au composé **b1** décrit au cours du chapitre 2)

Le schéma réactionnel demeure inchangé par rapport à celui du chapitre 2 et le produit obtenu en fin de réaction montre une fluidité importante, semblable à celle des polymères supramoléculaires à base PA36-36. A première vue, le remplacement du Pripol 1009 par l'acide adipique n'a donc pas fondamentalement modifié la viscosité. Nous vérifierons quantitativement cette observation au cours de la partie 3 de ce chapitre concernant les propriétés rhéologiques. Plusieurs stœchiométries ont été préparées afin encore une fois d'évaluer l'influence de la taille des chaînes et du taux d'UDETA-C6 sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux ainsi obtenus (tableau 1).

Tableau 1 : liste des composés synthétisés et étudiés au cours de ce chapitre, ainsi que leur composition et la taille des chaînes (**a1** correspond à  $\langle n \rangle = 0$ , **a2** correspond à  $\langle n \rangle = 1$ , **a3** correspond à  $\langle n \rangle = 2$  et **a4** correspond à  $\langle n \rangle = 3$ )



	x [eq.] Feed	$M_w$ [g/mol] calc.	$M_w/M_n$ calc.
<b>a1</b>	1	976	1.06
<b>a2</b>	0.5	1887	1.37
<b>a3</b>	0.33	2710	1.53
<b>a4</b>	0.25	3428	1.63

Un suivi cinétique a été réalisé par IR avec comme conclusion que les temps de réaction sont similaires.

## 2) Analyse RMN

Un suivi RMN a également été réalisé et permet d'évaluer le taux de conversion ainsi que les longueurs moyennes des chaînes. Les tableaux regroupant les déplacements chimiques ainsi que les intégrations attendues et mesurées de tous les oligomères de la série sont fournis dans la partie expérimentale. Un spectre RMN caractéristique des oligoamides obtenus est représenté sur la figure 2 : il s'agit du spectre du composé **a4**.

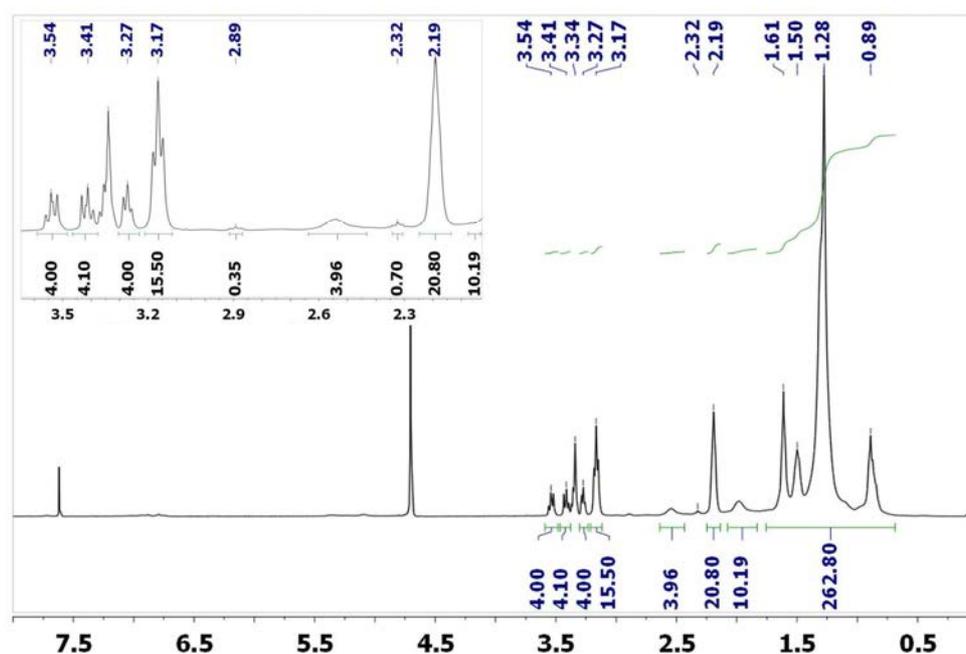


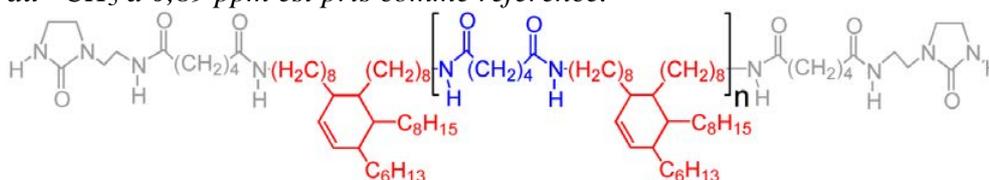
Figure 2 : Spectre RMN du composé **a4** dans le  $CDCl_3$  enregistré à l'aide d'un appareil Brücker 400 MHz

On peut noter dans un premier temps que la solubilité de nos oligomères, à la concentration adéquate pour la RMN, est meilleure pour cette série **a2-a4** que pour la série **b2-b4**. En effet, les différents oligomères ont pu être solubilisés à 1% m/m environ dans le chloroforme sans résidus insolubles visibles à l'œil nu. L'attribution des pics est fournie dans le tableau 2, et également en partie expérimentale. La majorité des signaux a pu être attribuée, mais deux massifs à 1,9 et 2,5 ppm n'ont pas pu être identifiés avec certitude. Ces massifs sont déjà

présents dans les spectres RMN des produits de départ (Pripol 1009 et Priamine 1074) qui sont pourtant des produits distillés, on les retrouve invariablement dans tous les composés dérivés de dimères d'acide. Après polymérisation, ces massifs sont inchangés en termes de déplacement chimique et d'intensité. Il s'agit donc de signaux attribuables à des isomères ou à des produits d'oxydation stables issus de la synthèse des monomères, et qui n'interviennent pas au cours de la polymérisation.

Dans un second temps, on remarque que l'évolution des intensités des pics est en adéquation avec l'évolution de composition des oligomères **a2** à **a4**. En effet, lorsqu'on augmente la taille des chaînes, les intensités des signaux correspondants au fragment UDETA-C6 diminuent par rapport aux signaux des monomères du bloc central. Afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux, nous avons choisi les pics des protons du groupement UDETA-C6 comme références et avons intégré les signaux correspondants aux protons du bloc central pour évaluer la taille des macromolécules. Le tableau ci-dessous, correspondant aux signaux de la molécule **d4**, exemplifie nos calculs :

Tableau 2 : recensement des pics  $^1\text{HNMR}$  du composé **a4** dans le  $\text{CDCl}_3$  ainsi que les attributions des pics, les intégrations mesurées et les intégrations attendues. Le signal des protons du  $-\text{CH}_3$  à 0,89 ppm est pris comme référence.



$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected
0.89	$\text{CH}_3$	277	24
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		240
1.50	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$		
1.98 and 2.54	allylic CH		
1.61	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}$		
2.19	$\text{CH}_2-\text{CONH}$	20.8	20
3.16	$\text{CH}_2-\text{NH}$ (chain)	15.5	16
3.27	$\text{N}-\text{CH}_2$ (ethyl spacer)	4.0	4
3.33	Solvent peak	overlapped	4
3.35	$\text{N}-\text{CH}_2$ (ethyl spacer)		
3.41	$\text{N}-\text{CH}_2$ (imidazolidone)		
3.54	$\text{N}-\text{CH}_2$ (imidazolidone)		

Nous avons évalué la taille moyenne des chaînes en fixant l'intégration du signal à 3.27 ppm, correspondant au groupement  $-\text{CH}_2-$  précédant le cycle imidazolidone, et en la comparant aux intégrations de certains pics de groupements présents sur la Priamine. Les valeurs expérimentales d'intégrations obtenues sont cohérentes avec les valeurs attendues, calculées à

partir des masses molaires visées. L'échantillon **a4** d'après la RMN a donc une taille moyenne de chaîne de  $\langle n \rangle = 3$ .

Enfin, les pics résiduels des fonctions amines et acides non réagies permettent d'évaluer le taux de conversion atteint au cours des synthèses. Ceux-ci sont compris entre 96 et 98% pour les composés **a2-a4**, ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour les composés **b2-b4**. Malgré ces taux de conversion assez élevés, il nous faut dans la suite de ce chapitre, évaluer le taux de molécules qui participent réellement à la cohésion du matériau.

### 3) Illustration de la distribution de masse molaire et analyse SEC

Afin d'illustrer la distribution de masses molaires obtenue par polycondensation et les proportions de chaque population, nous utilisons les formules de Stockmayer qui permettent non seulement de calculer  $M_w$  et  $M_n$  mais aussi de prédire la proportion de chaque oligomère. Sur la figure qui suit (figure 3), le calcul est effectué dans le cas idéal d'une conversion complète.

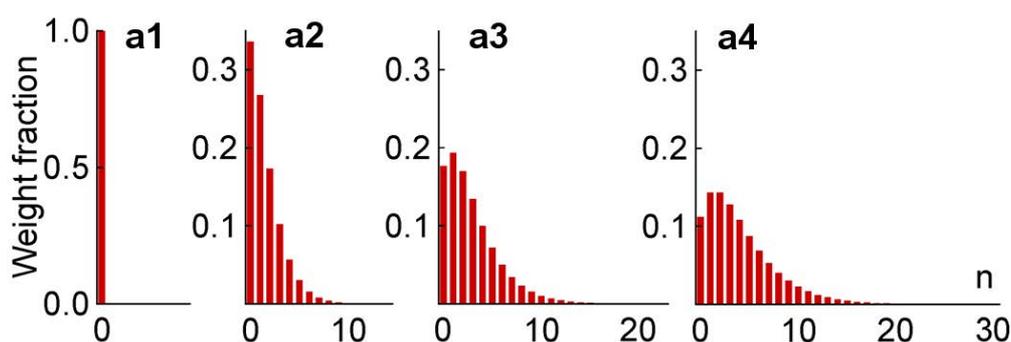


Figure 3 : Histogrammes déterminés grâce aux équations de Stockmayer traduisant la dispersité des masses molaires des composés **a1-a4**

Les prédictions doivent être confrontées aux résultats de SEC. Dans la série PA36-36, nous avons vu que les oligomères de masse supérieure ne sont pas été solubilisés dans le HFIP ce qui engendre un problème d'estimation des masses molaires par troncature des masses élevées. Dans le cas des oligoamides PA36-6, nous ne rencontrons pas de problème de solubilisation dans le HFIP. A la concentration nécessaire pour la SEC (environ 0,5% massique), il a été obtenu des solutions visuellement homogènes exemptes de suspension solide. Le chromatogramme SEC obtenu est présenté sur la figure 4. Cette fois-ci, on constate que la réponse réfractométrique globale ne diminue pas avec la taille des oligomères, ce qui confirme que tout reste soluble. Sur la figure 4 sont également représentées pour comparaison les masses d'étalons PMMA enregistrées dans les mêmes conditions.

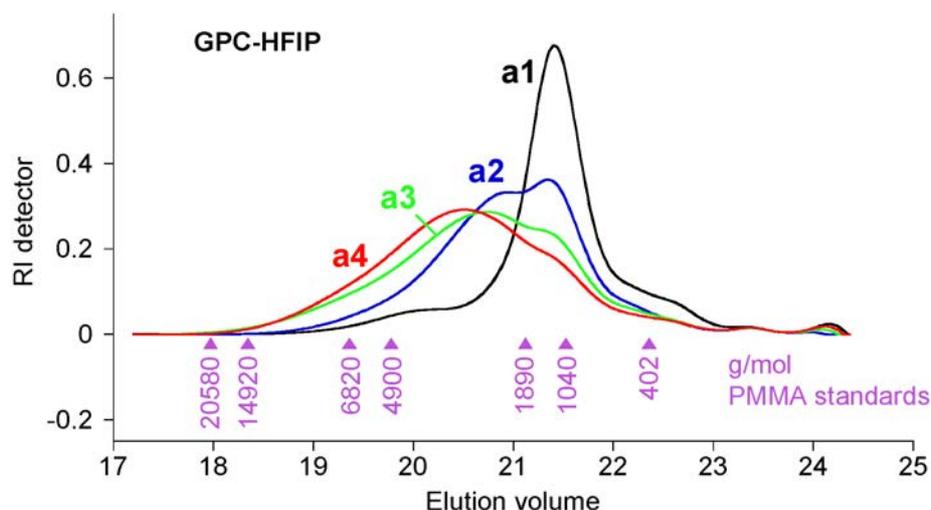


Figure 4 : Résultats SEC obtenus pour les composés **a1-a4** enregistrés dans les mêmes conditions que pour les composés **b1-b4** au chapitre 3, ainsi que les étalons PMMA utilisés

Grâce au fait que les échantillons sont tous solubles, les courbes obtenues pour des oligomères distincts sont bien différenciées et suivent une évolution logique. Ainsi, les volumes d'éluion diminuent lorsque l'on passe de l'échantillon **a2** à **a4**. Les données correspondant aux standards PMMA nous donnent une estimation de l'augmentation de masse molaire correspondante.

Dans le tableau 3, les masses moyennes calculées  $M_w$  ont été obtenues à l'aide des équations de Stockmayer pour une valeur de conversion égale à 0,95. Il apparaît que ces valeurs concordent assez bien avec la  $M_w$  mesurée par SEC sur la base d'un étalonnage PMMA.

Tableau 3 : récapitulatif des données relatives à la composition des oligomères **a1-a4** incluant les résultats SEC

	x [eq.] Feed	$M_w$ [g/mol] calc.	$M_w/M_n$ calc.	$M_w$ [g/mol] exp.	$\langle n \rangle$ exp.
<b>a1</b>	1	976	1.06	1500	0
<b>a2</b>	0.5	1887	1.37	2300	1.0
<b>a3</b>	0.33	2710	1.53	3100	1.9
<b>a4</b>	0.25	3428	1.63	3300	3.0

Pour les composés de plus faible masse molaire (**a1**, **a2**), les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs calculées. Cette différence peut avoir plusieurs origines : la première qui vient à l'esprit est que l'étalonnage PMMA ne convient pas. Ceci d'autant plus que le jeu de colonnes utilisé n'est pas véritablement adapté à la résolution de petites masses. La seconde raison possible tient à la composition de ces oligomères de petite masse. Comme la

nature chimique varie passablement d'un oligomère à l'autre, le quotient  $dn/dc$  n'est pas supposé constant pour toutes les molécules détectées. La dernière raison possible, qui a déjà été observée dans d'autres familles de polymères supramoléculaires, est l'existence d'agrégats.

#### 4) Evaluation de la proportion d'oligomères pontants

Evaluons maintenant la proportion d'oligomères pontants. Pour qu'une molécule apporte de la connectivité, il faut qu'elle soit reliée au moins à deux autres molécules. Il est donc nécessaire que se trouvent présents au moins deux groupes cristallisables. Dans la série **b2-b4**, composée de blocs centraux mous où seuls les bouts de chaînes sont cristallisables, la présence de chaînes incomplètement fonctionnalisées, c'est-à-dire terminées à une extrémité ou aux deux extrémités par des fonctions ester, acide ou amine non réagies a surement des conséquences très importantes sur les propriétés physiques. Dans la série **a2-a4**, le problème ne se pose pas dans les mêmes termes car il existe des segments cristallisables en bouts de chaînes mais aussi au milieu des chaînes. Si nous appliquons le même critère, à savoir la présence d'au moins deux groupes cristallisables par chaîne, la présence d'oligomères incomplètement fonctionnalisés apparaît comme beaucoup moins critique dans cette série. En effet, dès lors que la molécule comporte deux unités adipamides, que ce soit dans la chaîne principale ou aux extrémités, la molécule peut participer à la connectivité. Ainsi, des chaînes qui ne comportent qu'un seul sticker UDETA-C6 peuvent être pontantes malgré tout si elles présentent un fragment cristallisable en milieu de chaîne. De ce fait, les problèmes liés à la conversion incomplète sont beaucoup moins cruciaux.

C'est ce que nous allons essayer d'évaluer quantitativement en représentant dans des couleurs différentes les histogrammes des espèces pontantes et non pontantes à un taux de conversion de 95%.

La figure 5 représente les différents histogrammes obtenus à l'aide des équations de Stockmayer à 95% de conversion pour les 4 tailles de chaînes. La proportion de molécules non pontantes reste notable dans les petites masses mais dès que  $X_n$  est supérieur à 3, toutes les molécules peuvent participer à la connectivité du matériau.

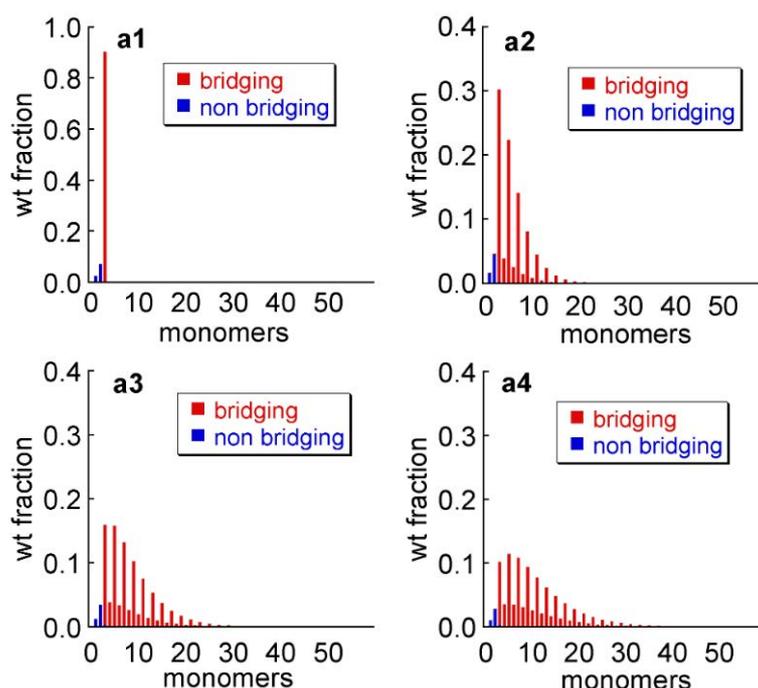


Figure 5 : Histogrammes représentant la dispersité des oligomères **a1-a4**, incluant une différenciation entre oligomères non pontants en bleu (ne comprenant qu'un seul segment cristallisable, ou aucun) et les oligomères potentiellement pontants en rouge (comprenant au moins deux fragments cristallisables, qu'ils soient au milieu ou en extrémité de chaîne)

Ces histogrammes montrent aussi que la proportion globale d'espèces non pontantes par oligoamide est maintenant faible ce qui, nous l'espérons, devrait permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de nos matériaux supramoléculaires.

Afin d'illustrer l'apport considérable des fragments rigides en chaîne principale des oligomères, nous avons estimé la fraction massique d'oligomères non pontants dans les oligoamides **a4** et **b4** en fonction du taux de conversion en monomère. Le graphe résultant est présenté sur la figure 6.

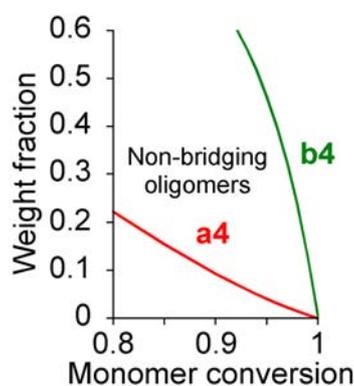


Figure 6 : Courbe représentant la variation de la fraction massique d'oligomères non pontants en fonction du taux de conversion pour un composé de chaque famille (PA36-36 et PA36-6)

A 100% de conversion, les deux courbes se rejoignent mais leur évolution à plus faible conversion est radicalement différente. Nous avons constaté dans le chapitre 2 qu'un taux de conversion de 95% est néfaste pour l'obtention de chaînes téléchéliques symétriques. En effet, le taux de chaînes terminées que d'un côté ou non terminé par UDETA-C6 croît de manière exponentielle lorsque la conversion diminue. En introduisant des segments cristallisables au milieu des chaînes, qui serviront de ponts en lieu et place des bouts de chaînes manquants, le nombre d'oligomères non pontants diminue fortement puisqu'il n'est plus que de l'ordre de 7 à 8% pour un taux de conversion de 95% contre près de 40% pour la série PA36-36. Cette tendance se confirme pour les deux séries d'oligomères quelle que soit la taille des chaînes comme en atteste la figure 7.

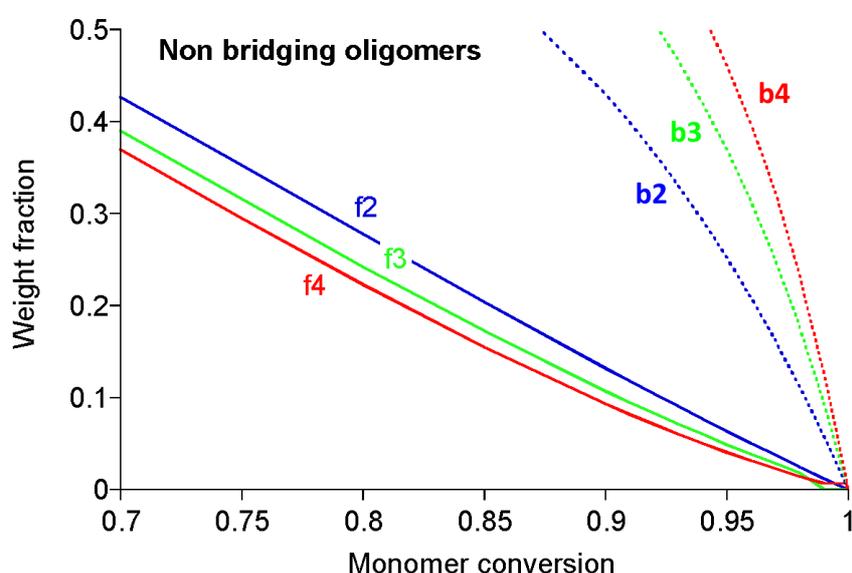


Figure 7 : Courbe représentant la variation de la fraction massique d'oligomères non pontants en fonction du taux de conversion pour tous les composés

Le design multibloc permet d'assurer une plus grande robustesse vis-à-vis des problèmes de conversion incomplète et il s'agit donc d'une caractéristique essentielle à prendre en compte pour des polymères supramoléculaires obtenus par polycondensation. Dans les parties qui suivent, nous examinerons l'impact de ce design sur les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques.

## II) Influence du nouveau design sur les propriétés thermiques : DSC

### 1) Etude par DSC des composés à squelette PA36-6

L'introduction d'entités cristallisables au sein des oligoamides ne peut pas être sans conséquence sur les propriétés thermiques des matériaux supramoléculaires considérés. L'objectif de cette partie 2 est de déterminer l'influence de ces entités sur la T<sub>g</sub> et sur la température de fusion, ainsi que sur l'enthalpie de fusion et de cristallisation. Avant d'entamer l'étude DSC, il faut déterminer la gamme de température à laquelle nous pouvons exposer nos matériaux sans les détériorer. Nous avons soumis le composé **a2** à un essai d'ATG et la courbe représentant la perte de masse en fonction de la température est présentée sur la figure 8.

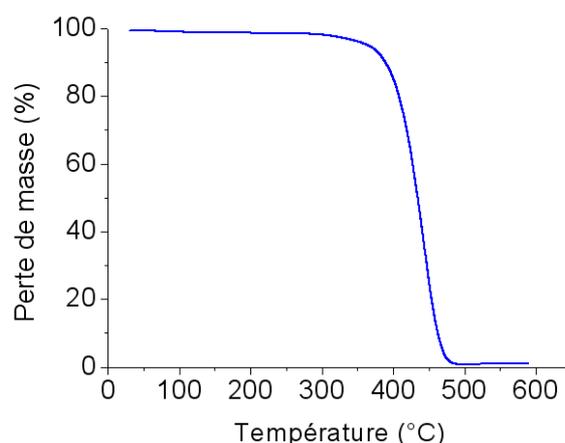


Figure 8 : Courbe représentant la stabilité thermique des composés de la série PA6-36 (perte de masse en fonction de la température)

Nous constatons que nos matériaux présentent une bonne résistance thermique entre 0 et 350°C. Dans cette gamme de température, la perte de masse est en effet d'un peu moins de 2%, correspondant probablement à de l'eau adsorbée et/ou absorbée. Étant donné que la présence d'eau détériore les propriétés mécaniques de matériaux à base de polyamides<sup>5</sup>, cette faible valeur est bénéfique pour nos oligomères.

Dans un premier temps, nous avons étudié les composés **a2-a4** par DSC classique en utilisant des rampes de température de  $\pm 6$  ou  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Pour cette étude, nous avons conservé les stickers UDETA-C6 et avons uniquement fait varier le bloc central (taille ou composition). La Figure 10 regroupe les thermogrammes enregistrés des composés **a2-a4**. Les données obtenues à l'échauffement sont présentées sur le volet de gauche. Dans tous les cas, on observe un endotherme de fusion s'étalant sur environ 40°C. Ce signal correspond à la fusion des zones cristallines. Il s'agit d'un signal complexe dont la forme dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Cet aspect sera traité dans la suite de ce chapitre. L'exotherme de cristallisation est visible au refroidissement (volet de droite). Là encore, il s'étale sur une large gamme de température et il est évident qu'il s'agit d'un signal complexe.

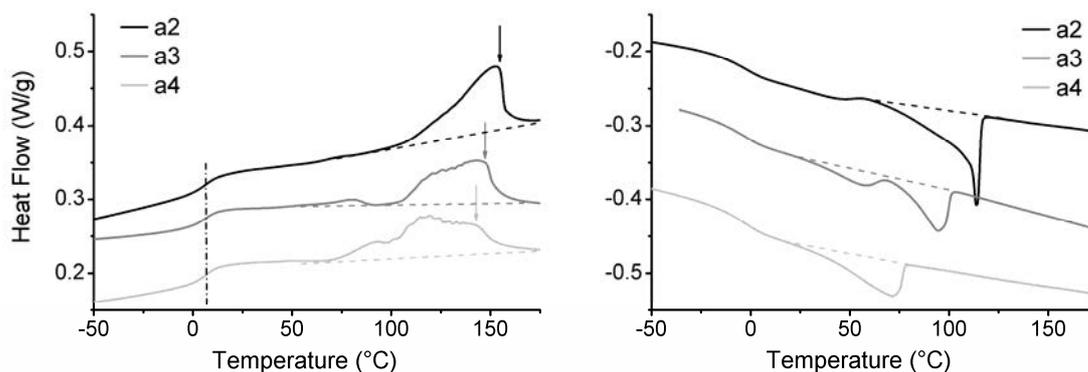


Figure 9 : Thermogrammes DSC des composés **a2-a4** enregistrés au second échauffement (à gauche) et au refroidissement (à droite) à 6°C/min.

Par rapport aux thermogrammes de la série PA36-36 présentés au chapitre 2, on constate que l'allure des spectres est assez différente. Les endothermes de fusion sont élargis et les températures de fusion sont globalement plus basses que celle des composés PA36-36 alors qu'à l'inverse, les températures de transition vitreuse sont supérieures. Le tableau récapitulatif des résultats thermiques est présenté ci-dessous.

Tableau 4 : Récapitulatif des résultats thermiques des composés **a2-a4**

Composé	$\langle n \rangle$	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
<b>a2</b>	1	7	152	114	22	17
<b>a3</b>	2	7	150	95 / 56	22	14
<b>a4</b>	3	6	142	71	24	12

La T<sub>g</sub> des composés de la série PA36-6 est située entre 0 et 15°C, soit en moyenne supérieure de 20°C à celle des composés de la série PA36-36. Ceci s'explique par la composition des blocs centraux. La série basée sur le squelette PA36-36 présente un bloc central amorphe et flexible conduisant à une T<sub>g</sub> basse, inférieure à 0°C. La série basée sur le squelette PA36-6 comporte des segments cristallisables à base d'acide adipique en chaîne principale. La cristallisation de ces segments limite la mobilité des chaînes situées dans les zones amorphes ce qui a pour conséquence d'augmenter la T<sub>g</sub> du matériau de plusieurs degrés<sup>6</sup>. Ceci nous suggère que les blocs centraux sont effectivement cristallisés à température ambiante.

Les enthalpies de fusion rapportées dans ce chapitre sont déterminées à l'aide du programme Thermal Analysis en appliquant pour l'intégration un ajustement sigmoïdal de la ligne de base. Les résultats sont présentés sur la tableau 4. On peut noter que les valeurs mesurées ici sont presque deux fois supérieures aux valeurs mesurées lorsque la chaîne principale n'est pas cristallisable. Les segments cristallisables supplémentaires introduits en milieu de chaînes sont présents en grand nombre et peuvent cristalliser entre eux. Il n'est pas exclu qu'ils puissent aussi co-cristalliser avec les espaceurs du groupement terminal en raison de

leurs structures similaires. La largeur et l'aspect des endothermes de fusion et surtout la forte variation en fonction de l'histoire thermique semble bien indiquer que des structures hors équilibre mais cinétiquement favorisées se forment au cours des refroidissements. La fusion/recristallisation de ces structures où peuvent coexister des agrégats mixtes et bien d'autres types de défauts explique les ondulations observables sur les thermogrammes des composés **a3** et **a4**. Ces ondulations correspondent à des fusions et cristallisations successives. A chacune de ces oscillations, le système se rapproche donc peu à peu de l'équilibre thermodynamique.

Globalement, on peut affirmer que les propriétés thermiques sont lourdement affectées par l'introduction des segments cristallisables dans la chaîne principale : la température de fusion des composés est modifiée, diminuant de quelques degrés, les massifs de fusion s'élargissent sur une large gamme de température, les structures métastables se multiplient. Néanmoins, les enthalpies de fusion augmentent de façon significative indiquant un taux de cristallinité supérieur. Dans la suite de ce chapitre, nous examinons les conséquences de tous ces changements sur la tenue thermique, les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques à température ambiante.

Un autre paramètre à évaluer est le rôle des bouts de chaînes cristallisables dans la structure multibloc. Nous avons synthétisé un oligomère sur le modèle du composé **a4**, mais en remplaçant le sticker UDETA-C6 terminal par une chaîne alkyle également cristallisable mais dépourvue de groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes en bout de chaîne. La synthèse est faite en utilisant les mêmes rapports stœchiométriques entre diacides et diamines mais en remplaçant UDETA-C6 par une dodecylamine greffée sur un acide adipique (on appellera ce bout de chaîne Dodecyl-C6).

La structure chimique ainsi que les thermogrammes à l'échauffement et au refroidissement sont présentés sur la Figure 10.

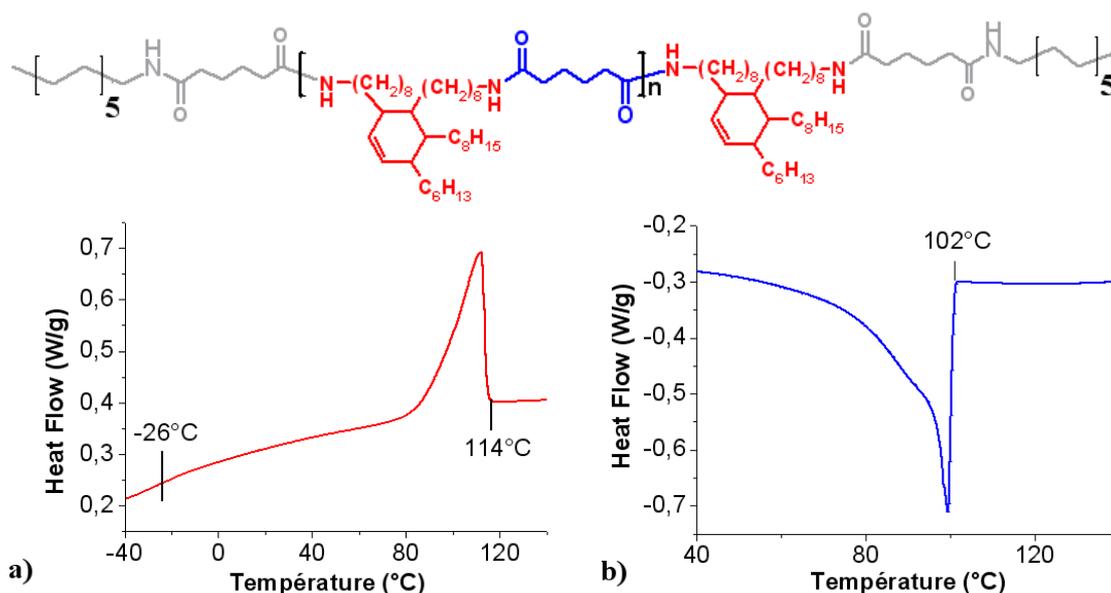


Figure 10 : DSC du composé DDA2 dépourvu de cycles imidazolidone en bout de chaîne. En haut, structure chimique du composé analysé, a) Second chauffage du cycle DSC à 6°C/min avec  $T_g$  et  $T_f$ , b) thermogramme du refroidissement à -6°C/min avec cristallisation des fragments rigides de la chaîne principale

La température de fusion du composé DDA2 est de 114°C, alors qu'elle est proche de 150°C pour le composé porteur de groupements UDETA-C6. Les enthalpies de fusion et de cristallisation sont moins affectées, puisqu'elles sont respectivement à 25 et 20 J/g contre 27 et 15 pour le composé **a4**. Enfin la  $T_g$  est diminuée de plus de 20°C, passant à -26°C au lieu de 0°C pour le composé **a4**. La suppression du groupement associatif terminal a donc des conséquences néfastes sur les propriétés thermiques de nos matériaux. Les seuls segments cristallisables dans la chaîne principale des oligomères ne suffisent pas à l'obtention de bonnes propriétés thermiques (*i.e.* température et enthalpie de fusion élevées). Les propriétés mécaniques du composé DDA2 sont mentionnées plus loin.

Les propriétés thermiques mentionnées ci-dessus ont été enregistrées au refroidissement et immédiatement après, à l'échauffement. Les thermogrammes enregistrés correspondent donc à l'état obtenu après un refroidissement à -6°C/min ou -10°C/min, état hors équilibre, arbitraire mais facilement reproductible. Quand à l'inverse le thermogramme est enregistré après un long repos à l'ambiante (on remarque ici que la température ambiante est supérieure à la  $T_g$ ), l'allure du thermogramme est tout à fait différente. Ainsi, des spectres caractéristiques du composé **a4** réalisés après un repos de 48 heures et après un refroidissement à -10°C/min sont présentés sur la Figure 11. On remarque immédiatement que moyennant un temps de repos suffisant, la structure complexe du thermogramme s'atténue et l'on observe un pic de fusion beaucoup plus classique à une température bien définie, bien évocateur d'un système proche de l'équilibre thermodynamique.

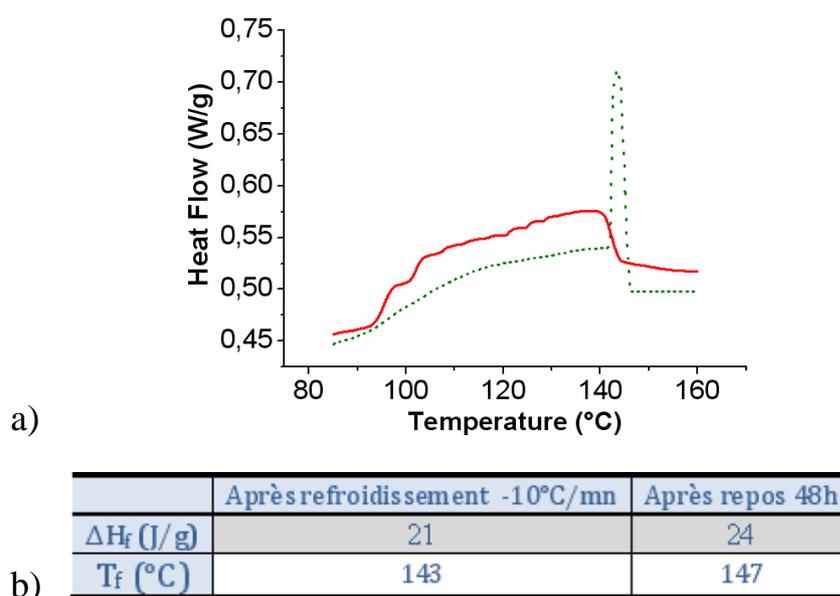


Figure 11 : a) comparaison des massifs de fusion du composé **a4** enregistré au cours du second chauffage (en rouge) et au cours du premier chauffage après 48 heures de repos à température ambiante (en vert), b) Données thermiques correspondantes

Laisser les composés au repos à température ambiante revient donc en quelque sorte à effectuer un recuit qui permet de passer d'une structure frustrée à une structure moins frustrée, plus proche de l'équilibre. Ce fait a des conséquences importantes sur les propriétés thermiques de ce type de polyamide si on envisage une utilisation comme thermoplastique. En effet, après un refroidissement brutal, la cristallisation survient rapidement. C'est un avantage car cela permet de démouler rapidement les pièces mais c'est aussi un inconvénient car le matériau ainsi obtenu, étant médiocrement cristallisé, ne donnera pas le maximum de ses propriétés. Ce point sera examiné plus bas mais le résultat qui précède suggère déjà que, sans qu'il y ait besoin d'intervenir, le matériau retrouvera peu à peu ses qualités simplement après un temps de repos à température ambiante.

## 2) Fractionnement du signal de cristallisation

La DSC classique nous a fourni des informations intéressantes sur la fusion et la cristallisation des motifs rigides ainsi que sur la  $T_g$ . Elle nous a permis d'évaluer les températures clé de nos matériaux, déterminantes pour d'éventuelles applications. Toutefois, elle ne nous a pas permis de comprendre le déroulement de la cristallisation et de la fusion, les phénomènes qui s'y déroulent et les paramètres qui permettent d'optimiser celles-ci pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques possibles. En effet, la structuration des oligomères à l'échelle du nanomètre et les propriétés mécaniques dépendent de la cristallisation. Il n'est pas possible au cours d'un essai en DSC d'optimiser en même temps sensibilité et résolution. De plus, les transitions observées sont dans notre cas difficiles à interpréter car la DSC ne peut mesurer que la somme du flux de chaleur dans le calorimètre.

Un point qui mérite d'être souligné, dans l'étude qui précède, est que ce n'est pas la  $T_g$  qui fige la structure hors équilibre. Au refroidissement, la  $T_g$  apparaît vers 0 à 10°C alors que des structures métastables apparaissent dès que le composé commence à cristalliser et dans la suite, on constate qu'il faut faire fondre une grande partie des cristaux initialement formés pour s'approcher de la structure à l'équilibre. C'est donc bien avant tout la cristallisation qui gêne la cristallisation. Dans la série PA36-36, où chaque molécule ne comporte qu'un seul type de fragments cristallisables, on ne rencontre pas ce genre de comportement. Ici, la molécule comporte deux types de fragments cristallisables : les bouts de chaîne et les segments adipamides, séparés les uns des autres par des fragments non cristallisables. Les deux types de fragments cristallisables forment des clusters distincts mais il n'y a pas macroséparation de phases à cause de la connectivité de la molécule. Le problème vient du fait que ce ne sont pas nécessairement les clusters dont le point de fusion est le plus élevé qui cristallisent en premier au refroidissement. Afin de résoudre ce problème et d'établir un peu plus précisément le scénario de fusion/cristallisation qui s'observe dans ces composés, nous avons appliqué une méthode décrite dans la littérature<sup>7</sup> qui revient à stopper la cristallisation à un stade plus ou moins avancé et à mesurer immédiatement le point de fusion des espèces formées de façon à les identifier : c'est la méthode dite de fractionnement. Celle-ci s'opère suivant le schéma présenté sur la Figure 12.

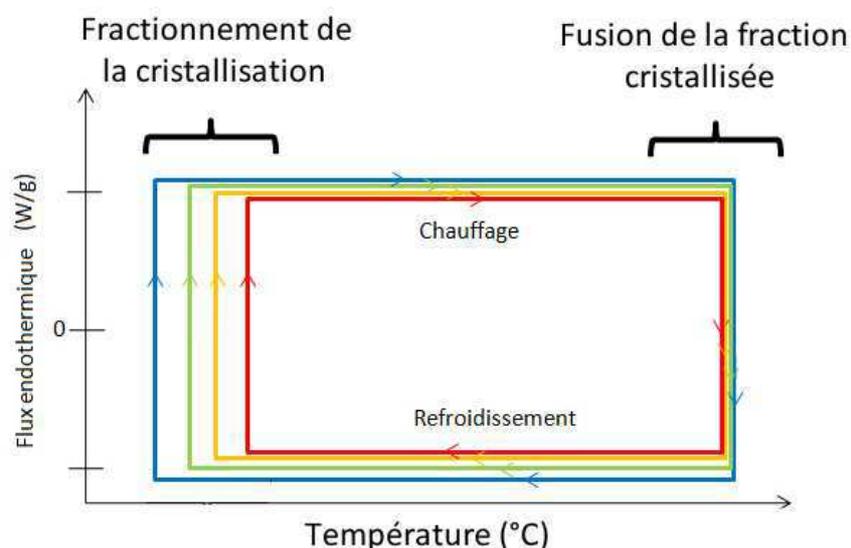


Figure 12 : Méthode de fractionnement du massif de cristallisation : les cycles de refroidissement sont arrêtés au centre du massif de cristallisation, en divers endroits, et la fusion des cristallites issus de ces cristallisations permet d'identifier l'ordre de cristallisation des fragments cristallisables.

Ainsi, au cours du cycle de refroidissement, nous arrêtons la rampe de température au milieu du massif de cristallisation, et immédiatement nous enchaînons sur un échauffement afin de vérifier quelle espèce cristalline fond en premier. Nous effectuons une succession de cycles

de chauffages et de refroidissement pour établir l'ordre de cristallisation des fragments rigides des oligomères. Sur la Figure 13 sont présentés l'ensemble des thermogrammes issus du fractionnement des cycles de chauffage et refroidissement.

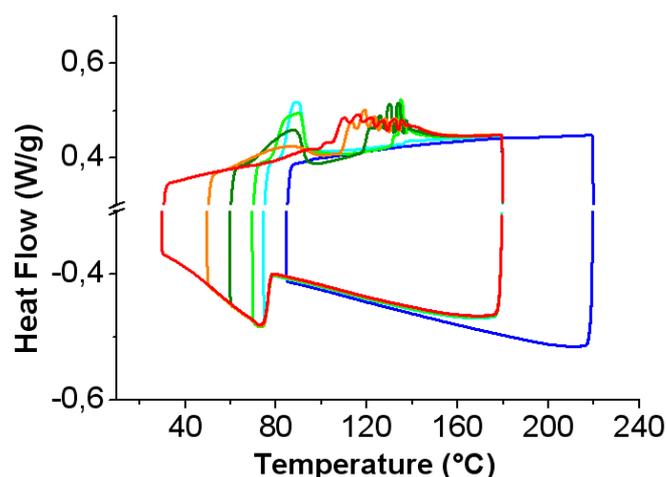


Figure 13 : Fractionnement du signal de cristallisation et fusion des massifs issus de cette cristallisation fractionnée

D'abord nous avons arrêté le refroidissement au pied du massif de cristallisation (courbe bleu foncé). Puis nous avons fractionné le massif de cristallisation en cinq points et analysé les courbes de fusion résultantes. La Figure 14 comporte les zones du massif de fusion et de cristallisation agrandies pour une meilleure visibilité.

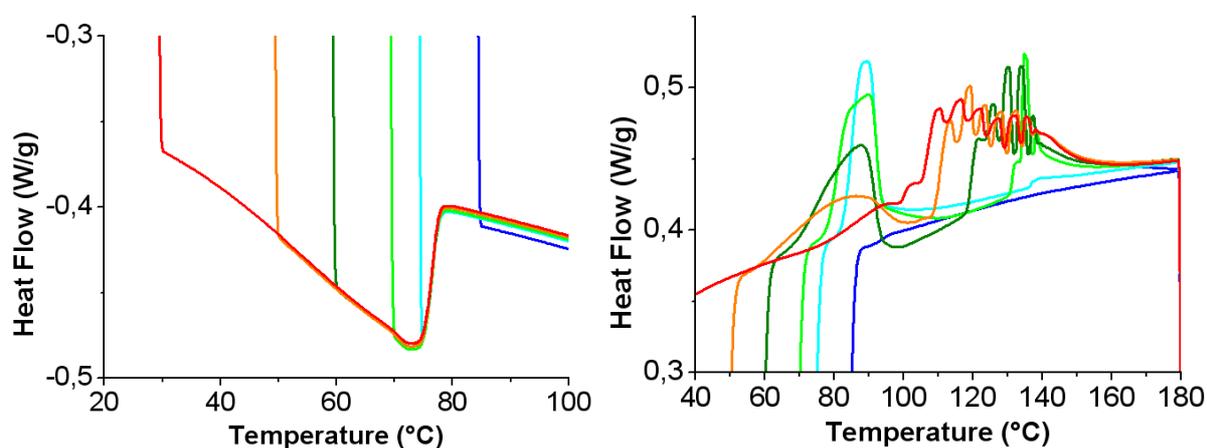


Figure 14 : fractionnement du pic de cristallisation et fusion des zones cristallines issues du fractionnement avec à gauche le refroidissement zoomé sur la zone de fractionnement du pic de cristallisation du composé **a4** et à droite l'échauffement, zoomé sur la zone des pics de fusion résultant du fractionnement

Dans un premier temps, nous pouvons noter que lorsqu'on arrête le refroidissement au pied du massif de cristallisation (courbe bleu foncé), l'échauffement suivant ne révèle aucune

fusion, ne serait-ce que résiduelle. La courbe bleu ciel, correspondant au début du massif de cristallisation, conduit à un pic de fusion intense à basse température et à un pic de très faible intensité à haute température. Il apparaît donc que les premiers segments qui cristallisent sont les blocs adipamide de la chaîne principale. Les bouts de chaînes ne cristallisent que très faiblement. Statistiquement, il est logique de penser que, les fragments du bloc central étant en nombre plus important, ce sont eux qui cristallisent en premier et en plus grand nombre. Mais le taux de bouts de chaînes par rapport aux segments centraux est de 1 pour 3 (en moles) ce qui laisse penser qu'on devrait observer une cristallisation plus importante des bouts de chaînes que ce qu'on a obtenu dans la réalité. Il apparaît donc que c'est la cristallisation des segments du bloc central qui gêne la cristallisation des bouts de chaînes.

La courbe suivante, en vert clair, semble confirmer une tendance : le fractionnement du pic de cristallisation permet de séparer le massif de fusion, normalement constitué d'un seul très large pic pour le composé **a4**, en deux massifs plus petits mais bien séparés. Au fur et à mesure que l'on laisse la cristallisation se poursuivre, le pic à basse température diminue en intensité par rapport au signal à plus haute température. La cristallisation des bouts de chaînes UDETA-C6 se fait donc dans un second temps : en effet, examinons l'évolution lorsqu'on passe de la courbe vert clair, à la courbe vert foncé puis à la courbe orange, le massif à haute température s'intensifie et s'élargit et les motifs ondulés apparaissent. La courbe rouge correspond au cycle de température habituel qui englobe tout le massif de cristallisation. Plus la cristallisation avance, plus la forme des spectres se rapproche de celle de la courbe en rouge.

On peut donc déduire de ce fractionnement que la cristallisation se fait par étapes : à  $-10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , les segments du bloc central cristallisent en premier, ce qui limite la mobilité. Cette mobilité restreinte empêche la cristallisation efficace des bouts de chaînes qui cristallisent quand même, mais dans des structures très défectives, ce qui génère un massif de fusion large et pourvu de motifs ondulés indiquant des fusions et cristallisations successives.

### 3) Importance de l'histoire thermique

A ce stade, il est clair que l'histoire thermique est d'une importance capitale sur la morphologie de ces composés. Nous avons vu qu'après un long repos, la cristallinité est plus grande que immédiatement après refroidissement. Afin de mesurer les propriétés mécaniques dans un état physique représentatif de cet état ultime du matériau, nous avons mesuré l'enthalpie de fusion après différents temps de recuit. Afin de vérifier quelles sont les meilleures conditions de cristallisation, nous avons effectué des cycles thermiques d'échauffement et de refroidissement en DSC sur le composé **a2** en intégrant entre les cycles successifs des périodes de recuit de durées plus ou moins longues suivant le schéma de la Figure 15a). A titre de comparaison, nous avons effectué les mêmes cycles sur le composé **b2** dont le squelette est de type PA36-36. Les résultats sont présentés sur la Figure 15b et 14c.

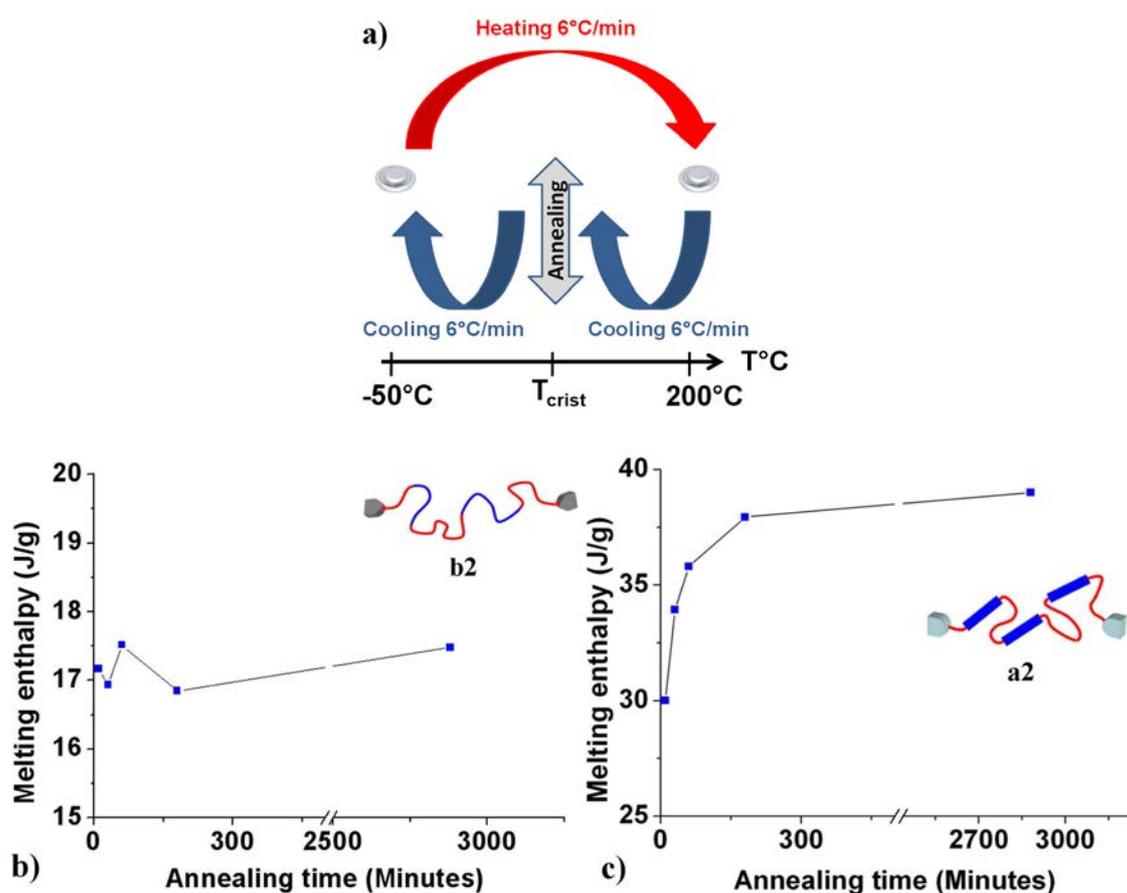


Figure 15 : a) représentation schématique des cycles thermiques appliqués au composés **a2** et **b2** et variation des enthalpies de fusion en fonction du temps de recuit à 100°C b) dans la famille PA36-36 (**b2**) et c) dans la famille PA36-6 (**a2**)

Pour le composé **b2**, le recuit à 100°C ne semble avoir aucune incidence sur les propriétés thermiques du matériau quel que soit le temps de recuit. A l'inverse, les propriétés thermiques du composé **a2** dépendent grandement du temps de recuit auquel il est soumis : un temps de recuit d'environ 200 minutes à 100°C semble conduire à une cristallisation optimisée.

Nous avons démontré dans cette partie que les propriétés thermiques des composés à base PA36-6 décrits dans ce chapitre présentent une dépendance vis-à-vis de leur histoire thermique, contrairement à celles des dérivés PA36-36 qui sont indépendantes de leur passé thermique. La cristallisation optimale des bouts de chaînes nécessite un recuit afin de fondre les fragments en C6 du bloc central pour donner plus de mobilité aux chaînes dont les bouts peuvent alors mieux s'agencer. Il reste à vérifier si les propriétés mécaniques et la microstructure dépendent également de ces recuits.

### III) Influence du design multibloc sur les propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des composés basés sur le squelette PA36-6 ont été étudiées. Pour cela, nous avons mesuré la viscosité des oligomères en fonction du taux de cisaillement ainsi qu'en fonction de la température (Figure 16).

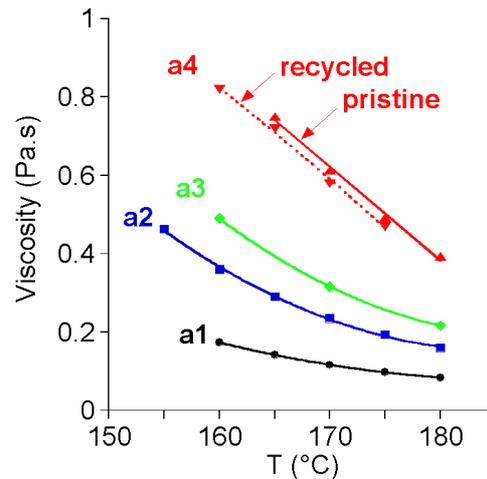


Figure 16 : Viscosités en fondu des composés **a1-a4** en fonction de la température

La rhéologie confirme la première impression visuelle à savoir la très faible viscosité des composés en fondu. Les courbes de la figure 16 sont très similaires à celles qui avaient été obtenues sur la série PA36-36. En fondu, la nature des monomères de la chaîne semble avoir assez peu d'importance. L'expérience appelée "recyclage" qui consiste à remesurer la viscosité après un deuxième cycle de cristallisation-fusion est également présentée sur la figure 16. Il apparaît que la viscosité est inchangée après ce traitement confirmant la bonne résistance thermique de cette famille d'oligoamides.

### IV) Propriétés mécaniques sans recuit et après recuit

Les propriétés mécaniques à température ambiante des matériaux ont été étudiées par des essais mécaniques en traction uniaxiale à 2mm/min. Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer les propriétés mécaniques de nos matériaux en fonction du recuit. Si les propriétés thermiques semblent dépendre grandement du temps de recuit, les conditions pour atteindre les meilleures propriétés mécaniques doivent être confirmées avant de tester l'intégralité de la série d'oligomères. Deux éprouvettes de traction préparées à partir du produit **a3** sont testées : l'une est sollicitée mécaniquement quelques minutes après sa mise en

forme tandis que l'autre a subi préalablement un recuit de 4 heures à 100°C suivi d'un retour à température ambiante à une vitesse faible, inférieure à 1°C/minute. Les deux éprouvettes ont subi l'essai de traction selon les mêmes conditions opératoires. Les courbes de traction obtenues sont fournies dans la Figure 17.

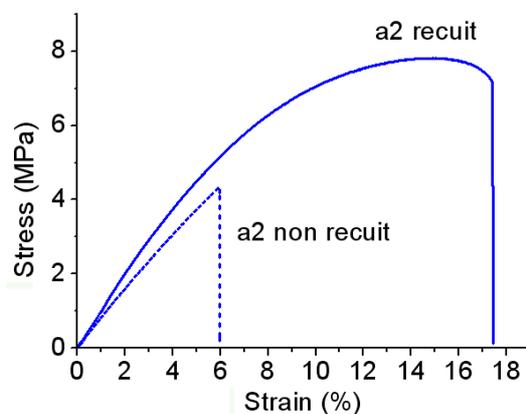


Figure 17 : Schéma réactionnel de la synthèse des composés **a1-a4** et structure chimique de l'oligomère obtenu (le composé **a1** est strictement identique au compos

Les courbes ci-dessus nous révèlent que le recuit exerce un effet considérable sur les propriétés mécaniques, au même titre qu'elle en exerce sur les propriétés thermiques. La contrainte et l'élongation à la rupture de l'échantillon non recuit sont respectivement de 4,4 MPa et 6% tandis qu'une fois recuit, ces valeurs grimpent à 7,8 MPa et 17%.

Les essais de traction suivants ont été poursuivis sur des échantillons recuits durant 4 heures à 100°C. Les oligomères **a2-a4** sont sollicités selon les conditions décrites en début de section. La Figure 18 représente les courbes contrainte-déformation obtenues pour les multiblocs fonctionnalisés UDETA-C6 de taille moyenne  $n = 1, 2$  et 3.

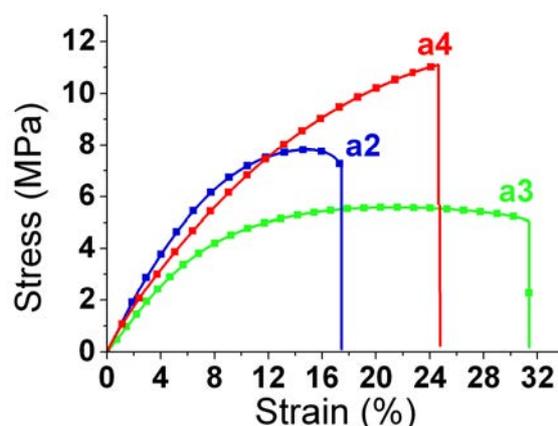
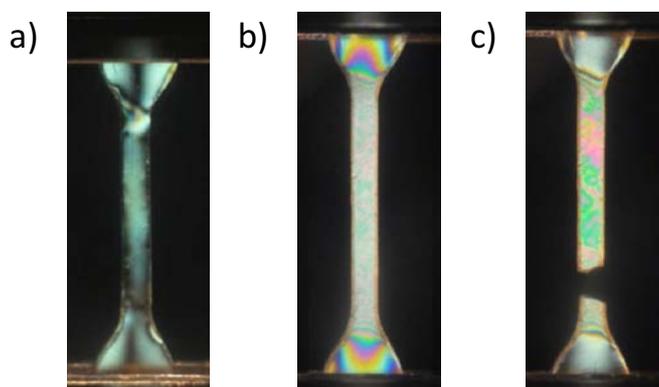


Figure 18 : courbes contrainte-déformation des oligomères **a2-a4** enregistrées à température ambiante sur des éprouvettes de longueur 26cm et de largeur 3 cm à une vitesse de sollicitation de 2mm/minute.

Contrairement à ce qu'on observe dans la série PA36-36, aucun phénomène de striction n'est ici observé et la rupture est fragile. La contrainte à la rupture atteint des valeurs pouvant aller jusqu'à ~11,5 MPa, les échantillons ayant un comportement purement élastique<sup>8</sup>. Les élongations à la rupture pâtissent toutefois de la cristallinité puisque les valeurs sont plus faibles que précédemment; entre 17 et 31%.

Les propriétés mécaniques sont donc améliorées par l'intégration de fragments rigides cristallisables au long de la chaîne<sup>9</sup>. Les raisons de ces améliorations sont liées à la connectivité et la séparation de phases. D'une part, comme on l'a vu, l'insertion de blocs cristallisables permet de compenser la présence de chaînes incomplètement fonctionnalisées, conséquence des problèmes de conversion incomplète de la réaction de polycondensation à l'origine des oligomères. D'autre part, malgré l'incompatibilité cristalline probable des fragments adipiques et UDETA-C<sub>6</sub>, quelques agrégats incorporant les deux motifs pourraient être présents dans les lamelles cristallines des motifs en bouts de chaîne. Cette explication, difficile à confirmer sans étude par rayons X, est malgré tout en accord avec l'idée de microséparation de phase d'un copolymère multibloc AB(AB)<sub>n</sub>A. Enfin, une autre piste, cohérente avec l'augmentation du module élastique, serait une séparation de phase secondaire conduisant à la cristallisation des motifs adipiques entre eux<sup>10</sup>.

Afin de caractériser le type de déformation du matériau au cours d'essais de traction, des éprouvettes ont été placées entre polariseur et analyseur croisés orientés à 45° par rapport à la direction d'étirement. Les photos d'éprouvettes du composé **a4** prises à différents instants du test de traction sont présentées sur la Figure 19.



*Figure 19 : photos d'éprouvettes de traction placées entre polariseur et analyseurs croisés orientés à 45° par rapport à la direction d'étirement a) en début d'essai avant sollicitation, b) en milieu d'essai au cours de la déformation élastique, c) à la rupture*

Les images observées sont fondamentalement différentes de celles observées dans le cas de la série PA36-36 (voir chapitre précédent). Pour cette dernière, les éprouvettes montraient sous contrainte une coloration d'interférence très hétérogène et nous avons observé un phénomène de striction avant la rupture de l'éprouvette. Dans ce cas-ci, les éprouvettes se colorent de manière homogène sur toute leur longueur. La sollicitation est donc répartie de façon

beaucoup plus homogène à travers tout le matériau preuve d'un comportement plus "élastique"<sup>11</sup>, c'est à dire laissant moins de part à la plasticité.

Afin de confirmer l'amélioration des propriétés mécaniques ainsi que la prédominance élastique<sup>12</sup> de la réponse des oligomères aux sollicitations, nous avons mis en forme des éprouvettes de DMA. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5 : contrainte, élongation et module de stockage des oligomères **a2-a4** mesurés par DMA à 50°C à une fréquence de 1Hz

Tribloc	Maximal stress (MPa)	Elongation at break [%]	Storage Modulus at 25°C (DMA, 1Hz) [MPa]
n = 1	7,8	17,6	159
n = 2	5,6	31,5	128
n = 3	11,5	24,7	185

L'étude DMA permet de confirmer les résultats observés en traction. En effet, si l'on compare aux résultats du chapitre 3 (figure 8), on remarque une nette augmentation du module au plateau caoutchoutique. Toutefois, les valeurs obtenues évoluent de manière inverse: ici la valeur du module élastique augmente lorsque la taille des chaînes augmente. Ainsi, le composé **a4** présente la valeur la plus élevée et les meilleures propriétés mécaniques. La structure multiblocs, avec alternance de blocs amorphes et cristallins apporte une nette amélioration de propriétés<sup>13</sup>. Dans le chapitre qui suit, consacré aux caractérisations par diffraction des rayons X, nous tenterons d'analyser la structure et la morphologie de ces matériaux nanostructurés, afin d'en mieux comprendre les propriétés.

## **Bilan des chapitres 3 et 4**

Dans ces chapitres, l'objectif principal est d'obtenir des polymères thermoplastiques de très faible viscosité mais qui conservent de bonnes performances mécaniques jusqu'à une température proche de la fusion. Nous avons imaginé des polyamides de faible masse molaire téléchéliques fonctionnalisés par des motifs cristallisables, inspirés par la chimie supramoléculaire.

Dans une deuxième série, en utilisant une approche multibloc, une amélioration spectaculaire des propriétés à la rupture a été obtenue, se rapprochant de celles de certains hotmelts polyamides commerciaux mais avec une viscosité beaucoup plus faible. Si le mécanisme par lequel les propriétés sont améliorées n'est pas encore totalement élucidé, il est probable que des fragments de la chaîne centrale traversent les agrégats cristallins, permettant à une même chaîne de relier plusieurs cristallites<sup>14</sup>. La compréhension de ce système fournira peut-être des clés pour améliorer encore le compromis propriétés/température de fusion/fluidité.

## **Annexe : la DSC modulée**

Une autre méthode d'analyse thermique a été aussi expérimentée : la DSC modulée, qui permet d'obtenir des résultats plus détaillés et dont nous expliciterons le principe avant d'évoquer les résultats.

Afin de mieux comprendre ce qui se passe au cours de cycles de refroidissement et d'échauffement, nous avons fait de la DSC modulée (ou MDSC) suivant le procédé suivant :

La DSC modulée est une méthode qui détermine non seulement le flux de chaleur total, mais aussi ses composantes capacités calorifiques et cinétiques. Elle consiste à ajouter une modulation aux rampes de température que l'on fait suivre aux échantillons, contrairement à la DSC classique pour laquelle les rampes de température sont linéaires. Le flux thermique appliqué est asservi pour suivre cette évolution de température imposée et on mesure ce flux thermique appliqué. L'objectif est de séparer les événements thermiques lorsque ceux-ci sont superposés, c'est-à-dire de décomposer le flux de chaleur total en deux parts, l'une qui répond à la variation de la vitesse de chauffage, et l'autre qui dépend de la température absolue. Le but est donc de déterminer une capacité thermique complexe et de séparer les phénomènes réversibles (fusion de cristallites,  $T_g$  et mouvements thermiques) et irréversibles (cristallisation et disparition totale de cristallites par fusion). Nous avons donc bon espoir d'identifier les phénomènes en jeu et la nature des cristallites lors de la rampe d'échauffement et de refroidissement.

Les cycles de température suivent des modulations mais l'intégration de ces cycles donne une variation linéaire qui se superpose à un cycle DSC classique. La MDSC offre des améliorations simultanées de sensibilité et de résolution et peut séparer les événements de recouvrement ce qui est difficile, voire impossible avec l'analyse DSC standard. La sensibilité est améliorée par une vitesse instantanée de chauffage élevée (grâce à la modulation), mais on maintient la résolution grâce à une vitesse moyenne de chauffage lente. La MDSC permet la séparation du signal du flux thermique total dans ses composantes thermodynamiques (capacité thermique) et cinétiques.

La Figure 21 représente un profil de température potentiel en MDSC et les paramètres caractéristiques de ce profil.

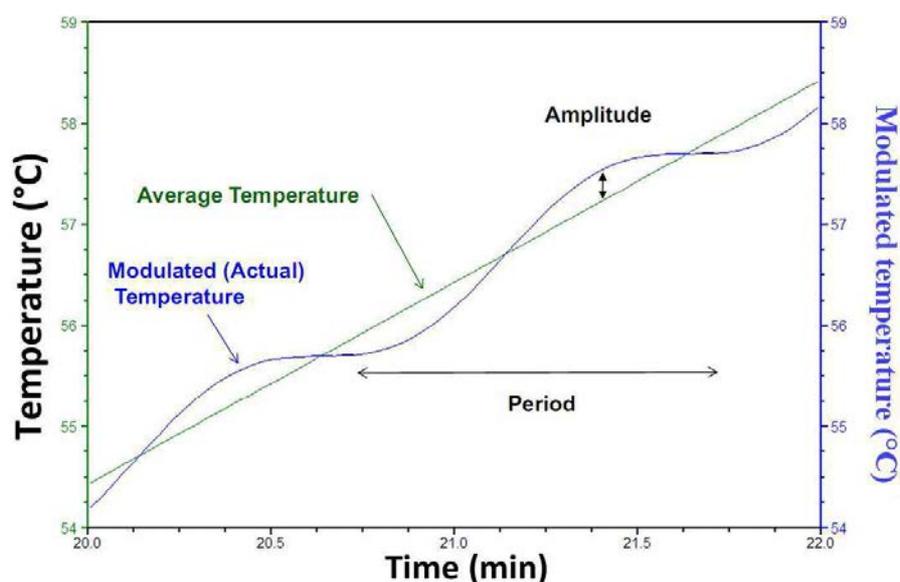


Figure 21 : Profil de température classique de DSC modulée et paramètres modulables au cours des essais

Les principaux paramètres sur lesquels il est possible de travailler en DSC modulée sont la vitesse de montée en température, la période de modulation et l'amplitude de la modulation, comme représenté sur la Figure 22. On peut donc affirmer que la DSC modulée a deux vitesses d'échauffement, la vitesse moyenne qui peut être lente pour augmenter la résolution, et la vitesse de chauffage modulée (cyclique) qui peut être élevée pour optimiser la sensibilité.

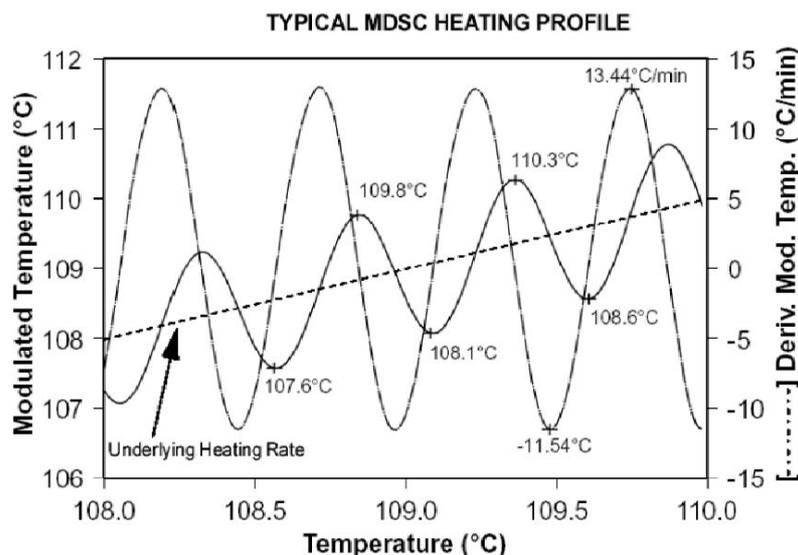


Figure 22 : Schéma réactionnel de la synthèse des composés **a1-a4** et structure chimique de l'oligomère obtenu (le composé **a1** est strictement identique au compos (Source : <http://www.sgm.univ-savoie.fr/>)

Le signal du flux thermique est séparé en une contribution moyenne et une contribution contenant la modulation. Cette opération de moyenne nécessite une oscillation par point et impose une faible pente  $p$  pour la rampe de température appliquée,  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ce signal moyen constitue le flux thermique total et est équivalent à une DSC conventionnelle.

La modulation sinusoïdale du flux thermique et la modulation de température sont traitées en amplitude complexe. En supposant la réponse thermique linéaire, nous pouvons définir une capacité thermique complexe :

$$C^* = \frac{A_\varphi^*}{A_T} = C_{\text{réversible}} + i * C_{\text{non réversible}}$$

La partie réelle  $C_{\text{réversible}}$  correspond à des phénomènes réversibles, n'induisant pas de déphasage : l'agitation thermique des molécules et la fusion de cristallites suffisamment grands pour que la réduction de taille soit réversible. En l'absence de transition de phase elle est donc la capacité thermique usuelle, qui augmente au passage de la transition vitreuse.

L'ensemble des phénomènes engendrent le flux thermique réversible :

$$\Phi_{\text{réversible}} = p * C_{\text{réversible}}$$

La soustraction de ce flux réversible au flux thermique total (moyen) correspond au flux qui, par définition, est non réversible et qui est associé à la disparition de germes et la cristallisation.

Ainsi une DSC modulée est équivalente à une DSC classique si on considère le flux total mais elle nous apporte une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre grâce à la séparation des composantes réversibles et non réversibles du flux total.

La DSC modulée peut s'avérer particulièrement riche en informations lorsque plusieurs transitions sont suspectées dans la même gamme de température, et que la DSC ne permet pas de les dissocier. Ainsi, l'existence de plusieurs  $T_g$  ou de plusieurs  $T_f$  qui se chevauchent peut être confirmée et étudiée. Les  $T_g$  et les  $T_f$  seront séparées et décorréliées les unes des autres.

Dans la série des triblocs, cette étude n'apporterait aucune information supplémentaire. Mais dans le cas des structures multiblocs, la décomposition des pics de fusion pourrait permettre d'identifier les phénomènes en jeu (cocrystallisation, cristallisation simultanée de deux espèces différentes, nombre de  $T_g$ ). En effet, la cristallisation des UDETA-C6 et des adipamides pourrait générer deux  $T_g$ . Nous avons donc mené cette étude sur le composé **a4** ainsi que sur un deuxième composé que nous définirons ultérieurement.

Une première analyse a permis d'enregistrer les spectres fournis ci-dessous (Figure 23).

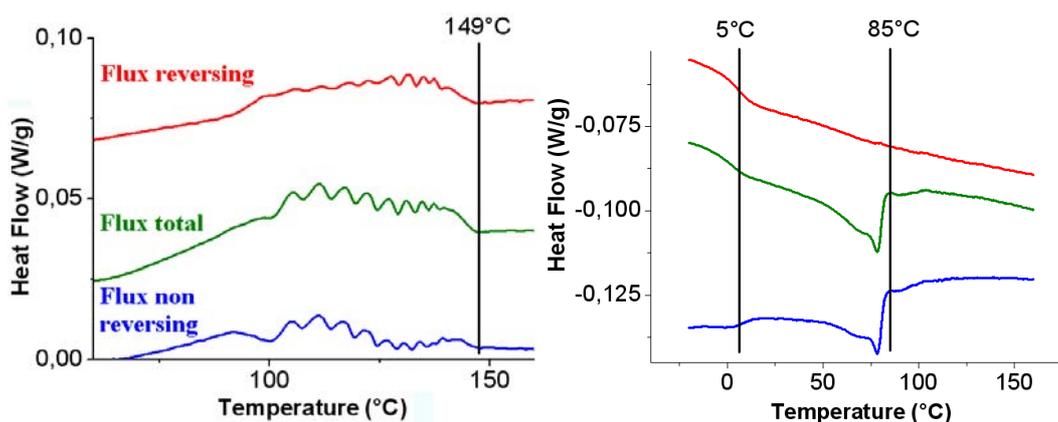


Figure 23 : DSC modulée de l'oligoamide **a4** a) à l'échauffement, b) au refroidissement avec en vert le flux thermique total, en rouge le flux réversible et en bleu le flux non réversible

On remarque dans un premier temps que des signaux sont enregistrés à l'échauffement à la fois sur le spectre réversible que sur le non réversible. Cela signifie que plusieurs phénomènes ont lieu en parallèle : de la fusion de cristallites, observable au niveau du flux réversible, de la cristallisation et de la disparition de cristallites observables au niveau du flux non réversible. Le massif de fusion se décompose ainsi :

- Un pic de flux non réversible qui explique l'épaule caractéristique du flux total.
- Des vaguelettes qui sont essentiellement marquées dans le flux non réversible et signalent la disparition de noyaux donc la fusion complète de cristallites du début à la fin du massif.
- Un large plateau dans le flux réversible.

On note sur le signal réversible de refroidissement qu'il n'y a qu'une seule et unique transition vitreuse comme sur tous les autres échantillons que nous avons analysés.

La chute finale simultanée des deux signaux est typique de la fusion de grands cristallites.

Un deuxième composé a été synthétisé de la même manière que le composé **a4**. La structure chimique ainsi que le spectre de DSC modulée enregistrés sont fournis en Figure 24. Ce composé comporte un taux de bouts de chaînes UDETA-C6 identique au composé **a4**, mais l'acide adipique est remplacé par l'acide sébacique dont la température de fusion est inférieure de 20°C à celle de l'acide adipique.

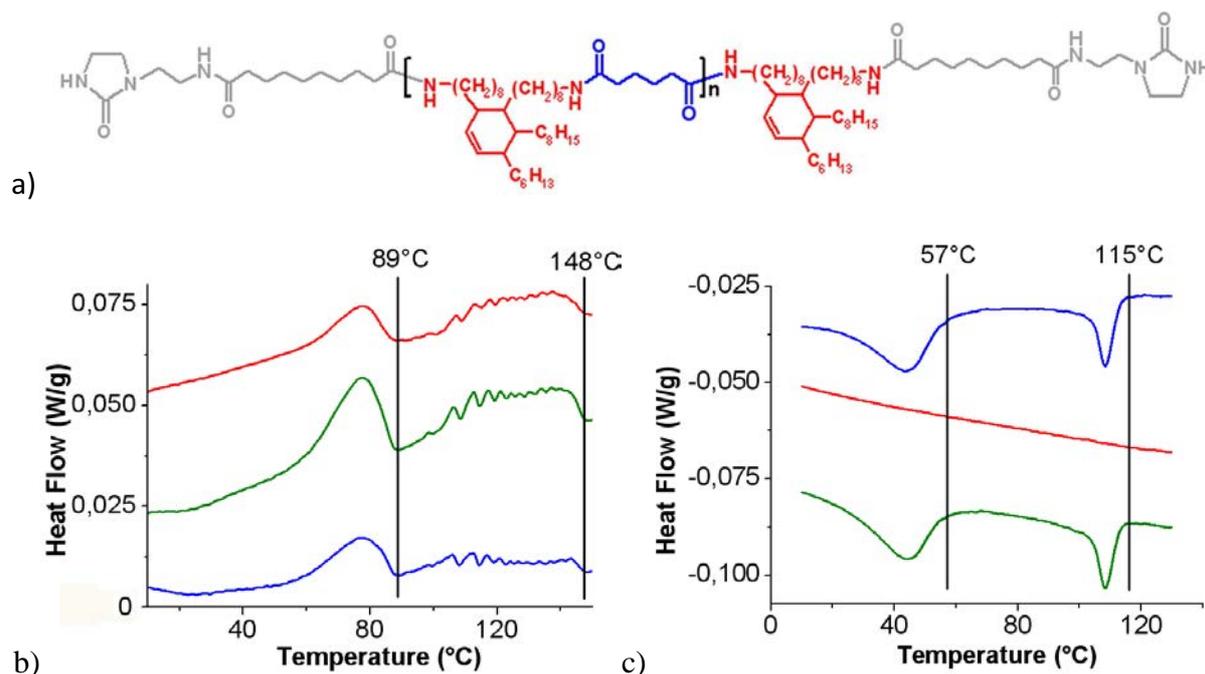


Figure 24 : DSC modulée de l'oligoamide terminé par le sticker UDETA-C10 : a) structure chimique du composé, b) DSC à l'échauffement, c) au refroidissement avec en vert le flux thermique total, en rouge le flux reversing et en bleu le flux non reversing

Le composé e2 présente une structure chimique proche d'a2, mais a tout de même une différence notable : il présente 10 carbones dans la chaîne alkyle de son diacide. La conséquence est que la structure des segments cristallisables en chaîne principale est différente de la structure des espaceurs en bouts de chaînes. Nous souhaitons vérifier quels changements cela engendre au niveau des propriétés thermiques.

Nous remarquons dans un premier temps qu'au refroidissement, le flux réversible montre une seule Tg vers  $-3^{\circ}\text{C}$ . En revanche, des changements s'opèrent au niveau des pics de fusion et de cristallisation. Deux pics de fusion sont observés, correspondant à la fusion de deux types de cristallites différents. Le premier pic, de plus basse température, correspondrait plutôt à la fusion de segments en chaîne principale, tandis que le pic à plus haute température correspondrait à la fusion des bouts de chaînes. Le même phénomène a lieu au niveau des massifs de cristallisation qui sont séparés en deux : cristallisation des segments en C10 en chaîne principale à plus basse température, et cristallisation des bouts de chaînes à plus haute température. Toutefois, cette séparation des pics de fusion ne signifie pas qu'il n'y a pas tout de même de la cocrystallisation. En effet, les vaguelettes observées précédemment subsistent, ce qui nous porte à croire que les signaux de fusion correspondent à la fusion majoritaire d'une catégorie de cristallites accompagnée de cocrystallisation ou de fusion d'une seconde espèce minoritaire qui, lorsqu'elle est fondue, permet aux bouts de chaînes de successivement cristalliser et fondre à haute température ce qui génère les ondulations du pic de fusion à

haute température. Le second pic de fusion à basse température ne présente pas de motifs ondulés. Les bouts de chaînes ne pouvant pas fondre à une si basse température, on peut donc admettre que ce premier massif correspond à la fusion des blocs centraux en C10 uniquement. Les motifs ondulés sont donc associés à un mélange de bouts de chaînes et de fragments centraux.

Les essais de DSC modulée ont été menés sur un appareil TA DSC Q1000 Analyser sur des échantillons d'une dizaine de mg et peu épais pour éviter les gradients thermiques. Les essais ont été effectués en présence d'un gaz circulant (azote) qui permet d'évacuer l'humidité et l'oxygène et assure l'homogénéité en température dans la cellule. L'azote améliore également les transferts de chaleur entre détecteur et creusets. Le profil de mesure est fourni ci-dessous.

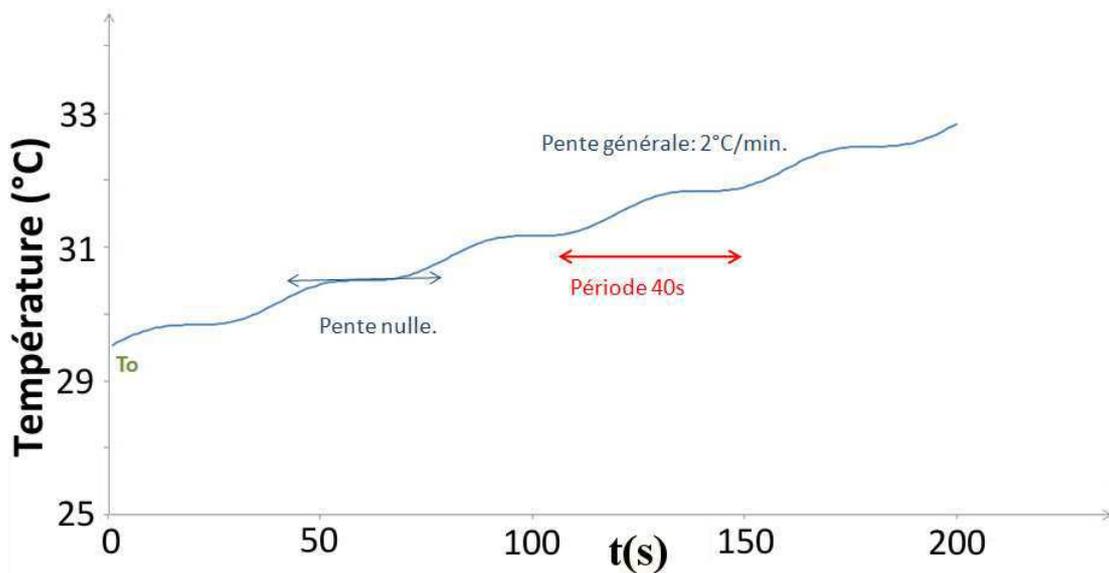


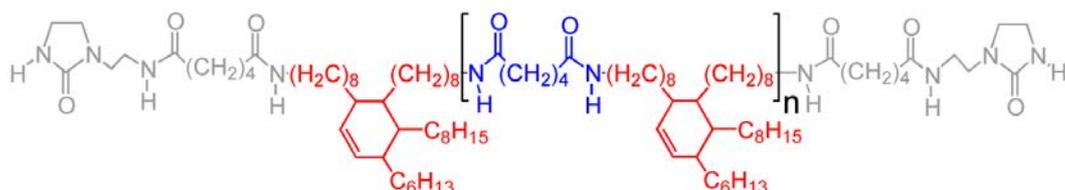
Figure 25 : Profils de mesures appliqués aux composés au cours des essais de DSC modulée

Les mesures sont effectuées en mode « Heat-iso », ce qui signifie que les échantillons sont constamment chauffés, et donc à aucun moment refroidis (la pente du chauffage est toujours supérieure ou égale à 0). L'amplitude du signal est maintenue à 0,2°C avec une période de 40 secondes.

## Partie expérimentale

### Préparation de polymères supramoléculaires à base PA36-6

Une seconde série d'échantillons a été préparée de manière similaire à l'Exemple 2, en remplaçant le Pripol<sup>®</sup> 1009 par l'acide adipique, pour obtenir des matériaux répondant à la formule suivante :



où  $n$  variait de 0 à 3.

Comme dans l'Exemple 2, des échantillons comparatifs ont également été préparés en remplaçant l'UDETA-C6 par des composés modificateurs n'entrant pas dans le champ de l'invention. Les conditions de préparation des échantillons de cette série sont résumées dans le tableau ci-dessous :

$n=0$	M (g/mol)	n (mol)	m (g)	Mn (g/mol)
Acide adipique	72.06	0	0.00	1026
Priamine	274	0.184325	50.50	
UDETA-C6	271.26	0.184325	50.00	

$n=1$	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
Acide adipique	72.06	0.04239475	3.09
Priamine	274	0.0847895	23.27
UDETA-C6	271.26	0.04239475	11.50

<b>n=2</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
Acide adipique	72.06	0.03880779	2.80
Priamine	274	0.05821168	15.95
UDETA-C6	271.26	0.01940389	5.26

<b>n=3</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
Acide adipique	72.06	0.04125	3.00
Priamine	274	0.055	15.07
UDETA-C6	276.26	0.01375	3.80

<b>Contre exemple 3-1</b>	M (g/mol)	n (mol)	m (g)
Acide adipique	72.06	0.03880779	2.82
Priamine	274	0.05821168	15.95
Mono-lauroyl adipamide*	185.35	0.01940389	3.60

\*produit de la réaction de la dodécylamine avec l'adipate de diméthyle

### Etude RMN des oligoamides

All compounds are fairly soluble in  $\text{CDCl}_3$ . For the **a1-a4** series, spectra recorded in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  mixtures showed a better resolution. In this way, the appropriate quantity of a  $\text{CDCl}_3 + \text{CD}_3\text{OD}$  (1:1) wt/wt solvent mixture was prepared to investigate all samples of the series. Amounts of 10 to 15 mg of samples were weighed in vials and dissolved in 0.8 g of the mixture. The solutions were stirred for 30 to 45 minutes before transfer in the NMR tubes. This procedure was not appropriate to dissolve high molecular weight oligomers in the **b2-b4** series. Therefore, **b3** and **b4** spectra were recorded in neat  $\text{CDCl}_3$ . A sample spectrum (compound **a4**) is presented in figure S3. In the following tables expected values of integrals

are calculated on the basis of the fully hydrogenated structure (olefinic protons detected in the 5-5.4 ppm region represent less than 0.5 % of the total integrals).

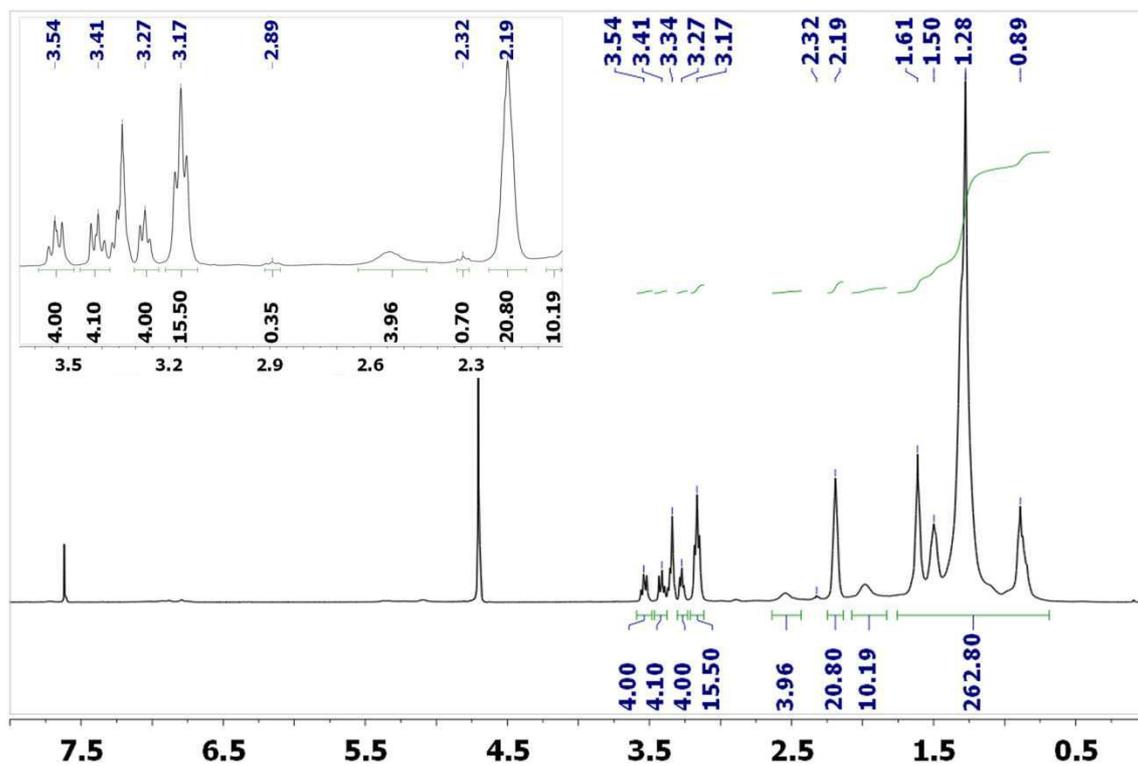


Figure S3: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD) of compound **a4**.

$^1\text{H}$ NMR of compound **a1** recorded in the  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1) mixture. Chemical shifts are measured relative to the  $\text{CH}_3$  signal arbitrarily set to  $\delta=0.89$  ppm.

$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected
0.89	$\text{CH}_3$	71	6
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		60
1.49	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$		
1.98 and 2.54	allylic CH		
1.61	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}$	8	8
2.19	$\text{CH}_2\text{—CONH}$	7.9	8
3.15	$\text{CH}_2\text{—NH}$ (chain)	3.6	4
3.26	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)	4.0	4
3.33	Solvent peak	overlapped	
3.35	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)		4
3.40	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)	3.9	4
3.53	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)	4	4

$^1\text{H}$ NMR of compound **a2** recorded in the  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1) mixture. Chemical shifts are measured relative to the  $\text{CH}_3$  signal arbitrarily set to  $\delta=0.89$  ppm.

$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected
0.89	$\text{CH}_3$	144	12
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		120
1.49	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$		
1.98 and 2.54	allylic CH		
1.61	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}$	12	12
2.19	$\text{CH}_2\text{—CONH}$	12.2	12
3.15	$\text{CH}_2\text{—NH}$ (chain)	7.8	8
3.26	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)	4.1	4
3.33	Solvent peak	overlapped	
3.35	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)		4
3.40	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)	4.1	4
3.53	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)	4.0	4

$^1\text{H}$ NMR of compound **a3** recorded in the  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1) mixture. Chemical shifts are measured relative to the  $\text{CH}_3$  signal arbitrarily set to  $\delta=0.89$  ppm.

$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected	
0.89	$\text{CH}_3$	208	18	
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		180	
1.49	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$			
1.98 and 2.54	allylic CH			
1.61	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}$			16
2.19	$\text{CH}_2\text{—CONH}$	16.1	16	
3.15	$\text{CH}_2\text{—NH}$ (chain)	11.3	12	
3.26	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)	3.9	4	
3.33	Solvent peak	overlapped		
3.35	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)		4	
3.40	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)		4.1	4
3.53	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)		4.0	4

$^1\text{H}$ NMR of compound **a4** recorded in the  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (1:1) mixture. Chemical shifts are measured relative to the  $\text{CH}_3$  signal arbitrarily set to  $\delta=0.89$  ppm.

$\delta$ (ppm)	attribution	integral found	expected	
0.89	$\text{CH}_3$	277	24	
1.28	$\text{CH}_2$ (chain)		240	
1.50	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$			
1.98 and 2.54	allylic CH			
1.61	$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}$			20
2.19	$\text{CH}_2\text{—CONH}$	20.8	20	
3.16	$\text{CH}_2\text{—NH}$ (chain)	15.5	16	
3.27	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)	4.0	4	
3.33	Solvent peak	overlapped		
3.35	$\text{N—CH}_2$ (ethyl spacer)		4	
3.41	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)		4.1	4
3.54	$\text{N—CH}_2$ (imidazolidone)		4.0	4

## Essais mécaniques

Les propriétés en traction uniaxiale ont été étudiées sur des échantillons de forme haltère (12mm x 2 mm x 1.2mm) à l'aide d'une machine de traction Instron 5564. Les essais ont été

effectués à température ambiante, avec une vitesse de 2mm/min. Trois tests indépendants ont été réalisés pour chaque matériau.

Les expériences de DMA sont réalisés sur un appareil TA Q800. La rampe de température est de 3°C/min. Des échantillons de longueur 12mm et de section 5mm x 1.2 mm ont été testés à 1Hz et 2µm d'amplitude.

## Références

1. Gaymans, R. J., Segmented copolymers with monodisperse crystallizable hard segments: Novel semi-crystalline materials. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36* (6), 713-748.
2. Schultz, J. M., Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers. *Polymer Engineering & Science* **1984**, *24* (10), 770-785.
3. Stephen, R.; Gibon, C. M.; Weber, M.; Gaymans, R. J., Modifying an amorphous polymer to a fast crystallizing semi-crystalline material by copolymerization with monodisperse amide segments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (1), 63-73.
4. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41* (1), 525-557.
5. Husken, D.; Gaymans, R. J., The tensile properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers in the dry and wet state. *J Mater Sci* **2009**, *44* (10), 2656-2664.
6. Gaymans, R. J.; van Swaaij, A. W., Enhancing the drawability of a polyester by copolymerization with a second type of crystallizable block. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119* (1), 23-30.
7. Müller, A. J.; Arnal, M. L., Thermal fractionation of polymers. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30* (5), 559-603.
8. Arun, A.; Gaymans, R. J., Tensile and elastic properties of triblock copolymer based on aramide end-segments and polyether mid-segments. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *111* (4), 1780-1785.
9. (a) Biemond, G. J. E.; Brasspenning, K.; Gaymans, R. J., Synthesis and selected properties of polyurethanes with monodisperse hard segments based on hexane diisocyanate and three types of chain extenders. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124* (2), 1302-1315; (b) Binder, W. H.; Bernstorff, S.; Kluger, C.; Petraru, L.; Kunz, M. J., Tunable Materials from Hydrogen-Bonded Pseudo Block Copolymers. *Advanced Materials* **2005**, *17* (23), 2824-2828.
10. Miller, J. A.; Lin, S. B.; Hwang, K. K. S.; Wu, K. S.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L., Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. *Macromolecules* **1985**, *18* (1), 32-44.
11. Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Properties and Morphology of Segmented Copoly(ether urea)s with Uniform Hard Segments. *Macromolecules* **2005**, *39* (2), 772-783.
12. Biemond, G. J. E.; Gaymans, R., Elastic properties of thermoplastic elastomers based on poly(tetramethylene oxide) and monodisperse amide segments. *J Mater Sci* **2010**, *45* (1), 158-167.
13. (a) Binder, W. H.; Kunz, M. J.; Kluger, C.; Hayn, G.; Saf, R., Synthesis and Analysis of Telechelic Polyisobutylenes for Hydrogen-Bonded Supramolecular Pseudo-Block Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37* (5), 1749-1759; (b) Arun, A.; Dullaert, K.; Gaymans, R. J., Structure and Properties of Mono-, Di-, Tri- and Multiblock Segmented Copolymers with Diamide Hard Segments. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210* (1), 48-59.
14. Ryu, C. Y.; Ruokolainen, J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hahn, S. F., Chain Architecture Effects on Deformation and Fracture of Block Copolymers with Unentangled Matrices. *Macromolecules* **2002**, *35* (6), 2157-2166.

## Chapitre 5 :

# **Etude structurale des composés supramoléculaires par diffusion des rayons X**

## Introduction

Au cours des chapitres précédents, nous avons évoqué la caractérisation chimique ainsi que l'étude des propriétés macroscopiques des composés à base polyamide terminés par des stickers cristallisables. Nous avons identifié les faiblesses des matériaux basés sur le squelette PA36-36, liées à une cristallinité limitée et à l'existence de chaînes fonctionnalisées de manière incomplète. Nous sommes parvenus à améliorer les propriétés mécaniques des matériaux en intégrant des segments cristallisables dans la chaîne principale des oligomères dans une nouvelle famille de composés basée sur un squelette PA36-6. Il semble donc que les propriétés des matériaux mis au point dépendent grandement de la connectivité qui est assurée principalement par les chaînes les plus longues qui seraient impliquées dans plusieurs clusters cristallins simultanément en raison des nombreux segments cristallisables qu'ils contiennent. Les schémas de la Figure 20 représentent les concepts de structure que nous avons tenté de mettre en œuvre au cours de nos synthèses, avec séparation de phases entre bouts de chaînes et chaînes principales et cristallisation des extrémités. La figure 20b représente schématiquement le design mis en œuvre dans les chapitres 2 et 3, où seuls les bouts de chaînes cristallisés. La figure 20a correspond au design élaboré dans le chapitre 4, où en sus des bouts de chaîne, des segments rigides distribués sur la chaîne contribuent à la cohésion de l'ensemble grâce à la cristallisation. Plusieurs questions restent toutefois en suspens, notamment en ce qui concerne la taille des clusters cristallins, le taux de cristallinité et les événements qui ont lieu selon l'histoire thermique des composés de la famille **a2-a4**.

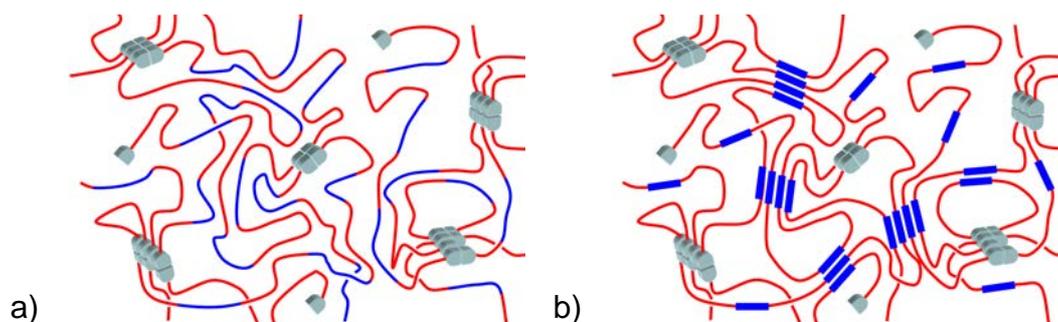


Figure 20 : schémas représentatifs des structures moléculaires des oligomères a) Polymères supramoléculaires à base PA36-36 décrits aux chapitres 2 et 3 (en gris, les bouts de chaîne cristallisables) b) Polymères supramoléculaires à base PA6-36 décrits au chapitre 4 (en bleu foncé les segments rigides adipiques et en gris, les bouts de chaînes cristallisables).

Dans un souci de compréhension de la relation qui existe entre nanostructure et propriétés, nous entreprenons une étude des matériaux décrits au cours des chapitres précédents à l'échelle du nanomètre par diffusion des rayons X.

Il serait particulièrement intéressant de confirmer la séparation de phases, de déterminer les distances caractéristiques au sein des matériaux et d'identifier les différences majeures entre le deux designs expliquant l'écart conséquent de propriétés mécaniques.

## Table des matières

I) La diffusion des rayons X : le synchrotron SOLEIL	174
II) Préparation des échantillons et traitement des données	175
a) Préparation des échantillons	175
b) Méthode d'enregistrement et de traitement des images	176
III) Etude des composés basés sur un squelette PA36-36	177
a) Mesures préalables	177
b) Mesures des taux de cristallinité en WAXS	178
c) Influence de la longueur des chaînes sur les SAXS	181
d) Influence de la taille de l'espaceur en SAXS	182
e) Influence de la nature du bout de chaîne en SAXS	184
f) WAXS résolu en temps	184
g) Proposition de modèle moléculaire	187
IV) polymères supramoléculaires à base PA36-6	188
a) Mesure de la cristallinité en WAXS	188
b) Influence de la taille des chaînes	189
c) Influence de la taille de l'espaceur et de la nature des stickers	190
V) Effets de recuit et de fusion/cristallisation sur l'organisation au sein des matériaux supramoléculaires	193
a) Analyse SAXS/WAXS en température	193
b) Effet du recuit	195
Bilan	197
Annexe	198

Partie expérimentale	200
Références	208

## I) La diffusion des rayons X : le synchrotron SOLEIL

La diffusion de rayons X est une méthode de choix pour sonder la matière à l'échelle de l'infiniment petit. Les essais sur les matériaux à base de polyamides supramoléculaires ont été menés à Saint-Aubin à l'aide de la source synchrotron de SOLEIL, qui est l'une des deux sources françaises de lumière synchrotron. Bénéficiant de l'expérience du LURE (Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) d'Orsay, le synchrotron SOLEIL est un outil polyvalent, géré dans le cadre d'une société civile de droit français dont les membres sont le CNRS et le CEA<sup>1</sup>.

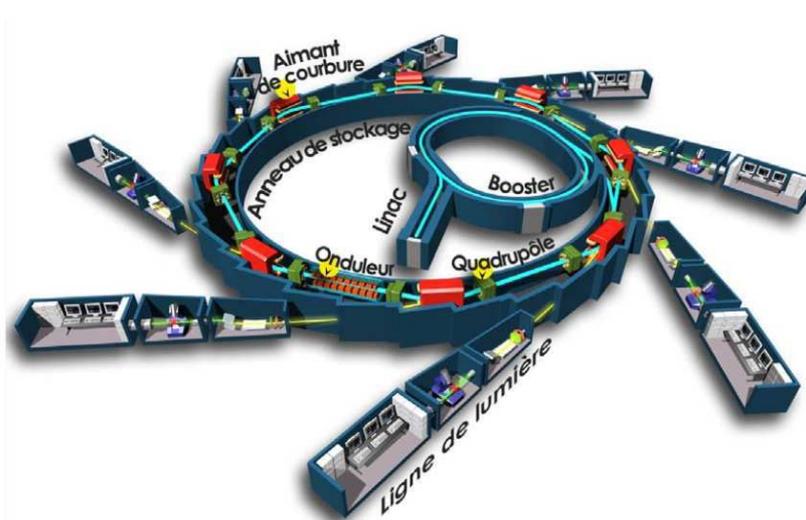


Figure 1 : représentation schématique des divers composants du synchrotron SOLEIL

(Source : [www.synchrotron-soleil.fr/images/File/RessourcesPedagogiques](http://www.synchrotron-soleil.fr/images/File/RessourcesPedagogiques))

Le synchrotron est un accélérateur circulaire de particules qui se déplacent par paquets sur un rayon circulaire fixé. Sitôt que ces particules relativistes chargées (circulant presque à la vitesse de la lumière) accélèrent, une perte d'énergie s'opère sous la forme d'un rayonnement électromagnétique dit rayonnement synchrotron. Cette perte d'énergie n'est pas toujours souhaitée. Ainsi, dans un accélérateur de particules comme le LEP (au Centre Européen de Recherche Nucléaire, CERN - Genève), la perte d'énergie est très importante. Dans ce cas, la lumière synchrotron est gênante et considérée comme parasite. Le synchrotron est constitué d'une succession de machines, dont le principe est explicité dans les paragraphes suivants : le LINAC (LINear ACcelerator), le booster qui est un synchrotron et l'anneau de stockage d'où partent les lignes de lumière (figure 1). Ces différents éléments sont décrits dans l'annexe.

Maintenant que nous avons décrit l'appareillage, nous détaillons la préparation des échantillons ainsi que la méthode d'enregistrement et de traitement des spectres.

## II) Préparation des échantillons et traitement des données

La nanostructure des composés à base PA36-36 fonctionnalisés a été sondée par diffusion des Rayons X sur la ligne SWING du Synchrotron Soleil. La particularité de cette ligne qui nous intéresse est de permettre des expériences de diffusion résolues dans le temps aussi bien aux petits angles qu'aux grands angles. Toutes les expériences décrites utilisent un rayonnement monochromatique de longueur d'onde  $\lambda = 0.83 \text{ \AA}$ . Dans les expériences dites « SAXS » (small angle X-ray scattering) la distance échantillon-détecteur est de 4,50 m ; dans les expériences dites « WAXS » (wide angle X-ray scattering), cette distance est de 50 cm.

### a) Préparation des échantillons

Les mesures sont faites sur des fragments de quelques mg introduits dans des capillaires en quartz étroits d'un millimètre de diamètre seulement. Pour permettre l'écoulement du matériau dans les capillaires (figure 4), il faut maintenir une température supérieure à la température fusion, soit 180°C.

Pour ce faire un four est utilisé, qui consiste en un tube en verre de 5mm de diamètre autour duquel un fil métallique est enroulé. Ce fil est traversé par un courant électrique contrôlé par un thermostat. Ainsi la température est constante à 180°C.

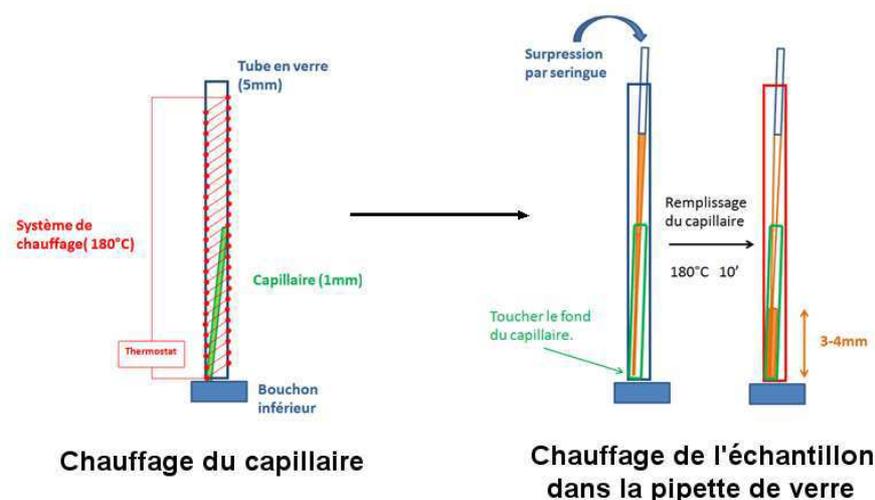


Figure 4 : Représentation du procédé utilisé pour introduire les fragments de composés supramoléculaires dans les capillaires fins en quartz

Les fragments sont introduits dans des pipettes en verre dont l'extrémité permet de plonger le produit au fond du capillaire. Le matériau coule dans la seringue lorsqu'une légère surpression est appliquée dans la pipette à l'aide d'une seringue.

## b) Méthode d'enregistrement et de traitement des images

Les données enregistrées sur la ligne SWING sont acquises sur une caméra CCD bi-dimensionnelle. Pour chaque pixel (x,z) (x et z variant de 0 à 1024), la valeur d'intensité mémorisée est normalisée par rapport à l'intensité du faisceau principal au moment de l'acquisition.

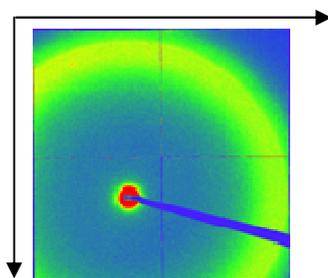


Figure 5 : Image 2D - WAXS

Le fichier contient aussi toutes les informations telles que distance échantillon-détecteur, longueur d'onde etc permettant un dépouillement en temps réel et le retraitement ultérieur des spectres. Les expériences SAXS et WAXS réalisées correspondent aux réglages suivants.

Tableau 1 : Distance échantillon-détecteur et Longueur d'onde du faisceau utilisées lors des expériences au synchrotron SOLEIL avec  $D$  la distance échantillon-détecteur.

Manip	D (mm)	Longueur onde (Å)
SAXS	4526	0.83
WAXS	506	0.83

La longueur d'onde et la distance échantillon détecteur permettent de calculer les angles de diffraction, et d'en déduire les vecteurs d'onde et donc les distances caractéristiques.

Sur tous les diffractogrammes qui suivent,  $q$  est la norme du vecteur d'onde, défini par

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{avec } 2\theta \text{ l'angle de Bragg et } \lambda \text{ la longueur d'onde.}$$

Le logiciel utilisé pour traiter les données est FOXTROT. Le rôle de Foxtrot est de lire ces images 2D et d'en extraire le spectre 1D représentant l'intensité en fonction du vecteur d'onde  $q$ . Pour cela, connaissant la position exacte du faisceau direct, une intégration radiale de l'image nous permet d'extraire un spectre unidimensionnel, car nos échantillons sont isotropes. La façon dont les spectres sont traités sur Foxtrot et la méthode de décomposition des pics sont décrits dans la partie expérimentale.

Dans un premier temps, nous enregistrons les spectres complets sur une large gamme de vecteurs d'ondes à température ambiante et dans le fondu afin de confirmer la présence de pics cristallins et vérifier le bon raccordement entre spectres aux petits angles et spectres aux grands angles.

Puis nous étudions la famille de composés dont le squelette est de type PA36-36 : en WAXS, nous mesurons le taux de cristallinité des composés en faisant varier la taille des chaînes ou la nature des extrémités de chaînes, et en SAXS nous déterminons l'influence de la taille de la chaîne principale ou du sticker sur les distances caractéristiques des domaines cristallins. Nous faisons ensuite la même étude sur la famille de composés basée sur un squelette de type PA36-6.

Pour finir, nous démontrons l'influence du recuit sur la nanostructuration des matériaux à travers une analyse WAXS résolue en temps et une expérience complémentaire concernant un composé volontairement appauvri en stickers cristallisables.

### III) Etude des composés basés sur un squelette PA36-36

#### a) Mesures préalables

Les spectres SAXS et WAXS des composés **b2**, **b3**, **b4** de la série C36-36 (décrits aux chapitres 2 et 3) sont enregistrés et traités conformément à la description faite dans les paragraphes précédents. Les traitements des spectres SAXS et WAXS étant fait séparément, nous avons dans un premier temps vérifié le bon raccordement entre courbes dans la gamme commune en les superposant (figure 6).

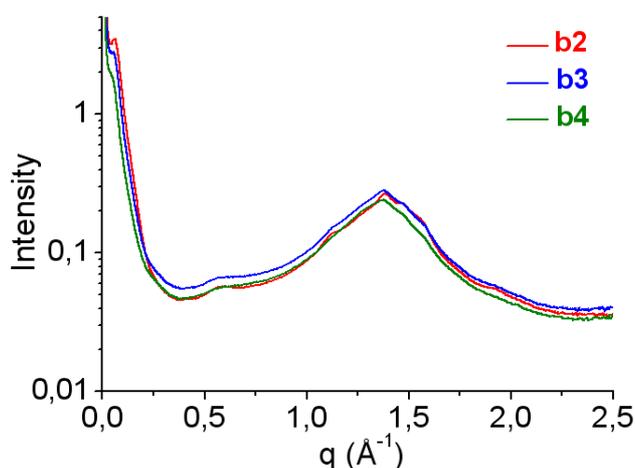


Figure 6 : Superposition des signaux SAXS et WAXS des composés **b2-b4** afin de vérifier le bon raccordement. Pour une meilleure visibilité, l'intensité est tracée en échelle logarithmique.

Les signaux sont parfaitement raccordés. Le signal semble être composé d'une superposition de pics liés à la présence d'une phase cristalline et de massifs caractéristiques de zones amorphes. Une organisation semble à première vue bel et bien exister au sein de cette série d'oligomères. Nous allons maintenant nous focaliser sur les analyses aux grands angles, puis aux petits angles, et étudier l'influence de la longueur des chaînes et de la nature des

groupements terminaux sur la cristallisation. Enfin nous suivrons l'évolution des signaux en fonction de la température afin de vérifier l'efficacité de la cristallisation.

## b) Mesures des taux de cristallinité en WAXS

### i) Influence de la taille des chaînes

Dans un premier temps, nous effectuons des mesures aux grands angles afin de déterminer les taux de cristallinité des différents composés à température ambiante. La superposition des signaux des trois composés dont les longueurs de chaînes diffèrent ainsi que les pics utilisés pour la décomposition sont représentés en figure 7.

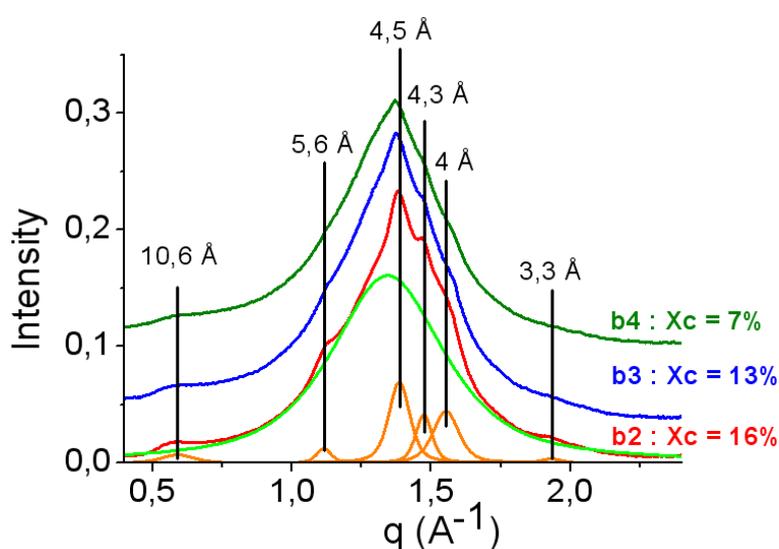


Figure 7 : Superposition des spectres WAXS de la série PA36-36 (spectres vert foncé, bleu et rouge) ainsi que les pics qui ont permis de décomposer les spectres (en orange et en vert clair)

Une première observation globale des spectres nous indique qu'ils ont tous la même allure générale, et sont constitués d'un massif large et intense superposé à des pics plus fins et d'intensité moindre. On montre ici que les spectres aux grands angles présentent en effet plusieurs pics cristallins que l'on retrouve dans tous les échantillons quelle que soit la taille des chaînes, ce qui nous porte à croire que la présence de ces pics est liée aux bouts de chaînes qui sont invariables d'un échantillon à l'autre. Les différents spectres ont été décomposés afin de séparer les contributions des zones cristallines et des zones amorphes selon la méthode décrite en partie expérimentale. On a ainsi pu calculer la cristallinité de chaque oligomère, les valeurs étant fournies sur la figure 7. La décomposition du spectre en un pic large et plusieurs pics fins permet également d'extraire les distances correspondant aux plans cristallins  $d_{hkl}$ . Ces valeurs sont également rapportées dans le tableau récapitulatif (tableau 2).

On remarque ainsi que la cristallinité du composé **b2** estimée par cette technique est la plus élevée, puisqu'elle est de 16% contre 13 et 7% pour les composés **b3** et **b4**. La cristallinité des

composés **b2**, **b3** et **b4** varie comme leur fraction cristallisable, estimée en considérant que seuls les bouts de chaînes cristallisent.

Nous évaluons ensuite l'effet de la nature des bouts de chaînes sur la cristallinité et les distances caractéristiques  $d$ . Pour cela, nous comparons les signaux de trois oligomères en faisant varier la longueur de l'espaceur situé en extrémité de chaînes : le composé **b2** qui présente des groupements UDETA-C6 en bouts de chaînes, et les composés de même degré de polymérisation mais présentant comme stickers UDETA-C5 et UDETA-C10 aux extrémités des chaînes. Les formules chimiques des oligomères ainsi que les spectres sont représentés en figure 8.

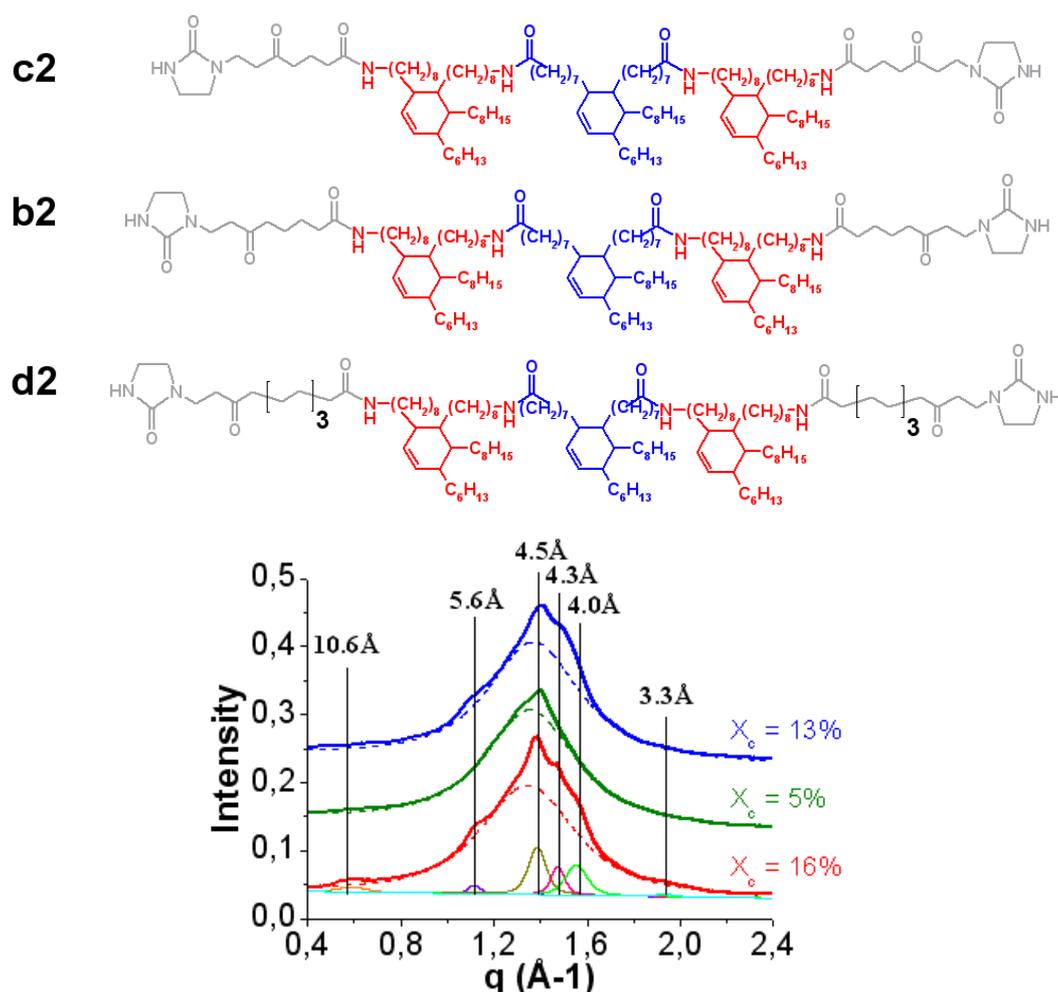


Figure 8 : Spectre WAXS des composés **b2** présentant UDETA-C6 en bout de chaîne (courbe rouge), **c2** présentant UDETA-C5 en bout de chaîne (courbe verte) et **d2** présentant UDETA-C10 aux extrémités (courbe bleue : deux pics supplémentaires à 13 et 10 Å se retrouvent dans ce composé, et pas dans les autres) et valeur du taux de cristallinité associée à chaque composé.

Les spectres WAXS de ces trois composés présentent encore une fois les mêmes allures générales. Le pic large de l'amorphe est présent quelle que soit la nature des extrémités de

chaînes. Mais on observe des différences non négligeables au niveau des pics cristallins. On retrouve les pics observés pour le composé **b2** dans le composé **d2**, mais certains de ces pics sont absents dans le spectre du composé **c2**. Les analyses WAXS confirment que le composé **c2** présente une cristallinité inférieure à celle de **b2** et **d2**, puisqu'elle n'est que de 5% alors même que la fraction cristallisable est du même ordre, soit environ 23%. Cette faible valeur reflète la faible capacité de cristallisation de ce composé en raison du nombre impair d'atomes de carbone de l'espaceur des bouts de chaînes. Cette tendance avait été observée déjà en DSC, l'oligomère **c2** ne présentant pas de pic de cristallisation au refroidissement (6°C/min) ni de fusion au second échauffement.

Les composés **b2** et **d2** à l'inverse présentent des taux de cristallinité de 16 et 13%. Leurs fractions cristallisables respectives étant de 24 et 28% respectivement, la cristallisation peut être qualifiée d'efficace et rapide.

L'étape suivante consiste à examiner ce qui se passe quand les stickers à groupe terminal imidazolidone sont remplacés par des chaînes alkyles moins aptes aux associations et à la cristallisation. Le spectre de la figure 9 montre l'influence du remplacement des bouts de chaînes sur la cristallinité. Sont également représentés sur cette figure les schémas des oligomères LA et DDA à titre de rappel.

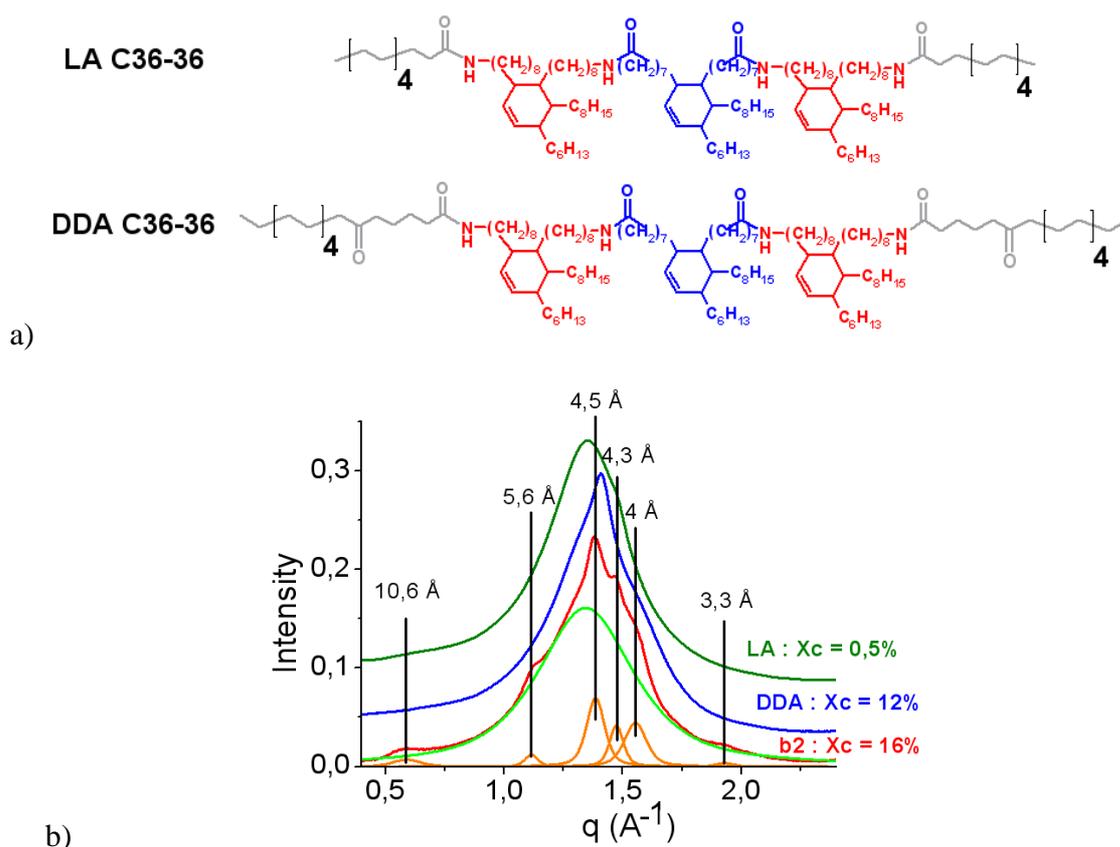


Figure 9 : a) Composés LA et DDA présentant des chaînes alkyles aux extrémités des chaînes et b) spectre WAXS des composés **b2** présentant UDETA-C6 en bout de chaîne (courbe rouge), LA présentant un dodecylamide en bout de chaîne (courbe verte) et DDA présentant une dodecylamido adipamide aux extrémités (courbe bleue) et valeur du taux de cristallinité associée à chaque composé

On remarque dans ce cas plusieurs changements au niveau des pics cristallins pour les oligomères LA et DDA en comparaison avec le composé **b2**. L'oligomère LA, qui ne présente en bout de chaîne qu'une seule fonction amide (potentiellement deux liaisons hydrogènes) et une chaîne alkyle, se présente physiquement sous forme de liquide très visqueux et n'a donc pas de propriétés mécaniques. Le spectre WAXS est dépourvu de bon nombre de pics cristallins présents sur le spectre du composé **b2**. La cristallinité mesurée par WAXS est très faible, de 0,5% seulement, et l'analyse DSC indique qu'il n'y a pas de signal de cristallisation lorsque la vitesse de refroidissement est de 6°C/min. Le composé DDA présente une fonction amide supplémentaire ainsi qu'une chaîne alkyle à six carbones entre les deux fonctions amides. Certains pics cristallins du composé **b2** se retrouvent sur le spectre du composé DDA, mais d'autres pics sont absents. La présence de deux fonctions amides et de l'espaceur à six atomes de carbone permet de faire remonter la cristallinité à 12%. Toutefois, nous avons vu au cours du chapitre 3 que le remplacement du fragment UDETA-C6 par une chaîne de dodecylamido adipamide entraîne une perte des propriétés mécaniques d'un rapport 2. Il était apparu aussi que pour atteindre une cristallisation et des propriétés mécaniques maximales, le cycle imidazolidone, qui permet à son tour de rajouter une fonction amide, est indispensable. L'étude aux petits angles est menée en parallèle et divers paramètres structuraux et leur impact sur l'organisation au sein des matériaux sont évalués.

### c) Influence de la longueur des chaînes sur les SAXS

Nous étudions l'influence de la longueur des chaînes principales sur les distances caractéristiques révélées aux rayons X. Les spectres SAXS sont enregistrés selon le procédé décrit en partie expérimentale. Dans un premier temps, l'étude des oligomères **b2-b4** est entreprise afin de confirmer les observations faites sur les spectres WAXS sur la cristallinité. Les spectres sont présentés sur la figure 10. Dans tous les cas, on observe un signal de diffraction large entre 0,05 et 0.1 Å<sup>-1</sup>.

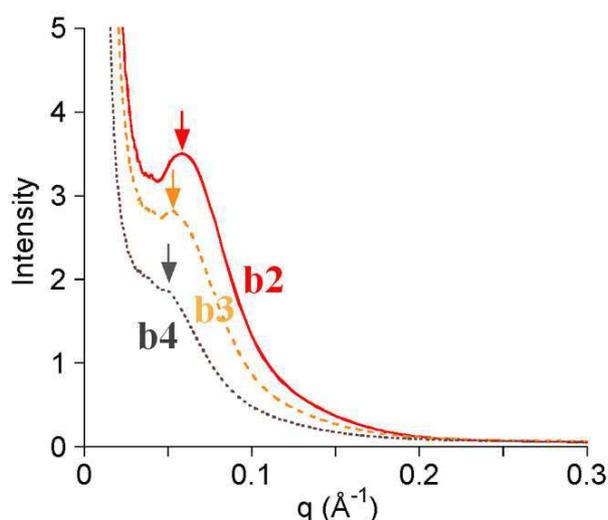


Figure 10 : spectres SAXS des composés **b2-b4** : influence de la taille de la chaîne principale sur la distance caractéristique  $d$

La décomposition du signal aux petits angles fait apparaître un pic principal correspondant à une grande distance et un pic de plus faible intensité aux plus grands angles, correspondant à un espacement cristallin plus petit. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons essentiellement le pic principal plus intense pour interpréter les données. Pour mesurer le nombre d'onde correspondant au milieu de ce signal, on effectue une soustraction de ligne de base et une décomposition en une somme de pics Lorentziens.

On observe sur la figure 10 une variation de la distance caractéristique  $d$  en fonction de la longueur de la chaîne principale des oligomères. En effet, plus la chaîne est longue, plus la distance caractéristique est importante : de **b2** à **b4** cette distance passe de 99 à 120Å. En allongeant les chaînes, on diminue la densité de zones cristallines polaires. Ces dernières sont séparées les unes des autres par des zones amorphes apolaires constituées des chaînes principales. Plus les chaînes sont longues, plus les distances entre clusters cristallins sont importantes. La distance  $D$  caractérise donc la distance entre zones cristallines polaires (de plus grande densité électronique) au milieu de la matrice apolaire (de densité électronique moindre). Elle témoigne donc à la fois de la séparation de phases et de la cristallisation. Les valeurs relevées sur les spectres figurent sur le tableau récapitulatif (tableau 2).

Dans tous les cas, on observe aux petits angles la présence d'un pic majoritaire large suivi de pics plus faibles. Vers  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , on observe également toujours un signal très large qui ne disparaît pas à la fusion. Dans l'espace direct, cela correspond à une distance  $2\pi/q \approx 31 \text{ \AA}$  soit à peu près la taille d'une unité Pripol ou Priamine. Ce signal est donc attribuable, d'après ces éléments à la corrélation entre monomères à l'état amorphe<sup>2</sup>.

La position du premier pic de diffraction et son intensité dépendent de la taille des chaînes principales, la position des autres pics ne se déduit pas de celle du premier par un rapport algébrique simple, ce ne sont pas des harmoniques. La largeur du pic ainsi que l'absence d'harmonique indiquent que l'alternance entre zones amorphes et clusters cristallins n'est pas périodique, mais que  $d$  est plutôt un espacement cristallin traduisant la distance moyenne entre zones polaires cristallines identiques.

Comparons maintenant les distances caractéristiques obtenues en faisant varier la taille de l'espaceur aux extrémités de chaînes.

#### d) Influence de la taille de l'espaceur en SAXS

La figure 11 regroupe les schémas des oligomères étudiés ainsi que la superposition des signaux SAXS enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment.

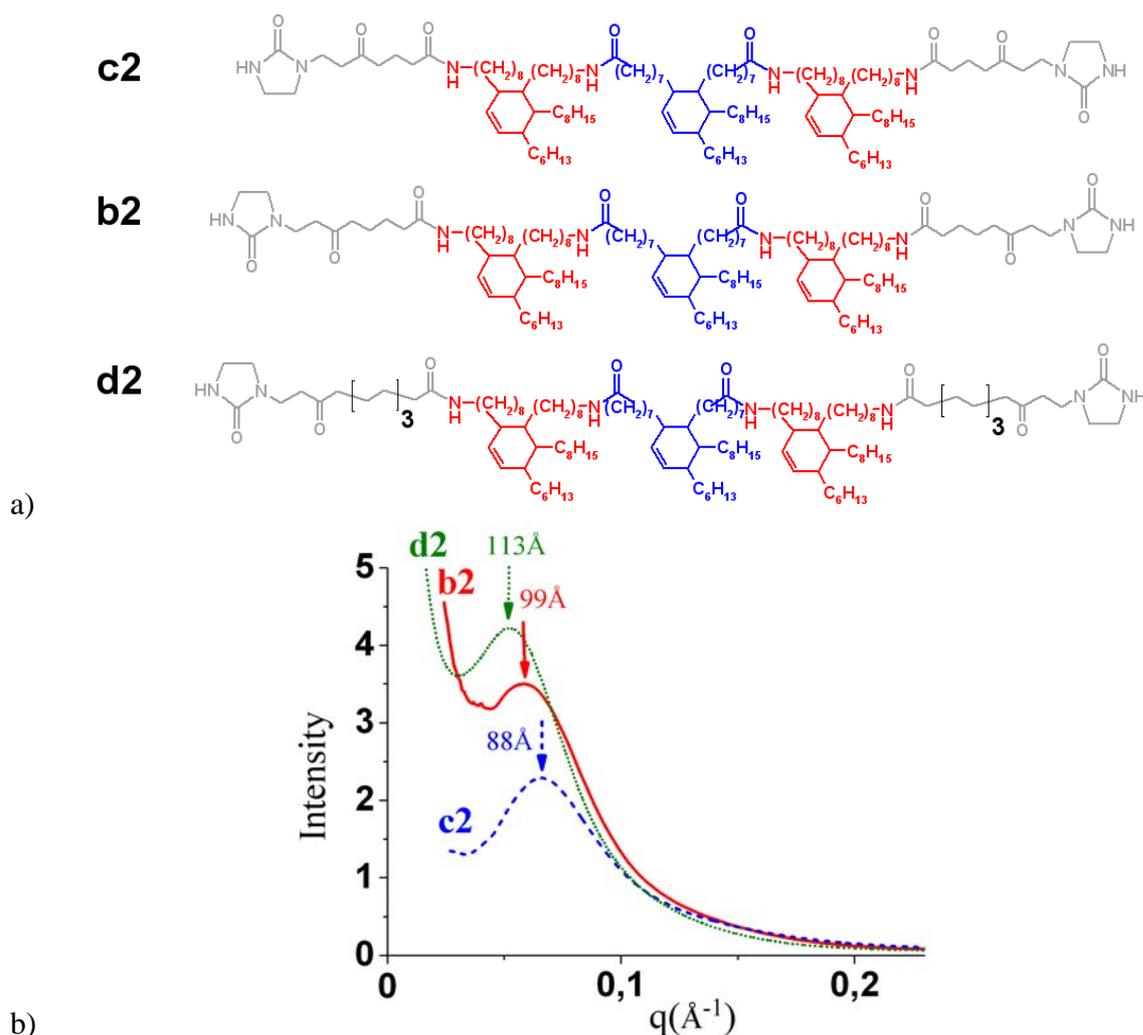


Figure 11 : spectres SAXS des composés **b2**, **c2** et **d2**. Vérification de l'influence de la taille de l'espaceur sur la distance caractéristique  $d$

Nous notons d'abord qu'il existe une relation entre la longueur de l'extrémité de la chaîne et la position du pic principal apparaissant entre  $0.05$  et  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Plus la chaîne carbonée de l'espaceur est longue, plus la distance caractéristique  $d$  est importante. L'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne de 5 à 6, puis 10 entraîne une augmentation de la distance caractéristique de  $88$  à  $99$ , puis  $113 \text{ \AA}^{-1}$  respectivement.

L'influence de la taille de l'espaceur sur la distance typique entre clusters est donc grande, ceci est lié, bien entendu, à l'augmentation de la taille des molécules due à l'allongement de l'espaceur mais peut traduire aussi un nombre d'agrégation différent. En effet, à fraction volumique égale, si les clusters sont plus gros, ils sont aussi plus rares donc plus espacés les uns des autres.

## e) Influence de la nature du bout de chaîne en SAXS

Nous avons également étudié l'évolution du signal SAXS lorsqu'on remplace les stickers par des chaînes alkyles exemptes de cycle imidazolidone terminal. Les macromolécules étudiées sont les mêmes que sur la figure 12 et les spectres enregistrés figurent ci-dessous :

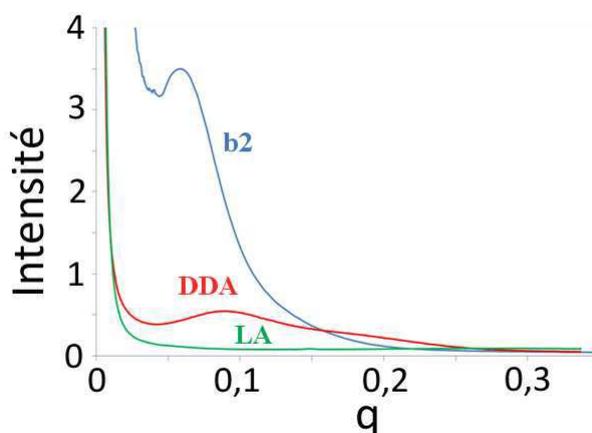


Figure 12 : remplacement des stickers par des chaînes alkyles porteuses d'une ou deux fonctions amides. Variation des signaux en fonction de la nature du bout de chaîne

Nous notons une chute importante de l'intensité des pics SAXS lorsqu'on remplace le bout de chaîne UDETA-C6 par une chaîne alkyle. L'oligomère comportant un fragment dodécylamide adipamide (DDA) conserve un signal de faible intensité, qui s'est décalé vers des valeurs de  $q$  plus élevées, tandis qu'avec les bouts de chaînes Laurylamide (LA), le signal SAXS disparaît totalement. L'intensité du signal SAXS est reliée à la différence de densité électronique entre zones ordonnées (bouts de chaînes) et chaîne centrale. La chute du signal est donc corrélée à la diminution de la densité électronique des bouts de chaînes des composés LA et DDA et à la disparition de la cristallinité dans le composé LA. L'organisation au sein des matériaux est donc chamboulée sitôt que l'on diminue la cristallinité des extrémités de chaînes.

## f) WAXS résolu en temps

Les composés étudiés sont soumis à des rampes de températures linéaires entre l'ambiante et leur température de fusion à une vitesse de  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ces rampes sont effectuées dans une platine chauffante intégrée au montage WAXS et des mesures sont réalisées toutes les minutes afin de suivre l'évolution de l'organisation au cours d'un cycle d'échauffement suivi d'un cycle de refroidissement. On trouve sur la figure 13 les spectres WAXS du composé **b2** enregistrés à l'ambiante, au-dessus de sa température de fusion et à l'ambiante après un refroidissement à  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . On peut ainsi suivre l'évolution du taux de cristallinité ainsi que la position des pics cristallins pendant des cycles de températures et en conclure comment évolue le matériau.

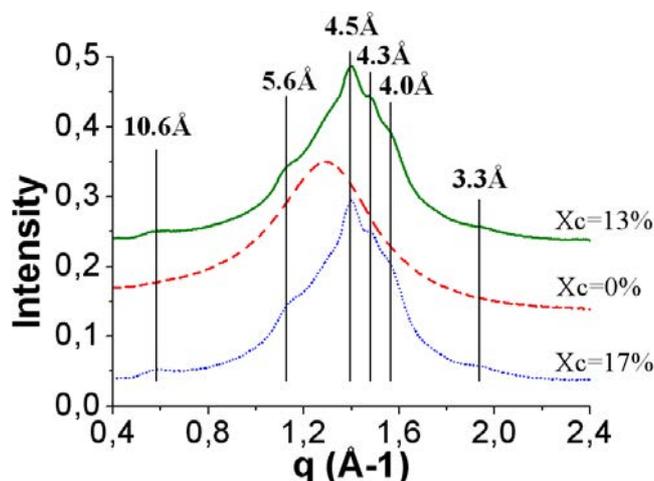


Figure 13 : effet de température sur l'oligoamide **b2** lors d'un cycle chauffage-refroidissement avec en bleu le spectre de l'échantillon de départ, en rouge le spectre du fondu, et en vert le spectre après refroidissement à 6°C/minute

Ainsi, on observe au cours de l'échauffement une disparition des pics cristallins qui laissent place à l'unique pic de l'amorphe. Un point important est que ce signal de diffusion d'amorphe est toujours présent, même si moins intense, dessous du point de fusion. Ceci confirme le caractère semi-cristallin des échantillons, la cristallinité mesurée chutant à une valeur nulle au point de fusion.

On peut également affirmer que les spectres avant et après un cycle en température sont à peu près superposables. Ceci est valable quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée. La valeur de taux de cristallisation mesurée avant et après chauffage ne change pas de manière significative. On peut donc en conclure que la cristallisation des bouts de chaînes de cette série d'oligomères est indépendante de l'histoire thermique du composé, que la cristallisation est rapide et enfin que la stabilité chimique à haute température est bonne. En effet, les pics cristallins disparaissent et réapparaissent à des températures proches au cours des cycles thermiques. Le tableau suivant récapitule les valeurs pertinentes relevées au cours des différentes expériences de diffusion des rayons X.

Tableau 2 : Série PA36-36 : tableau récapitulatif des données pertinentes mesurées à partir des spectres SAXS/WAXS des polymères supramoléculaires basés sur un bloc central non cristallisable, avec  $D$  la distance mesurée ( $D = 2\pi/q$ ) et  $l$  la longueur de la molécule sous sa forme étirée.

composé <n>	c2 1	b2 1	b3 2	b4 3	e2 1
SAXS					
D (Å)	88	99	105	120	113
l (Å)	97	99	146	193	109
d/l	0.9	1.0	0.7	0.6	1.0
WAXS					
D (Å)					13.1
	10.5	10.6	10.3	10.2	10.0
					7.4
					5.9
		5.6	5.6	5.6	5.6
	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5
		4.3	4.3	4.3	4.2
		4.0	4.0	4.0	4.1
		3.3	3.3	3.3	3.3
$\chi$ (%)	5	16	13	7	13

Si nous comparons les distances caractéristiques mesurées par SAXS ( $D$ ) et les longueurs des oligomères dans leur forme étirée ( $l$ ), on remarque que cette grandeur  $D/l$  est proche de 1 pour les oligomères de faible masse molaire (typiquement  $\langle n \rangle = 1$ ) tandis qu'elle diminue lorsque la taille des chaînes augmente. Ainsi elle n'est que de 0,7 pour le composé **b3** et de 0,6 pour le composé **b4**. Ceci s'explique par le fait que les oligomères de longueur peu importante se trouvent dans leur forme étirée grâce au faible nombre d'unités monomères qui les composent et la cristallisation. On observe la même tendance en changeant de sticker : le rapport  $D/l$  est proche de 1 pour les composés **c2** et **e2**. Lorsqu'on augmente la taille des chaînes, et en raison de la grande flexibilité des chaînes centrales, les oligomères ont tendance à se replier et former des boucles ce qui, d'une part diminue la valeur  $D/l$ , et d'autre part détériore les propriétés mécaniques du matériau (cf essais de tractions de cette série).

Toutefois, la large distribution de masses molaires permet la présence de chaînes très longues qui en plus de faire des boucles, font également des ponts entre clusters cristallins ce qui a pour conséquence de maintenir les propriétés mécaniques à un niveau respectable. En outre, la présence de très longues chaînes permet d'établir des connections entre des clusters cristallisables éloignés et pas uniquement entre premiers voisins.

Enfin, la cohérence des résultats est confirmée par le fait que la cristallisation en WAXS et les pics cristallins en SAXS disparaissent et apparaissent simultanément aux mêmes températures aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

A partir des données récoltées précédemment, nous tentons d'établir un modèle moléculaire représentatif des structures supramoléculaires à bloc central flexible et qui prend en compte les différentes morphologies de chaînes qui coexistent au sein des matériaux.

### g) Proposition de modèle moléculaire

D'après ce que nous savons sur la composition chimique de nos polymères supramoléculaires à base PA36-36, sur leurs propriétés et sur les données tirées de la diffraction, nous illustrons sur le modèle moléculaire très schématique de la figure 14a, le type de connections qui doivent exister au sein de ces matériaux.

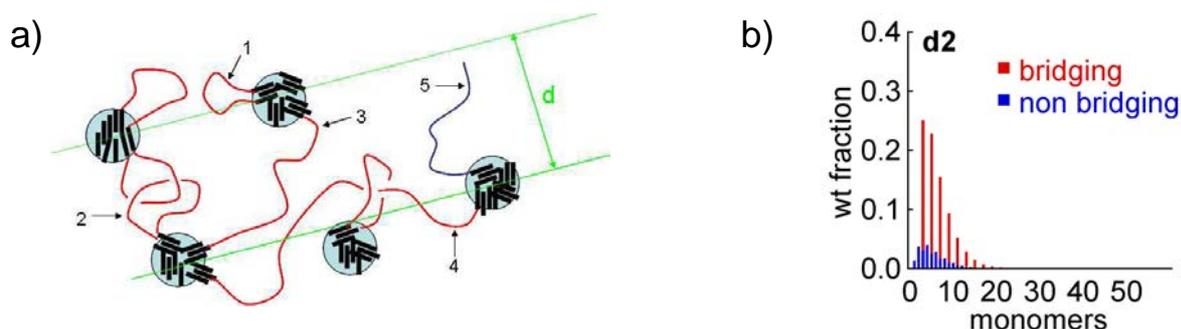


Figure 14 : a) Schématisation des boucles (1), boucles enchevêtrées (2), des ponts entre les plus proches voisins (3), des ponts entre voisins éloignés (4) et des chaînes non pontantes (5).

La distance  $D$  est la valeur moyenne mesurée par SAXS dans la famille PA36-36, b) Histogramme montrant les proportions relatives de chaînes pontantes et des oligomères non pontants (calculées à l'aide des équations de Stockmayer pour une conversion de  $p = 0,95$ ).

L'image représentée ici est celle d'un composé semi-cristallin associant des clusters cristallins polaires au milieu d'une matrice apolaire amorphe composée de chaînes centrales flexibles. Au sein de ce matériau, il y a coexistence de boucles enchevêtrées, de ponts entre premiers voisins, de ponts entre voisins éloignés qui augmentent la connectivité mais aussi de boucles non enchevêtrées et de chaînes non fonctionnalisées qui elle, fragilisant le matériau en diminuant la connectivité.

La présence de ces chaînes incomplètement fonctionnalisées est liée aux problèmes de conversion incomplète déjà mentionnés. Elle a été quantifiée par les prédictions basées équations de Stockmayer.

Les propriétés mécaniques mesurées par DMA indiquent pour les composés **b2-b4** un comportement de type solide viscoélastique caractérisé par un module d'Young élevé de l'ordre de 50-70 MPa à basse fréquence de. Ceci semble indiquer la formation de réseaux physiques obtenus grâce aux clusters cristallins.

Toutefois, les propriétés mécaniques mesurées bien que pas excellentes semblent déjà à leur optimum. Elles apparaissent indépendantes de l'histoire thermique de l'échantillon, insensibles aux tentatives de recuit. De plus, le travail de screening réalisé sur les stickers n'a pas eu d'effet positif notable sur la résistance mécanique qui semble limitée par la chimie de

l'espaceur et fortement pénalisée en cas de conversion incomplète. De ce fait, au chapitre 4, des segments cristallisables ont été intégrés aux chaînes principales afin de compenser l'absence de groupements associatifs aux extrémités de certaines chaînes. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude de l'influence de ces segments sur l'organisation des matériaux à l'échelle du nanomètre.

## IV) polymères supramoléculaires à base PA36-6

### a) Mesure de la cristallinité en WAXS

Au même titre que la série **b2-b4**, nous avons étudié la cristallinité des oligomères **a2-a4** par diffusion des rayons X aux grands angles. Les spectres enregistrés pour les deux longueurs de chaînes extrêmes figurent ci-dessous (figure 15).

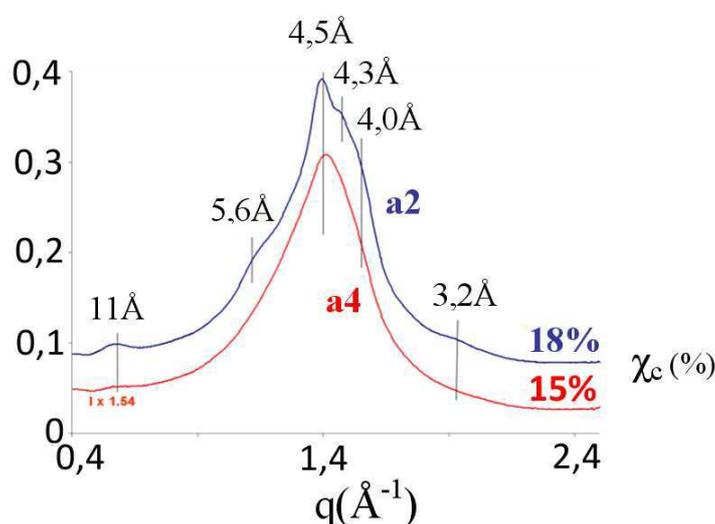


Figure 15 : Spectres WAXS des composés **a2** et **a4** ainsi que leurs taux de cristallinité et les positions des pics de Bragg

On peut affirmer que les spectres WAXS sont assez similaires à ceux de la série précédente, avec les mêmes positions de pics cristallins, et sans présence de pics supplémentaires. Les taux de cristallinité mesurés sont toutefois supérieurs à ceux de la série **b2-b4** à taille de chaîne égale. Ainsi, les taux sont de 18, 16 et 15% pour les composés **a2**, **a3** et **a4** respectivement, alors qu'ils ne sont que de 16, 13 et 5% pour les composés **b2**, **b3** et **b4**.

Enfin, on remarque que pour les composés **b2-b4**, le taux de cristallinité diminue rapidement lorsque l'on augmente la taille des chaînes en raison de la diminution de la fraction de bouts de chaînes cristallisables. Pour la série **a2-a4**, la diminution du taux de cristallinité en fonction du degré de polymérisation est modérée ce qui se justifie par le fait que les bouts de chaînes ne représentent qu'une fraction de la phase cristalline, les segments cristallisables de la chaînes principale étant plus nombreux. Leur taux ne changeant pas d'une taille de chaîne à l'autre, la cristallinité ne varie pas beaucoup.

## b) Influence de la taille des chaînes

Nous effectuons des analyses aux petits angles de la famille d'oligomères basée sur le squelette PA36-6 en faisant varier la taille de la chaîne principale. Les masses molaires des composés analysés sont présentées sur la même figure. Les spectres ont été enregistrés sur des échantillons recuits pendant 1 heure à 100°C.

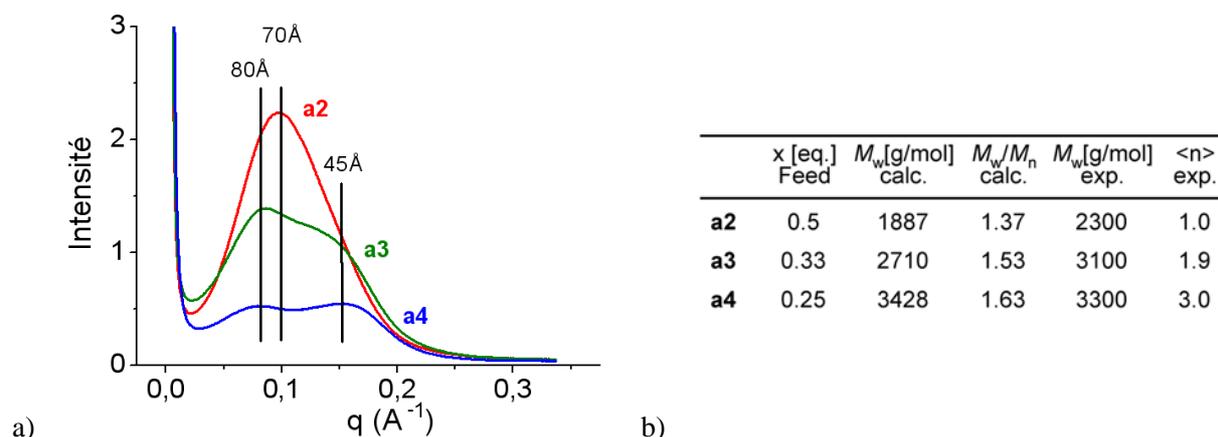


Figure 15 : a) Spectres SAXS des composés **a2-a4** ainsi que les distances caractéristiques  $d$  mesurées, b) Rappel des compositions des composés **a2-a4**

La tendance observée pour la famille basée sur le squelette PA36-36 n'est pas suivie par la famille PA6-36. En effet, la taille des chaînes principales ne semble pas ici avoir d'influence sur la position des pics SAXS. Le signal à  $d=45$  Å se retrouve dans les trois composés. Mais la position du pic principal, qui augmente de 70 Å à 80 Å entre **a2** et **a3** reste ensuite constante entre **a3** et **a4**, semble indiquer qu'il existe une différence d'organisation entre **a2** et les autres membres de la série. En fait, le composé **a2**, présente une densité plus importante de bouts de chaînes cristallisables, il n'est pas étonnant qu'il présente une distance caractéristique  $d$  inférieure entre agrégats cristallins constitués de ceux-ci. Les composés **a3** et **a4** présentent quand à eux des distances caractéristiques égales. Pour l'expliquer, il ne faut pas oublier que la distance moyenne entre agrégats cristallins dépend certes de la concentration d'entités cristallisables mais aussi du nombre d'agrégation. Ainsi, quand  $\langle n \rangle$  passe de 2 à 3, la distance bout-à-bout,  $l$  augmente, mais en même temps, la concentration en stickers diminue. Etant plus rares, il ne serait pas étonnant que leur nombre d'agrégation diminue également. Les deux effets vont en sens inverse, d'où une distance caractéristique en apparence indépendante de la longueur des chaînes. En outre, on remarque que plus on augmente la taille de la chaîne, plus le rapport des deux signaux s'inverse en faveur du signal à 45 Å. En parallèle, on sait que plus la taille des chaînes augmente, plus la fraction de segments cristallisables en chaînes principales augmente par rapport aux fragments des bouts de chaînes. Ceci suggère que le signal à 45 Å correspond à une distance moyenne séparant les fragments cristallins composés majoritairement d'adipamides, tandis que la distance de 70 ou 80 Å serait la distance moyenne séparant des cristallites composés majoritairement d'UDETA-C6. Quant aux segments cristallisables des chaînes centrales, ils sont séparés de la

même distance quelle que soit la longueur de chaînes et leur concentration globale ne varie pas tellement, ce qui explique que la distance de 45Å se retrouve sur tous les spectres.

### c) Influence de la taille de l'espaceur et de la nature des stickers

Vérifions maintenant l'effet de la longueur de la chaîne carbonée de l'espaceur en bouts de chaînes. La figure 16a représente la structure chimique des deux composés étudiés. La longueur de la chaîne centrale est la même. Les spectres SAXS sont présentés sur la figure 16b.

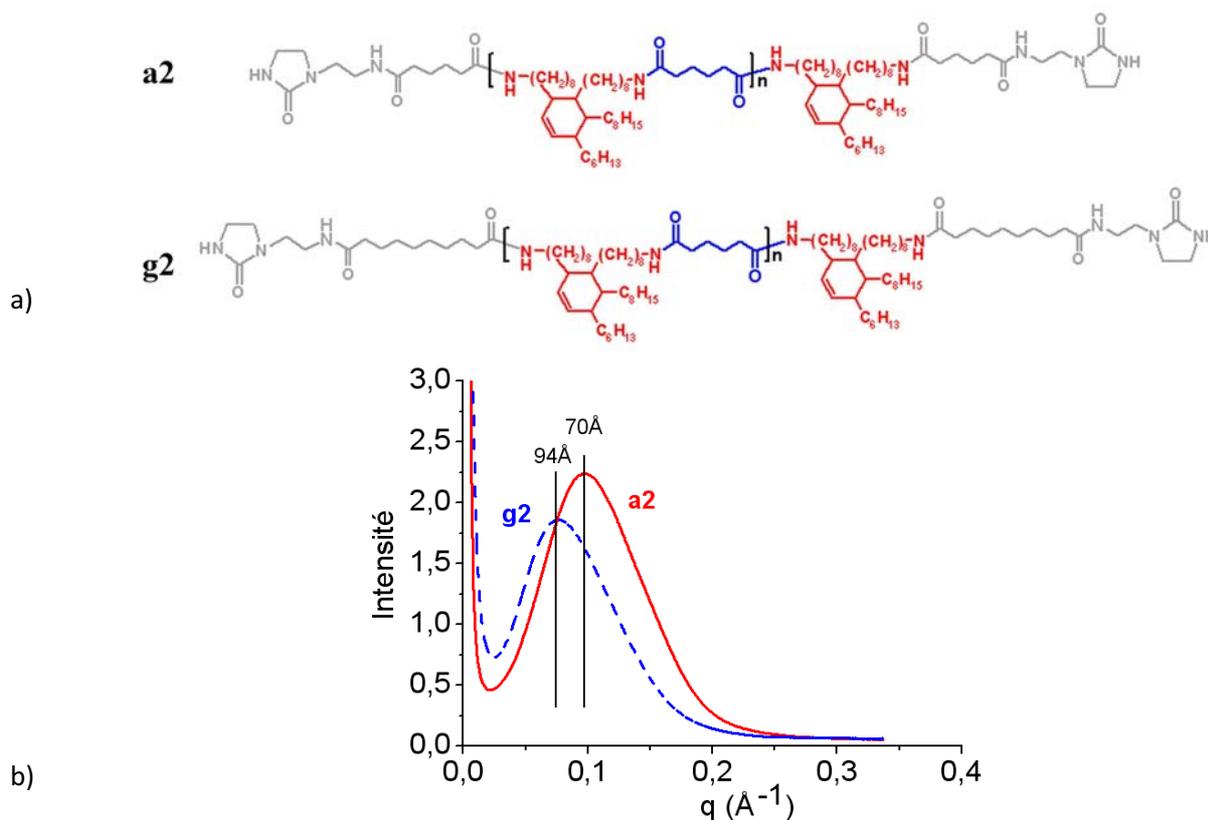


Figure 16 : a) Structure chimique des composés a2 et g2 et b) Influence de la taille de l'espaceur des groupements terminaux sur les distances caractéristiques mesurées en SAXS

A l'image de l'observation faite pour la famille d'oligomères comportant un squelette PA36-36, ici encore la position des signaux SAXS est très influencée par la longueur de la chaîne carbonée de l'espaceur situé en extrémité de chaînes, pour les deux raisons déjà mentionnées : longueur bout à bout et nombre d'agrégation mais qui ici jouent dans le même sens. L'organisation à l'échelle nanométrique de nos matériaux dépend donc fortement des bouts de chaînes. Remplaçons maintenant le sticker par une chaîne alkyle. Les structures chimiques ainsi que les spectres SAXS superposés sont représentés sur la figure 17.

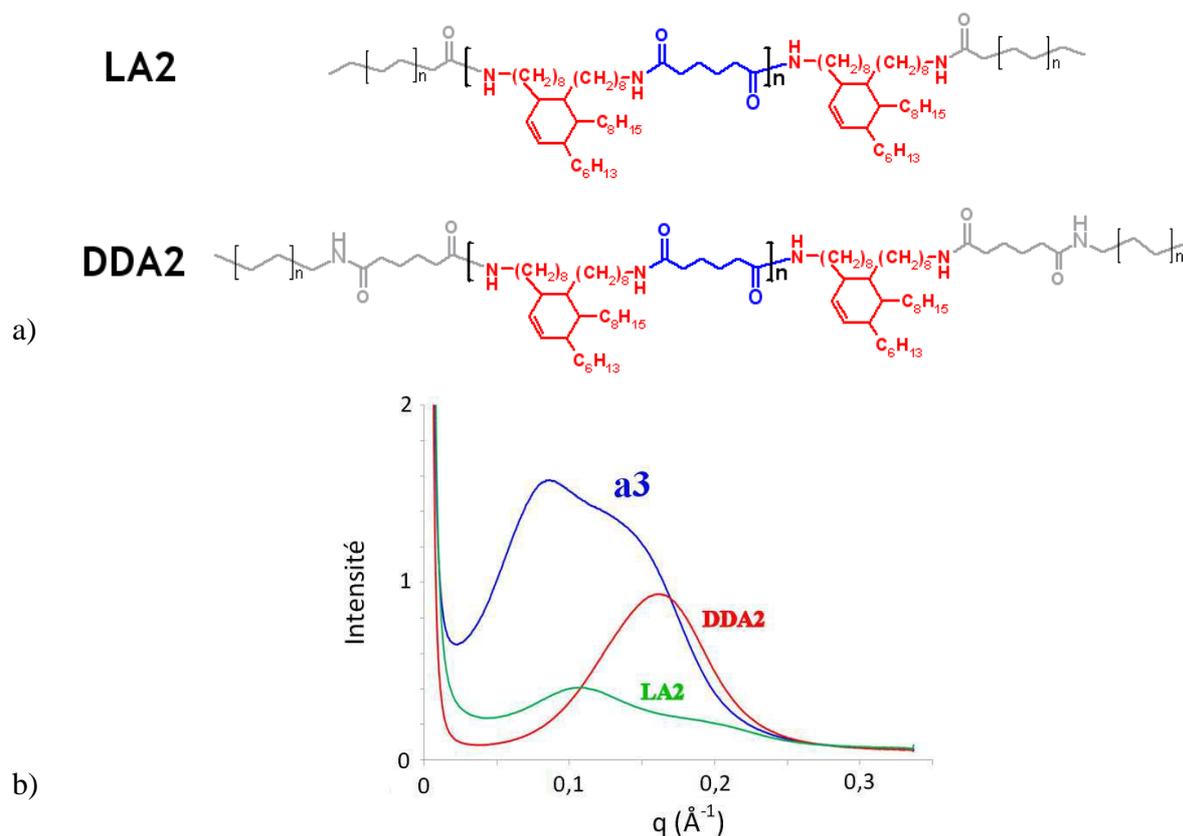


Figure 17 : a) Structure chimique des composés **a3**, **LA2** et **DDA2** et b) Influence de la nature des bouts de chaînes sur les distances caractéristiques

Une fois le sticker retiré, on note que l'organisation au sein des matériaux est chamboulée. Le signal correspondant à la distance caractéristique attribuée à la cristallisation des bouts de chaînes disparaît et laisse place à un signal beaucoup moins intense. En outre, la cristallinité mesurée en WAXS chute à une valeur de 8% pour le composé DDA2 et à 3% pour le composé LA2. La cristallisation des bouts de chaînes joue donc un rôle très important dans la structuration du matériau à l'échelle nanométrique.

Un dernier spectre à température ambiante nous permettra de montrer que l'organisation des phases amorphes et cristallines au sein des deux familles de composés, **a2-a4** et **b2-b4**, présente des points communs et des différences fondamentales. Pour cela, un composé supplémentaire **a5** est préparé à partir de **a4**. Nous savons que **a4** est composé d'un mélange d'oligomères de longueurs de chaînes différentes en raison de la dispersité de ce composé issu de la polycondensation. Les chaînes très courtes sont riches en bouts de chaînes polaires et cristallisables, tandis que les longues chaînes sont plutôt apolaires. Nous utilisons le double effet de polarité et de masse moléculaire pour dissoudre sélectivement les petites chaînes dans un solvant sélectif polaire (méthanol/acétone). Ce mélange permet de recueillir les chaînes de plus forte masse molaire et de les isoler des petites chaînes par précipitation.

Le produit ainsi obtenu, **a5**, est caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  afin d'évaluer la proportion restante de bouts de chaînes après extraction. Le spectre obtenu est fourni en partie expérimentale et

confirme la faible proportion de bouts de chaînes restante. Ce nouveau composé **a5** a été étudié par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). La figure 18 regroupe les spectres des composés **b4** de la famille à squelette PA36-36, **a4** à squelette PA36-6 et riche en terminaisons UDETA-C6 et **a5** obtenu à partir de **a4** et très faiblement pourvu de terminaisons UDETA-C6

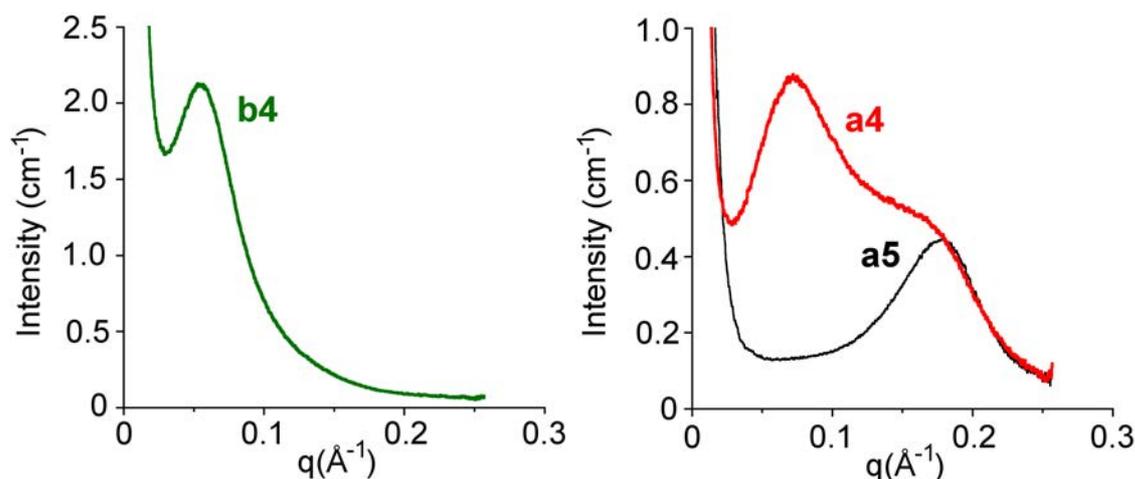


Figure 18 : a) Structure chimique des composés **a3**, **LA2** et **DDA2** et b) Influence de la nature des bouts de chaînes sur les distances caractéristiques

Comparons dans un premier temps les signaux des composés **a4** et **b4**. Les pics principaux de ces deux composés, à faible valeur de  $q$ , sont similaires. Ils sont intenses et la distance caractéristique relevée, même si elle est un peu différente entre **a4** et **b4**, correspond bien à la distance moyenne attendue entre cristallites composés uniquement de bouts de chaînes pour **b4**, et d'une majorité de bouts de chaînes pour **a4**. (Nous n'excluons toujours pas qu'une fraction de segments cristallisables en chaîne centrale cristallisent en parallèle, leur structure chimique étant proche de celle de l'espaceur du sticker UDETA-C6.)

Dans le composé **a5**, ce pic principal attribué aux bouts de chaînes est quasiment absent et il ne subsiste que le seul pic à  $d=45\text{\AA}$  qui correspond à la cristallisation des fragments C6 de la chaîne principale. Nous verrons dans la partie consacrée à l'effet du recuit l'influence de celui-ci sur les composés **a4** et **a5**.

Le tableau suivant regroupe toutes les données importantes relatives à la famille de composés dont le bloc central est de type PA36-6.

Tableau 3 : Données SAXS/WAXS des polymères supramoléculaires à bloc central de type PA36-6 avec  $d_1$  la position du pic principal en SAXS,  $d_2$  la position du pic secondaire de plus faible intensité et  $l$  la longueur de chaîne étirée des composés.

Compound	a2	a3	a4
<b>q1</b> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0.093	0.078	0.077
$d_1 = 2\pi/q_1$	68	81	82
$l$ (calculated)	84	116	148
$d/l$	0.80	0.69	0.56
<b>q2</b> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0.146	0.145	0.159
$d_2 = 2\pi/q_2$	43	43	40
<b>q3</b> ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0.198	0.223	0.235
$d_3$	32	28	27

Contrairement à ce que nous avons observé pour la série **b2-b4**, les rapports  $d/l$  sont ici inférieurs à 1 quelle que soit la longueur des chaînes. Celles-ci ne sont donc pas dans une conformation proche de leur forme étirée. La formation de ponts et de boucles pourrait expliquer cet état de fait.

## V) Effets de recuit et de fusion/cristallisation sur l'organisation au sein des matériaux supramoléculaires

### a) Analyse SAXS/WAXS en température

Dans les expériences en température, nous soumettons chaque échantillon à un cycle d'échauffement suivi d'un cycle de refroidissement successifs à  $\pm 6^\circ\text{C}/\text{minute}$  afin de comparer la structure et les taux de cristallisation des échantillons avant et après le cycle. La figure 20 présente les spectres SAXS/WAXS du composé **a3** recuit (after annealing), puis fondu (melt  $170^\circ\text{C}$ ), puis refroidi de nouveau à  $-6^\circ\text{C}/\text{mn}$  (after cooling).

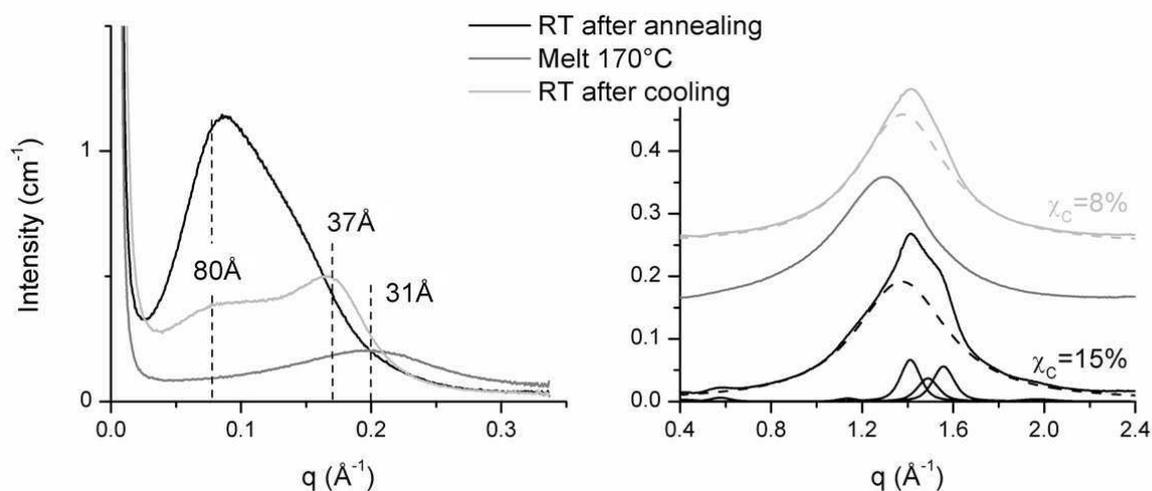
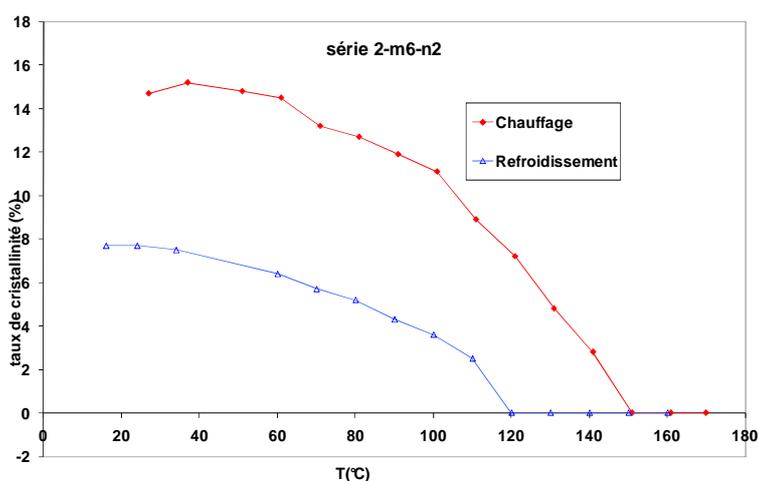


Figure 19 : a) Superpositions des spectres SAXS du composé **a3** après recuit, en fondu et après un refroidissement à  $-6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  et b) Spectres WAXS correspondants

A l'échauffement, la position du pic vers  $2\pi/q = 80\text{\AA}$  est constante jusque vers  $100^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond au début du premier massif de fusion observé en DSC. Puis les pics à  $2\pi/q = 80$  et  $37\text{\AA}$  se déplacent vers les plus petites valeurs de  $q$ , et diminuent en intensité. Lorsqu'ils disparaissent, la cristallinité mesurée en WAXS chute parallèlement à 0%. Au refroidissement, le pic qui devient le plus intense est celui vers  $2\pi/q = 37\text{\AA}$  tandis que celui vers  $80\text{\AA}$  est moins intense et globalement, le taux de cristallinité en fin de refroidissement est inférieur au taux de cristallinité immédiatement après le recuit.

La figure 21 représente l'évolution du taux de cristallinité des composés **a3** et **a4** en fonction de la température au cours d'un cycle échauffement-refroidissement.



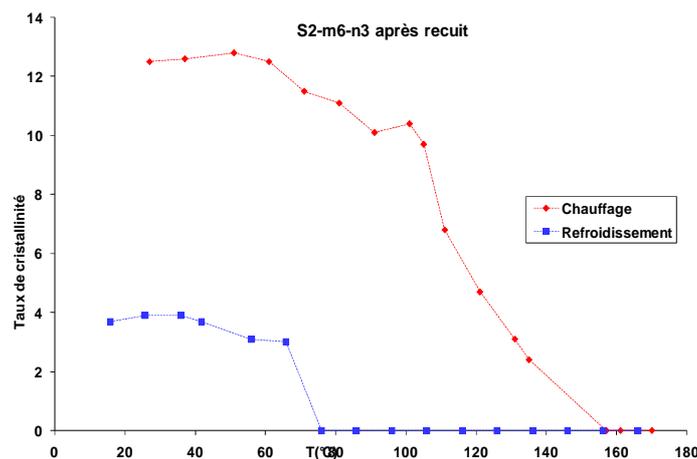


Figure 20 : Courbes des taux de cristallinité en fonction de la température au cours de cycles thermiques de fusion-cristallisation des composés **a3** (en haut) et **a4** (en bas).

Cette représentation de la cristallisation est révélatrice de la différence de cristallinité entre un composé recuit et le même composé après fusion et cristallisation. Non seulement les courbes ne se superposent pas, mais la différence est importante.

On montre ici une figure typique de l'évolution de la cristallinité au cours de la fusion et du refroidissement d'un composé. Les spectres avant et après un cycle complet à  $\pm 6^\circ\text{C}/\text{mn}$  ne se superposent pas, ce qui indique une structure hors équilibre et qui est cohérent avec le fait déjà mentionné : la cristallisation des segments centraux s'effectue en premier et gêne la cristallisation efficace des bouts de chaînes en figeant la structure dans une conformation frustrée.

## b) Effet du recuit

L'une des questions qu'il reste à éclaircir concerne la nature des phénomènes qui se déroulent au cours des recuits, et qui permettent notamment l'amélioration notable des propriétés mécaniques. Nous avons donc soumis les composés **a4** et **a5** initialement refroidis à  $-6^\circ\text{C}/\text{mn}$  à un recuit de 1h à  $100^\circ\text{C}$  afin de comparer les spectres SAXS d'échantillons recuits à ceux obtenus en sortie de réacteur. La superposition des spectres recuits et non recuits sont présentés sur la figure 19.

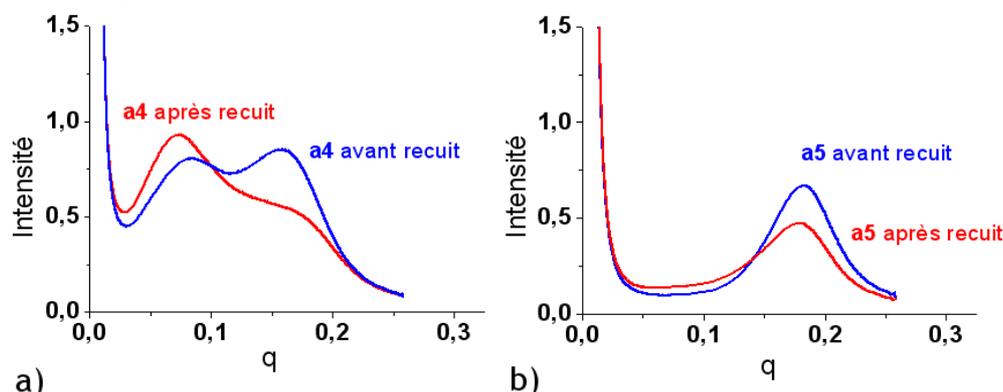


Figure 21 : a) Spectres SAXS du composé **a4** avant et après un recuit à l'étuve de 1 heure à  $100^\circ\text{C}$  et b) Spectres SAXS du composé **a5** ayant subi le même traitement thermique

Focalisons-nous dans un premier temps sur le composé **a4**. On remarque que les proportions entre les deux massifs observables s'inversent du matériau non recuit au recuit. Nous avons établi auparavant que le pic aux valeurs de  $q$  élevées correspond à la distance moyenne entre clusters cristallins composés de fragments cristallisables de la chaîne principale, tandis que le massif aux faibles valeurs de  $q$  correspond à la distance moyenne entre clusters cristallins comprenant une majorité de stickers UDETA-C6. Le recuit permet donc de générer une plus forte proportion de bouts de chaînes cristallisés. On peut donc supposer que pendant le recuit, les segments adipamides en blocs central fondent partiellement, permettant ainsi une mobilité accrue des chaînes d'oligomères qui peuvent alors se réarranger. Ce réarrangement favorise la rencontre et la cristallisation de bouts de chaînes qui, après un refroidissement à  $-6^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ , ne sont pas totalement cristallisés mais figés par la cristallisation des segments adipamides dans une conformation frustrée. Le recuit permet donc de faire passer les oligomères d'une conformation frustrée vers une conformation énergétiquement plus stable dans laquelle les extrémités de chaînes sont davantage engagées dans des clusters cristallins. Le même phénomène s'observe dans le composé **a5** pourtant pauvre en stickers. La très faible proportion de sticker parvient tout de même à mieux cristalliser lorsqu'on recuit le matériau comme en atteste l'augmentation du signal entre 0.05 et  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

## **Bilan**

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé la diffusion des rayons X pour étudier l'organisation à l'échelle du nanomètre des matériaux supramoléculaires décrits au fil des chapitres précédents. Nous confirmons l'organisation sous forme de clusters cristallins baignés dans une matrice amorphe apolaire, tel qu'attendu d'après la structure moléculaire et suggéré par les résultats d'analyse thermique. Nous avons déterminé les distances moyennes entre clusters cristallins, qui varient entre 30 et 80 Å à température ambiante suivant l'histoire thermique des échantillons.

Nous avons, au chapitre 4 déterminé les conditions à respecter pour atteindre une cristallisation optimale des composés **a2-a4**, à savoir un recuit à une température qui permette la fusion des fragments cristallisables de la chaîne principale. Il avait été noté également qu'une période de repos plus longue à température ambiante permet d'atteindre une cristallisation efficace.

Dans ce chapitre 5, démontrons à l'aide des données de diffraction que le rôle du recuit est de permettre aux chaînes principales des oligomères de se réarranger afin de permettre aux bouts de chaînes initialement isolés de cristalliser au sein de clusters composés majoritairement d'UETA-C6.

## Annexe

### Composants du Synchrotron SOLEIL

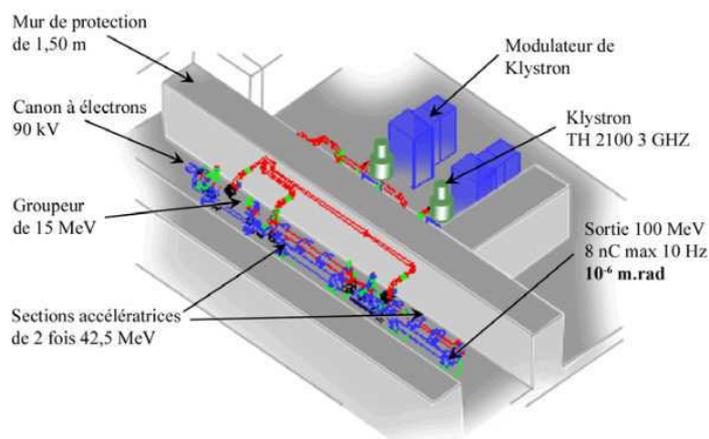


Figure 2 : Le LINAC, source et premier accélérateur de « paquets » d'électrons pulvés

Le rôle du LINAC est de fabriquer un faisceau d'électrons pulvés (des bouffées de 300 ns, trois fois par seconde soit une fréquence de 3 Hz) d'énergie de  $100 \text{ MeV} \pm 5 \text{ MeV}$ . Le LINAC débute par un canon à électrons comparable à celui que l'on trouve dans un téléviseur : un élément chauffé produit des électrons qu'un champ électrique regroupe en paquets de la taille d'un cheveu. Les paquets d'électrons vont être accélérés en voyageant sur une onde électromagnétique.

Le rôle du canon à électrons est de fabriquer des paquets d'électrons de 90 keV d'énergie. Une fois les électrons créés, ils sont accélérés à la sortie du canon jusqu'à la vitesse de la lumière au niveau du groupeur en voyageant sur une onde électromagnétique adaptée. Les électrons sont ensuite à nouveau accélérés au niveau de sections accélératrices de 3m de long et 42,5 MeV chacune. Les paquets d'électrons accumulent au total une énergie de 100 MeV.

En sortie du LINAC, une ligne de transfert permet d'ajuster l'énergie moyenne des paquets d'électrons pour faire coïncider les caractéristiques du faisceau avec celui du booster. Le rendement de la ligne de transfert « LINAC-booster » est au mieux de 30 %, c'est-à-dire que seuls 30 % des électrons fabriqués par le LINAC sont injectés dans le booster.

A la sortie du LINAC, les électrons entrent dans le booster, synchrotron de 157 m de périmètre. En une fraction de seconde, leur énergie va passer de 100 MeV à 2750 MeV (ou 2,75 GeV) par une accélération due à un champ électrique. C'est pendant cette montée en énergie que les caractéristiques du faisceau vont être affinées : dimensions des paquets et dispersion en énergie par exemple. Pour passer de 100 à 2750 MeV en 166 ms, les électrons font environ 300 000 tours dans le booster. S'en suit une seconde ligne de transfert entre le booster et l'anneau : Elle permet une adaptation du faisceau entre le booster et l'anneau.

D'une longueur de 42 m, elle comporte 3 dipôles et 7 quadripôles. Le rendement de la ligne de transfert « booster-anneau » est au mieux de 70 % des électrons.

Les électrons relativistes sont transférés dans l'anneau de stockage pour y tourner avec une énergie de 2,75 GeV pendant plusieurs heures. C'est un tube fermé d'environ 5 cm de diamètre constitué d'une succession de virages (où se trouvent les éléments magnétiques de courbure appelés aussi dipôles ou aimants de courbure) et de parties droites où se trouvent les éléments magnétiques d'insertion et de réglage du faisceau. Sur les 354 m de périmètre de l'anneau de SOLEIL, il y a 42 % de parties droites, ce qui en fait actuellement la machine la mieux optimisée comme source de rayonnement synchrotron. A chaque fois que les électrons se déplacent de façon non rectiligne et non-uniforme, ils subissent une accélération et perdent de l'énergie sous forme de rayonnement synchrotron. La perte d'énergie est compensée par deux cavités accélératrices. Le rayonnement émis couvre une large gamme de longueurs d'ondes allant de l'IR aux rayons X durs (figure 3).

Afin de ne subir aucune perte d'énergie due aux collisions avec des molécules de gaz, il règne dans toutes ces machines un vide d'environ  $10^{-10}$  bar.

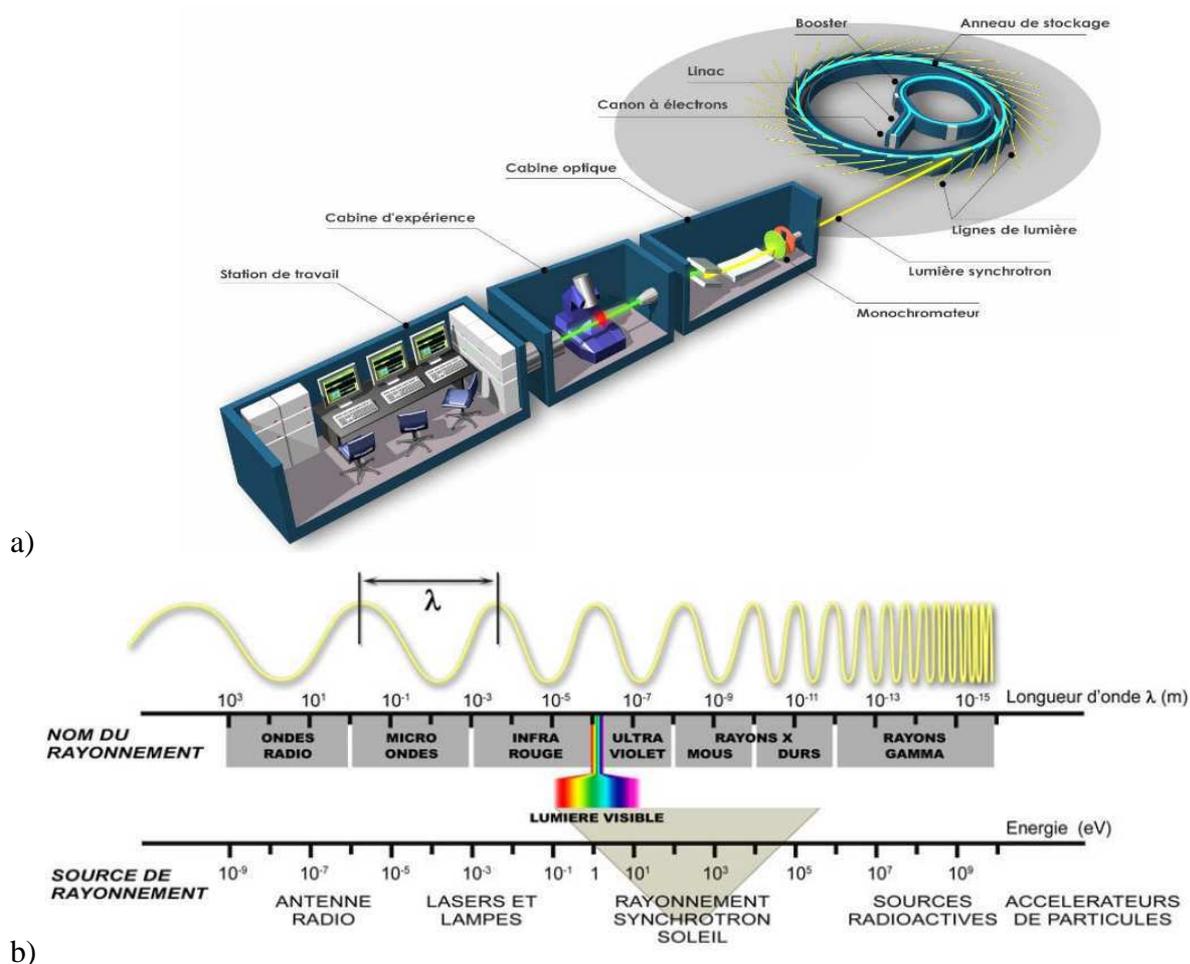


Figure 3 : a) Vue générale du synchrotron avec au premier plan une ligne de lumière, véritable laboratoire contenant tous les outils nécessaires à la préparation et l'analyse d'échantillons, b) Gamme de longueurs d'ondes accessibles au synchrotron SOLEIL

## **Partie expérimentale**

### **Diffusion des RX**

Les expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées au synchrotron Soleil sur la plateforme Swing (15keV, récepteur à 521.86 mm). Le vecteur d'onde,  $q$ , varie de 0.03 à 2.5 Å<sup>-1</sup>. Les échantillons, placés dans des capillaires en quartz, ont été chauffés à l'aide d'une platine chauffante Linkam. Une cycle de température (chauffage puis refroidissement) de l'ambiante à 170°C a été réalisé à 6°C/min. Le temps d'acquisition pour chaque spectre est d'environ 200ms. Les décompositions ont été effectuées à l'aide du logiciel Inel.

#### **Caractéristiques du faisceau**

Très forte brillance : flux (nombre de photons par seconde) de 10<sup>20</sup>. La brillance est le flux de photons (photons/seconde) par unité d'angle solide et de surface transverse de la source (en photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1%  $\Delta\lambda/\lambda$ ). Pour la majorité des expériences, cette unité caractérise les qualités d'une source.

Faisceau de très faible « ouverture » : très collimaté, de l'ordre du mrad.

Large gamme de longueur d'onde : de l'infrarouge aux rayons X durs, ce qui donne :

- En énergie : 1 eV à 50 keV.
- En longueur d'onde : 10<sup>-5</sup> m à 2,5.10<sup>-11</sup>m ou 10<sup>4</sup> nm à 2,5.10<sup>-2</sup> nm.

Rayonnement pulsé : pulse de 50 ps répété toutes les 3 ns.

Rayonnement ayant une bonne cohérence spatiale, le diamètre de la source de l'ordre de quelques mm (et temporelle après le monochromateur.)

Rayonnement stable en position de l'ordre de quelques mm, et d'intensité non fluctuante, ce qui est primordial pour la fidélité des résultats.

Adaptable en longueurs d'ondes : le faisceau est « blanc », de l'infrarouge aux rayons X durs.

Ce qui permet d'étudier en particulier :

- des petits échantillons grâce à la faible divergence et au haut flux du faisceau refocalisable,
- des phénomènes dynamiques (réaction chimique) et relaxations de système (fluorescence) car le rayonnement est pulsé.

Fidélité des résultats du fait de la stabilité du faisceau.

Bon rapport signal sur bruit car haut flux et faibles fluctuations.

## Préparation des échantillons

Les échantillons pour le synchrotron SOLEIL sont placés au fond de tubes capillaires très étroits et fragiles car formés de parois très minces. La méthode d'introduction du matériau visent à n'avoir aucune bulle afin d'éviter l'étape de choc précédemment utilisée pour retirer les bulles. En effet le succès de cette étape de choc était relatif et le choc semble être responsable de la casse des capillaires lors des chauffages et refroidissements au synchrotron.

Nous signalons que cette technique repose sur une faible viscosité en fondu ( $\eta < 1 \text{ Pa.s}$ ).

Le capillaire à remplir est étroit, 1mm de diamètre et l'écoulement du matériau fondu est difficile et lent donc il faut maintenir une température supérieure à la température fusion,  $180^\circ\text{C}$  pour les PA supramoléculaires ( $T_f = 155^\circ\text{C}$ ).

Pour ce faire un « four » a été construit (Figure S1), il consiste en un tube en verre de 5mm de diamètre autour duquel un fil métallique a été enroulé. Ce fil est traversé par un courant électrique contrôlé par un thermostat. Ainsi la température est constante à  $180^\circ\text{C}$ .

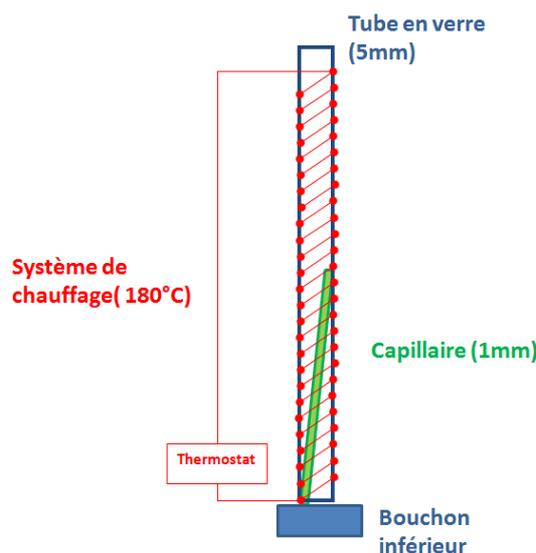


Figure S1 : four thermostaté pour le remplissage des capillaires

Ce four est ouvert en bas et en haut, l'ouverture inférieure permet d'introduire le capillaire sans choc alors que la supérieure permet de remplir le capillaire. Le caractère transparent de ce four est crucial pour contrôler le remplissage du capillaire.

Pour remplir le capillaire il est nécessaire d'utiliser un système d'entonnoir dont le diamètre extérieur de la sortie doit être inférieur à 1mm, la longueur doit permettre d'aller au fond du capillaire tout en maintenant l'échantillon dans le four et donc résister aux hautes températures.

Puisque non nettoyable, le système doit être jetable, la solution a consisté à utiliser des pipettes pasteurs en verre et les fondre localement pour les étirer et ainsi les allonger. La

longueur adaptée de la pipette doit permettre d'atteindre le fond du capillaire, tandis que le diamètre doit juste être suffisant pour que le matériau s'écoule.

Le matériau est introduit par le haut de la pipette sous la forme d'un seul bloc, long et très mince, la fusion du matériau n'engendre ainsi pas de piégeage de bulles.

Cette pipette étirée est introduite dans le capillaire, la température du four fait progressivement fondre le matériau qui coule lentement dans le fond du capillaire. Lors de la fusion du matériau, des bulles apparaissent, on peut les aider à remonter en aspirant par le haut du tube. Une seringue et un tube flexible suffisent (Figure S2).

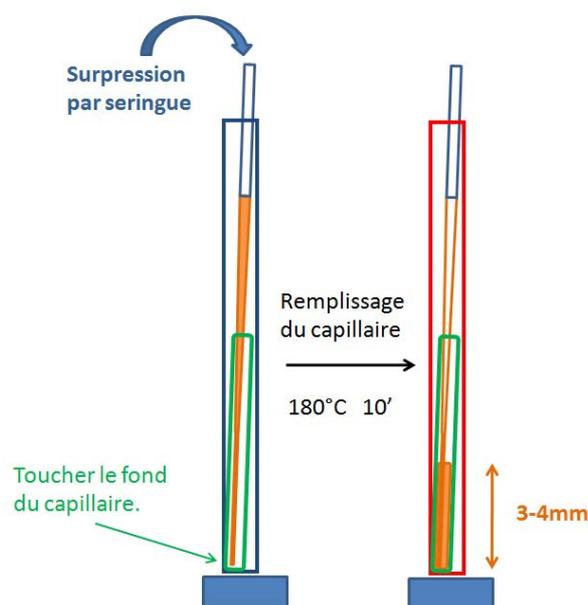


Figure S2 : four thermostaté pour le remplissage des capillaires

Le capillaire est retiré par le haut du four, le retrait de la pipette doit être fait en moins de deux secondes car il doit être plus rapide que la cristallisation qui est elle-même rapide.

Une pipette bien préparée peut cependant remplir plusieurs capillaires. La limite est l'oxydation qui intervient à 180°C et semble détruire le caractère cristallisable des extrémités C6-UDETA, il faut donc veiller à ne pas utiliser de matériau oxydé, même légèrement.

Ainsi les capillaires ont été remplis sans aucune bulle ni défaut, ce qui augure de meilleures expériences au synchrotron. Le refroidissement des échantillons est très rapide et reproductible. Des recuits ou refroidissements lents peuvent être menés.

## Utilisation du logiciel de traitement Foxtrot

**Principe du Logiciel :**

Sur la ligne Swing, le détecteur est bi-dimensionnel (Figure S3), on enregistre une image. Pour chaque pixel (x,z) (x et z variant de 0 à 1024), il y a une intensité normalisée (divisée par l'intensité transmise).

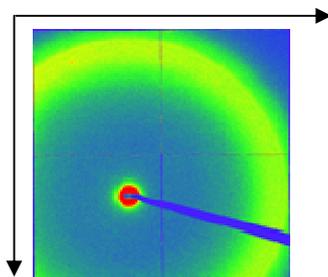


Figure S3 : image caractéristique enregistrée lors d'une analyse

Par exemple, cette image est dans un fichier type en .nxs. Une correction de non linéarité du détecteur a été réalisée et l'extension .nxs indique que ce sont des fichiers Nexus.

Un tel fichier contient l'information de la distance échantillon-détecteur et de la longueur d'onde. Nous avons deux types de manip, SAXS et WAXS, qui correspondent à deux types de réglages différents. La macro utilisée pour lire et traiter les fichiers contient la position (X,Z) du faisceau.

Manip	D (mm)	L (Å)	(X,Z)
SAXS	4526	0.83	(379, 674.59)
WAXS	506	0.83	(378.15, 676.11)

Tableau 1 : données expérimentales relatives aux mesures en SAXS et WAXS où D est la distance détecteur-échantillon, L la longueur d'onde du faisceau incident et (X,Z) la position du faisceau sur l'image

Ces 3 données, (X, Z), longueur d'onde et distance échantillon détecteur suffisent à calculer les angles de diffraction, donc les vecteurs d'onde et donc les distances caractéristiques.

Le rôle de Foxtrot est de lire ces images 2D et d'en extraire le spectre 1D (Intensité en fonction du vecteur d'onde). Pour cela, connaissant la position exacte du faisceau direct, il fait une intégration radiale.

### Remarque sur la distance Echantillon-Détecteur :

La distance échantillon-détecteur dépend bien sur du porte échantillon utilisé, elle a été calculée par la personne en charge de la ligne en passant un étalon pour lequel la position des pics est parfaitement connue. Le porte échantillon était alors le passeur de capillaire. Donc pour toutes les manipulations en capillaire dans le passeur, la distance est ajustée. Pour les manipulations avec la platine chauffante, il faut effectuer une correction de cette distance selon la largeur de la platine (10 mm).

Cette distance de 10 mm a été confirmée en passant un échantillon avec puis sans platine et en ajustant la correction de distance jusque atteindre une parfaite superposition des deux spectres correspondants (Figure ci-dessous).

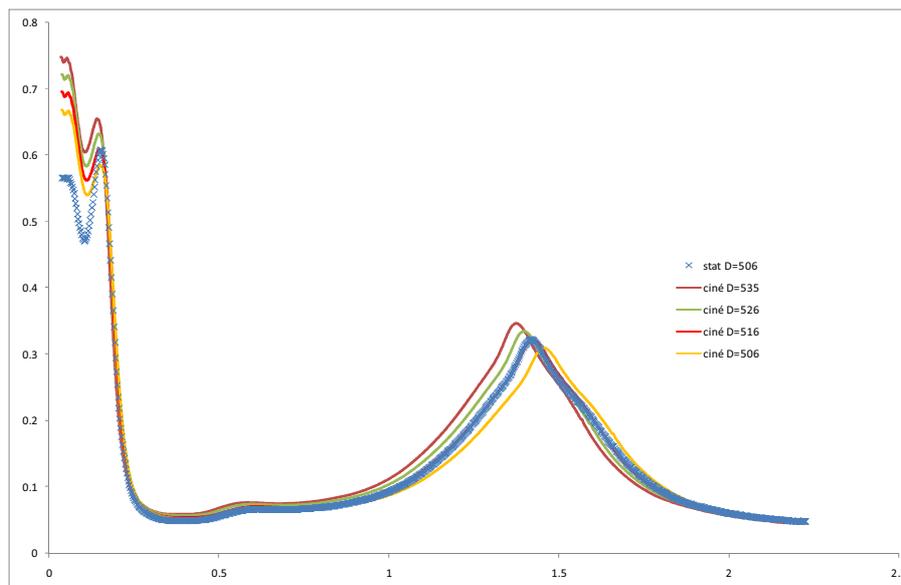


Figure S4 : Graphes utilisés pour ajuster le réglage des distances échantillons-détecteur

### Fonctionnement de Foxtrot :

Pour que l'échelle en  $q$  soit juste, il faut lui spécifier les coordonnées du faisceau direct, donc le centre de l'image. Pour cela, on clique dans l'icône « image » et on sélectionne « **2D Units** ». La fenêtre **Parameters** s'ouvre et on peut remplir les coordonnées X et Z du faisceau direct (Figure S5).

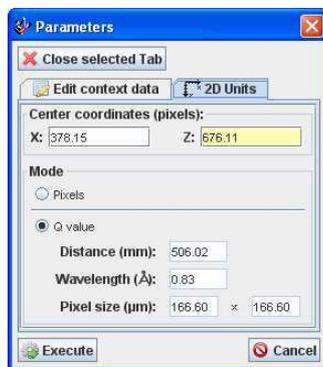


Figure S5 : Réglage des positions X et Z pour avoir des échelles en  $q$  correctes

### Cas des manips en température :

Les expériences en température sont un peu différentes puisqu'elles sont acquises en continu au cours d'une rampe en température. Une expérience, ou un fichier comporte plusieurs dizaines d'images acquises chacune à une température donnée.

Le traitement des spectres s'effectuera donc de la même manière, par contre on n'effectuera pas de moyenne puisque tous les spectres sont censés être différents.

**Normalisation par l'eau :**

La diffusion par l'eau est un plateau depuis les petits angles jusqu'à la bosse d'amorphe. Le plateau apparaît donc aussi bien au SAXS qu'au WAXS.

En statique WAXS, on traite le capillaire d'eau et la capillaire vide. On fait les moyennes pour chacun et on soustrait le capillaire vide du capillaire d'eau. Nos spectres sont alors calibré en intensité absolue, si leur épaisseur est la même que celle du capillaire de l'eau, donc 1.5mm.

**Traitement des spectres SAXS et WAXS.**

Les données enregistrées à Soleil sont acquises sur une caméra CCD bi-dimensionnelle de la ligne SWING. Nos échantillons étant isotropes, une intégration radiale de l'image nous permet d'extraire un spectre uni-dimensionnel représentant l'intensité en fonction du vecteur d'onde. L'intensité est absolue (en  $\text{cm}^{-1}$ ) grâce à l'enregistrement d'un échantillon d'eau et le vecteur d'onde est calibré suite à l'enregistrement d'un spectre de Behenate d'Argent. L'intégration radiale et la normalisation en intensité sont réalisées en utilisant un programme développé par Soleil : Foxtrot<sup>1</sup>.

Les spectres SAXS et WAXS,  $I(q)$  sont ensuite traités pour extraire une information quantitative. Ce traitement consiste à reconstruire le spectre expérimental à partir de la superposition d'une ligne de base et de la somme de plusieurs pics. Un affinement est alors réalisé, les paramètres à affiner étant, la position des pics, la forme du pic, sa largeur à mi-hauteur et son intensité. Le logiciel utilisé est Fityk 0.9.8<sup>3</sup>, le traitement est un peu différent dans le cas des spectres SAXS et des spectres WAXS.

**Spectres SAXS :**

Dans le domaine des petits angles,  $q < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal que nous observons est constitué d'une diffusion centrale, correspondant à une loi de puissance, et des pics de diffraction, liés à l'ordre entre nos clusters. Dans cette étude, nous nous sommes limités à l'étude de l'ordre entre nos clusters et donc à la décomposition en pics, nous avons soustrait la contribution de la diffusion centrale (droite en représentation Log-Log) avant de décomposer le spectre en pics. Le signal a été décomposé en plusieurs pics, selon les critères suivants :

- La décomposition doit rester cohérente tout au long des rampes en température
- Les largeurs de raies des différents pics sont considérées comme comparables
- La forme des raies est choisie de type pseudo-voigt.

Le profil d'une raie de diffraction est complexe, il peut être représenté par un produit de convolution d'une contribution instrumentale et d'une contribution liée à l'échantillon. Sa forme est souvent assimilée à une fonction de Voigt, c'est-à-dire au produit de convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne ayant le même sommet. Pratiquement, on utilise une profil pseudo-voigt, c'est-à-dire somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne ayant même position et même aire :

$$PseudoVoigt = \eta \cdot Lorentz + (1-\eta) \cdot Gauss.$$

Afin que la décomposition soit cohérente tout au long des rampes en température, on utilise comme point de départ du fit à une température donnée, le résultat du fit obtenu à la température juste inférieure ou juste supérieure. Un exemple de décomposition est fourni ci-dessous (Figure S6) pour un spectre SAXS acquis sur l'échantillon **a3** au chauffage à 117°C.

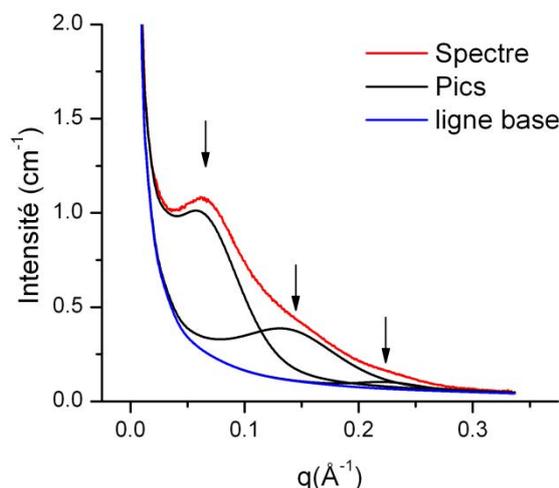


Figure S6 : Spectre SAXS expérimental (rouge) décomposé en une ligne de base (bleue) et 3 pics repérés par les flèches.

### Spectres WAXS :

Dans le domaine des grands angles explorés à Soleil,  $0.3 \text{ \AA}^{-1} < q < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$ , le spectre WAXS est composé d'une ligne de base, linéaire et de pente négative, d'une large diffusion correspondant au signal amorphe et de pics fins correspondant aux pics cristallins. On s'attachera à ce que tous les pics fins aient un profil de raie comparable, le profil de la raie amorphe pouvant être différent. La forme de l'amorphe n'étant pas toujours symétrique, il pourra dans certains cas être affiné avec une somme de raies larges (raies vertes sur la figure).

La largeur d'une raie est inversement proportionnelle à l'extension du domaine cristallin correspondant. Largeur  $\Delta 2\theta$  et extension D sont reliés par la relation de Scherrer :

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta(2\theta) \times \cos\theta}$$

Avec  $2\theta$ , l'angle de Bragg. Quand la dimension D est inférieure à 3 ou 4 fois le paramètre de maille, on considère que la raie associée correspond à de l'amorphe. Cette limite cristal/amorphe que l'on utilise est inspirée d'un article de Murthy<sup>4</sup>.

Un exemple de décomposition est fourni ci-dessous (Figure S7) pour un spectre WAXS acquis sur l'échantillon **a3** au chauffage à 111°C.

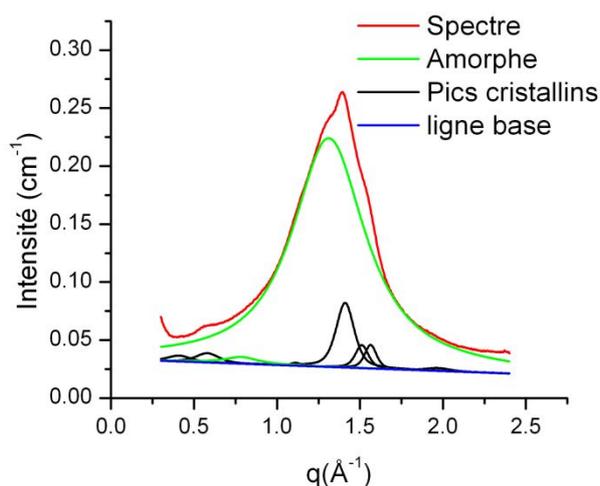


Figure S7 : Spectre WAXS décomposé en une ligne de base (bleue), une bosse amorphe (vert) et des pics cristallins (noirs). La cristallinité déduite est de 9%.

La position  $q$  des raies permet de déduire les distances inter-réticulaires  $d=2\pi/q$ , la largeur des raies, l'extension des domaines cristallins, enfin le taux de cristallinité est évalué à partir des intensités intégrées par la relation :

$$Z_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100\%$$

où  $A_c$  et  $A_a$  représentent respectivement la somme des intensités intégrées des raies cristallines ( $A_c$ ) et amorphes ( $A_a$ ).

## Références

1. <http://www.synchrotron-soleil.fr>

2. Leibler, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617.
3. M. Wojdyr, J. Appl. Cryst. 2010, 43, 1126
4. N.S. Murthy et al. Polymer 1990, 31, 996-1002

## Chapitre 6 :

# **Synthèse et caractérisation de polymères supramoléculaires à base PMMA**

Introduction	211
I) Synthèse et fonctionnalisation du PMMA par chimie radicalaire conventionnelle	212
1) Voies de synthèse du PMMA	212
2) Contrôle de la polymérisation	213
II) La polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères téléchéliques	214
1) L'ATRP, paramètres importants et choix du système catalytique	215
2) La RAFT, paramètres importants et choix de l'agent de transfert	218
3) Fonctionnalisation des polymères obtenus par RAFT ou ATRP	220
III) Synthèse de copolymères en peigne du PMMA par télomérisation.	221
IV) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par ATRP et modification chimique des bouts de chaînes	222
V) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par RAFT et modification chimique des bouts de chaînes	232
VI) Propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des oligomères	237
Partie expérimentale	241
Références	246

## Introduction

Après avoir consacré trois chapitres à l'étude de polymères supramoléculaires à base oligoamide obtenus par polycondensation, nous abordons ici la conception d'un autre type de polymère supramoléculaire, basé sur les mêmes bouts de chaînes cristallisables, mais dont la chaîne principale est issue d'une chimie complètement différente. C'est ici la chimie radicalaire qui nous permettra d'obtenir ces polymères supramoléculaires dont les propriétés seront examinées. En effet, les systèmes que nous avons étudiés jusqu'ici ont des limites qu'il est difficile de franchir sans changer radicalement la chimie. Ainsi, la Tg d'oligoamides à base PA36-36 est basse, de l'ordre de  $-10^{\circ}\text{C}$ . En substituant l'un des monomères (structure PA36-6), on parvient à améliorer beaucoup les propriétés mécaniques des matériaux et la Tg passe à  $+10^{\circ}\text{C}$  mais on s'aperçoit qu'il n'est guère possible, en restant dans la même chimie, de dépasser cette valeur sans dégrader les propriétés macroscopiques. Or, atteindre une Tg supérieure est essentiel pour disposer de matériaux rigides à température ambiante. Nous sommes également limités en termes de module élastique. Pour dépasser ces limites, nous avons donc choisi de travailler sur un squelette à base de méthacrylate de méthyle (MMA) qui, une fois polymérisé, donne lieu à une Tg nettement supérieure. De plus le PMMA présente l'avantage d'être transparent, et un PMMA supramoléculaire pourrait trouver écho au niveau industriel, notamment pour l'élaboration de matériaux composites.

Dans ce chapitre, les paragraphes I et II constituent un bref rappel bibliographique sur la chimie radicalaire. Dans les paragraphes III à V nous décrivons la synthèse d'oligomères de taille contrôlée porteurs de groupements associatifs. Dans le paragraphe VI, nous abordons les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques.

## I) Synthèse et fonctionnalisation du PMMA par chimie radicalaire conventionnelle

### 1) Voies de synthèse du PMMA

Grâce à ses propriétés optiques nettement supérieures à celles du verre, le PMMA est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, automobile, énergie photovoltaïque...). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières plastiques courantes telles que le polystyrène et le polyéthylène. De ce fait, le PMMA est souvent le matériau de choix pour des applications extérieures, complémentaire du polychlorure de vinyle<sup>1</sup>. En plus de ces applications extérieures, allant des aquariums géants aux hublots d'avions, en passant par les cockpits d'hélicoptères, le poly(méthacrylate de méthyle) a de nombreuses autres applications liées à ses deux avantages principaux, la transparence et la résistance (notamment aux rayures), mais aussi aux multiples possibilités de formulation (compatibilité avec une grande variété de polymères), de coloration (avec incorporation éventuelle de LEDs), etc.

Parmi les exemples d'applications figurent :

- ameublement, agencement de magasin, décoration,
- accessoires de sécurité,
- prothèse dentaire, implant en ophtalmologie,
- fibres optique
- lentilles d'appareils photo jetables

Le PMMA est généralement synthétisé par polymérisation en émulsion, en solution ou en masse. La polymérisation est dans la majorité des cas de type radicalaire et conduit à un polymère atactique. La polymérisation anionique peut également être appliquée et conduit à des polymères contenant des enchainements isotactiques et/ou syndiotactiques.

La polymérisation anionique est une voie de synthèse très sensible aux paramètres externes. Bien qu'utilisée industriellement, elle est relativement lourde à mettre en œuvre au laboratoire et ne se prête pas facilement à la mise au point d'oligomères téléchéliques. En outre, la toxicité des solvants nécessaires dans cette méthode de polymérisation contrôlée plaide plutôt en faveur d'autres solutions.

La polymérisation radicalaire est la voie de polymérisation la plus répandue industriellement puisque 50% des matériaux polymères de gros tonnage sont obtenus ainsi. La production de polymères et copolymères vinyliques par voie radicalaire atteint des dizaines de millions de tonnes par an. Toutefois, le contrôle des architectures moléculaires et des tailles de chaînes est extrêmement limité voire impossible dans de nombreux cas de figures. L'une des rares stratégies applicables à la chimie radicalaire conventionnelle permettant de synthétiser des oligomères fonctionnalisés à une extrémité est la télomérisation.

## 2) Contrôle de la polymérisation

Si le greffage de groupements fonctionnels le long de chaînes polymères est relativement commun en chimie radicalaire classique, la fonctionnalisation des bouts de chaînes polymères et le contrôle simultané de la taille des chaînes le sont beaucoup moins. Il est possible, par certaines rares méthodes, simples et rapides à mettre en œuvre, de fonctionnaliser les chaînes à l'une de leurs extrémités. Ainsi, la réaction de telomérisation consiste à utiliser un agent de transfert porteur de fonctions réactives qui permet de terminer la croissance de chaînes et en amorcer de nouvelles tout en introduisant une fonction au bout de la chaîne nouvellement initiée. Le schéma réactionnel général figure ci-dessous (Figure 1).

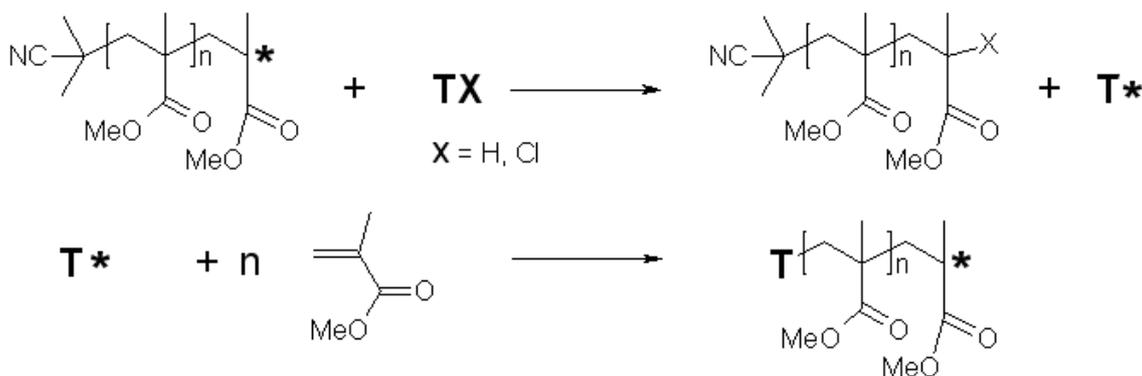


Figure 1 : Schéma de synthèse de PMMA de taille contrôlée par telomérisation

La telomérisation présente les avantages d'être une méthode simple à mettre en œuvre (un seul composant supplémentaire est nécessaire en comparaison à une réaction de polymérisation classique). Elle est également peu coûteuse et permet d'atteindre des taux de fonctionnalisation élevés. Le télomère utilisé a deux utilités : il permet d'une part d'introduire les fonctions souhaitées, et d'autre part il permet de contrôler la taille des chaînes en faisant réagir les divers réactifs monomère/amorceur/télomère à une stœchiométrie définie. Parmi les télomères décrits dans la littérature on trouve le Bromotrichlorométhane<sup>2</sup>, le tétrachlorométhane ou encore la cystéamine<sup>3</sup>. Cette dernière permet de synthétiser de manière quasi-quantitative des chaînes PMMA terminées à une extrémité par une fonction amine.

Il existe malgré tout de nombreuses architectures moléculaires tout à fait inaccessibles par chimie radicalaire simple, et qui nécessitent de faire appel à des méthodes plus difficiles à mettre en œuvre et souvent non industrialisables à l'heure actuelle. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permet de synthétiser des macromolécules d'architectures variées, d'introduire des fonctions chimiques aux deux bouts des chaînes et de contrôler de façon très précise la taille des chaînes. Cela implique des composants chimiques qui permettent de contrôler la vitesse de polymérisation ainsi que la fonctionnalité des chaînes en croissance. Dans les années 70, la découverte de la NMP par l'équipe du CSIRO, et plus tard de l'ATRP par Matyjaszewski et Sawamoto et de la RAFT, également par l'équipe du CSIRO, a ouvert la voie au développement de nouvelles structures macromoléculaires. En

France, Arkema est un acteur majeur dans la NMP du fait du développement de la technologie Blockbuilder, basée sur les travaux du groupe du Professeur Tordo<sup>4</sup>. Ces trois techniques, NMP, ATRP et RAFT sont regroupées sous le terme de Polymérisation Radicalaire Contrôlée<sup>5</sup>.

## II) La polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères téléchéliques

La polymérisation radicalaire contrôlée PRC (L'IUPAC recommande les termes polymérisation radicalaire à désactivation réversible RDRP ou polymérisation radicalaire contrôlée à désactivation réversible en lieu et place de polymérisation radicalaire vivante<sup>6</sup>) a ouvert la voie à l'étude de matériaux plus élaborés et dont l'architecture moléculaire est contrôlée<sup>5</sup>. La RDRP est l'un des domaines de la chimie des polymères qui connaît le plus important développement, en raison de sa polyvalence en tant qu'outil pour la synthèse de polymères et copolymères de performance originaux. En témoigne le graphe représentant l'évolution du nombre de publications liées à la RDRP et aux techniques qui lui sont associées durant ces vingt dernières années (figure 2). En résumé, plus de 11 000 papiers ont été publiés sur la RDRP et environ 18 000 sur la seule ATRP.

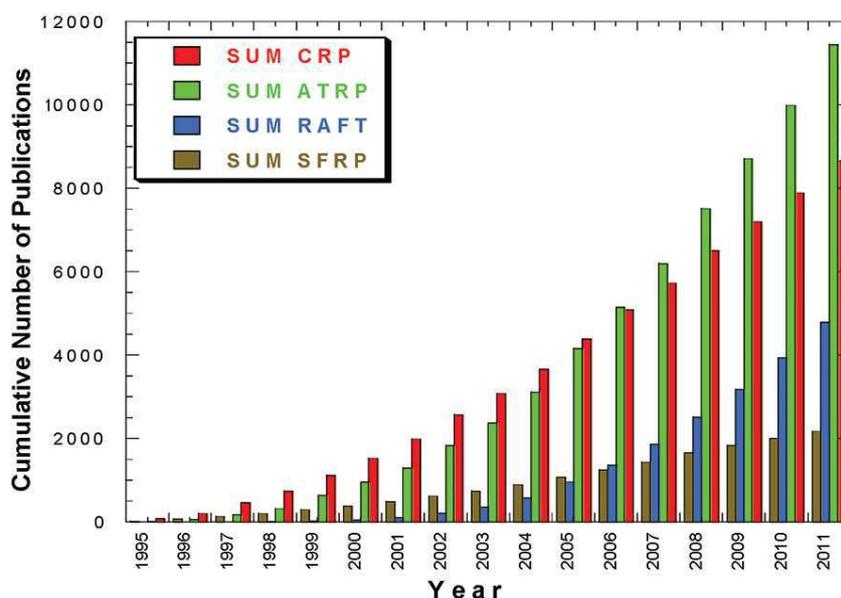


Figure 2 : Représentation de l'évolution du nombre de publications concernant la RDRP, l'ATRP, la RAFT et la SFRP entre 1995 et 2011<sup>7</sup> (utilisant les termes *polymerization radicalaire contrôlée* ou *polymérisation radicalaire vivante* pour désigner la CRP).

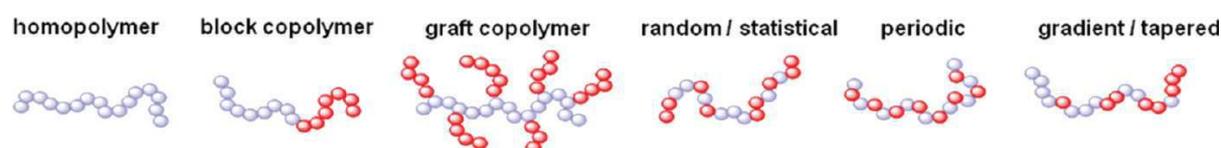
Le contrôle de la polymérisation est lié aux mécanismes des méthodes de RDRP qui sont basés sur un équilibre dynamique entre espèces actives propageantes et espèces dormantes<sup>8</sup>. Cet équilibre a permis d'avoir accès à des chaînes dont la distribution de masses molaires est étroite ( $<1,2$ ). La nature des équilibres mis en place varie d'un système à l'autre, et nous décrivons ici les mécanismes impliqués dans l'ATRP et la RAFT.



*Figure 4 : Mécanisme réactionnel de synthèse de polymères par ATRP, schématisé ici pour les polymères acryliques ( $M_i^n$  représente le métal de transition  $M$  dans son degré d'oxydation  $n$  porteur de ligands)*

L'ATRP est une méthode de synthèse radicalaire qui s'opère en présence d'un système catalytique qui permet une croissance simultanée de toutes les chaînes propageantes, grâce à l'existence de l'équilibre déplacé vers les espèces désactivées, ce qui explique la faible dispersité des polymères obtenus<sup>9b, 12</sup>.

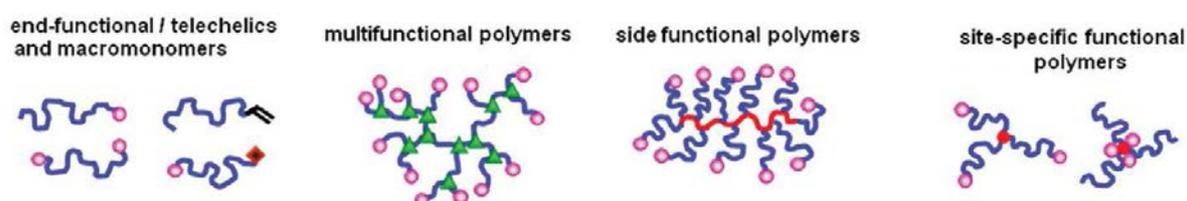
De nombreuses architectures sont décrites dans la littérature<sup>12-13</sup> et tous les domaines de la chimie et la physico-chimie des polymères profitent de la polyvalence de la polymérisation radicalaire contrôlée et la large gamme de structures accessibles. Certaines sont représentées sur la figure 5.



*Figure 5 : Exemples d'architectures moléculaires préparées par ATRP<sup>7</sup>*

Mais une fois que les chaînes sont synthétisées, quelles sont les options possibles pour l'obtention de chaînes de PMMA fonctionnalisées ?

La fonctionnalisation se fait dans un second temps, après la synthèse des chaînes. Encore une fois, il existe une multitude de méthodes permettant de fonctionnaliser les chaînes obtenues par ATRP. La plupart de ces méthodes reposent sur la présence d'atomes d'halogènes aux extrémités des macromolécules. Ces atomes sont issus de la polymérisation et permettent la fonctionnalisation par substitution nucléophile des extrémités de polymères. Des macromolécules multifonctionnelles peuvent également être obtenues en choisissant un système d'amorçage adapté. Un certain nombre de structures mono, di ou multifonctionnelles accessibles par fonctionnalisation de polymères obtenus par ATRP sont représentés sur la figure 6.



*Figure 6 : La Fonctionnalisation de polymères par ATRP<sup>7</sup> permet d'avoir accès à une multitude d'architectures pouvant être mono, bi ou multifonctionnelles*

Le choix du système d'amorçage, du système catalytique et du solvant est primordial pour le contrôle des architectures mais aussi pour l'efficacité de la polymérisation.

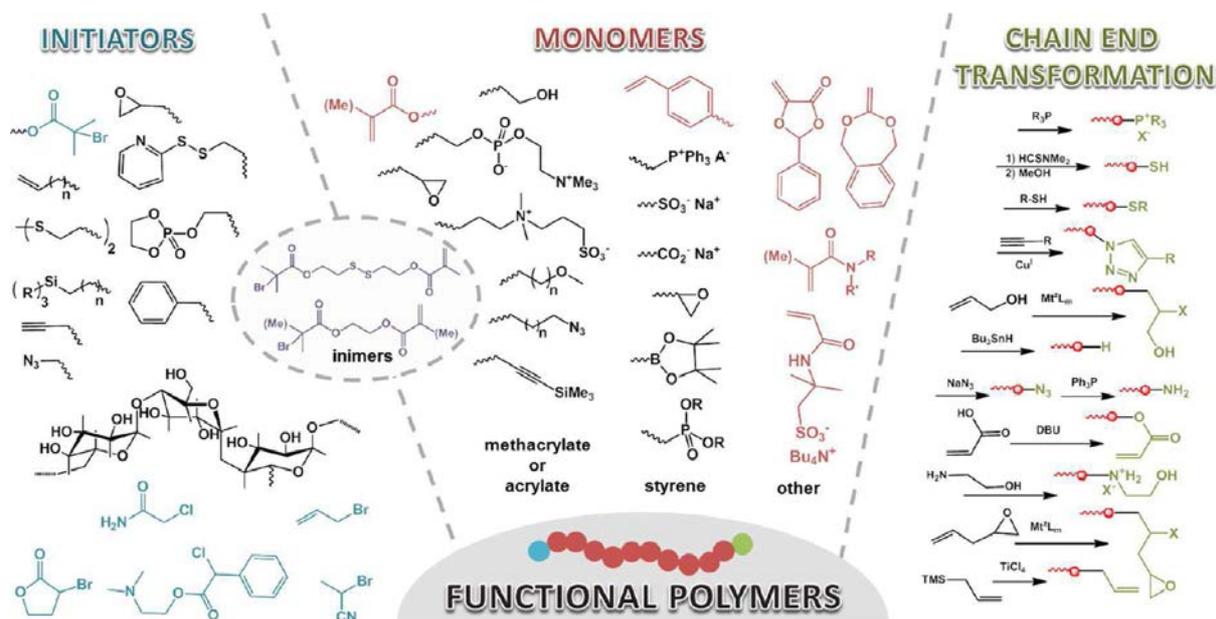


Figure 7 : Il existe une vaste gamme de structures accessibles par ATRP en combinant les amorceurs, les monomères et les transformations de bouts de chaînes ci-dessus<sup>14</sup>

Si la figure 7 illustre bien le nombre d'outils à la disposition des chimistes pour synthétiser des polymères fonctionnels, elle masque également le fait que bon nombre de ces outils ne peuvent être associés simultanément au sein d'un même milieu réactionnel car l'association de certains composés ne conduirait pas à un contrôle efficace qui sont pourtant les objectifs premiers de la RDRP. De plus, de nombreux paramètres peuvent influencer la valeur de la constante d'équilibre entre espèces active et dormante, comme et la pression<sup>13</sup>. Il est donc impératif d'identifier un système catalytique et des conditions expérimentales adéquats à la polymérisation du MMA, ainsi qu'un amorceur permettant la synthèse d'oligomères téléchéliques bifonctionnels.

Le système catalytique le plus efficace identifié dans la littérature est le couple  $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$  qui est couramment utilisé pour polymériser le MMA par ATRP. Parmi les ligands possibles on trouve l'HMTETA, le PMDETA ou encore la bipyridine<sup>15</sup>. Le dernier composé mène à des temps de polymérisation relativement courts et favorise la formation de chaînes linéaires. Il est de plus relativement peu coûteux en comparaison avec d'autres ligands comme les bipyridines substituées. Le système que nous utilisons pour les polymérisations est donc le suivant :  $\text{MMA}/\text{CuCl}/\text{CuCl}_2/\text{Bipyridine}$  et le solvant utilisé est le THF. Le choix du THF est lié au fait que ce solvant est également utilisé pour l'analyse SEC. Il suffit d'extraire le système catalytique du milieu réactionnel pour pouvoir l'analyser par SEC sans précipitation du polymère, qui peut mener à la perte des fractions de faible masse molaire.

Nous avons identifié le système adéquat pour la polymérisation. Les amorceurs classiques en ATRP ne permettent pas d'obtenir des macromolécules difonctionnelles. Pour cela, les

bisamorces<sup>15b</sup> ont été développés et nous utilisons un tel bisamorceur dans notre système. La synthèse de celui-ci est décrite plus bas.

## 2) La RAFT, paramètres importants et choix de l'agent de transfert

La RAFT est une méthode fiable à laquelle de très nombreux groupes de recherche ont fait appel pour synthétiser des chaînes à la composition des extrémités contrôlable. Le mécanisme de la RAFT est schématisé sur la figure 8. Celui-ci, comme précédemment l'ATRP, se base sur un équilibre entre espèces actives, qui assurent la propagation des chaînes en croissance, et espèces dormantes, qui sont non propagantes.

Le mécanisme réactionnel par lequel s'opère le contrôle de la polymérisation radicalaire a été proposé en premier par l'équipe du CSIRO à partir de l'exemple d'agents de transfert réversible du type dithioesters (schéma 13). Selon ce schéma, les polymérisations radicalaires font intervenir des réactions d'addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne et sont simplement mises en œuvre par addition d'une quantité connue d'un composé dithiocarboné à un mélange standard de polymérisation.

Suite à l'amorçage, la chaîne en croissance est l'espèce propageante. La désactivation de celle-ci se fait par transfert du fragment terminal dithiocarbamate d'une chaîne désactivée vers une autre chaîne activée<sup>16</sup>. L'équilibre activation/désactivation ne dépend donc pas d'un système catalytique mais de la constante de transfert entre chaînes propageantes et dormantes. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure 8. En fin de réaction, les chaînes sont terminées aux extrémités par les deux fonctions présentes aux extrémités de l'agent de transfert.

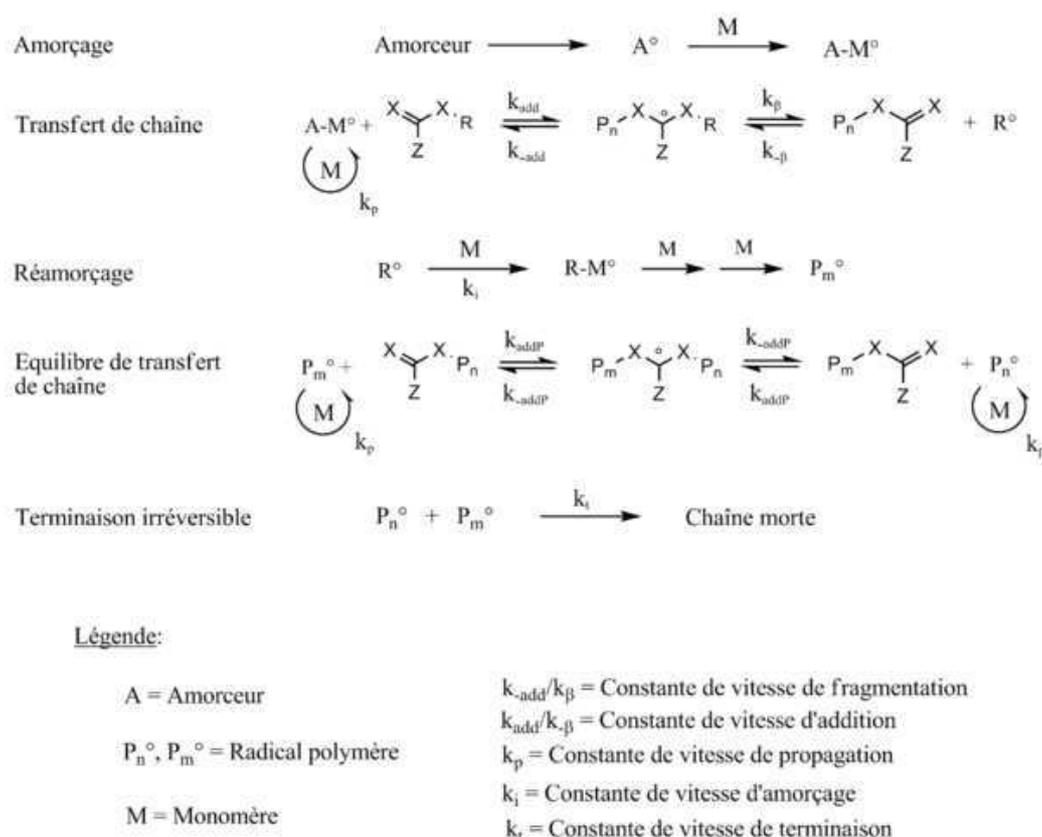


Figure 8 : Schéma du mécanisme réactionnel de la polymérisation RAFT

Les différences entre l'ATRP et la RAFT sont nombreuses : le système catalytique utilisé pour l'ATRP laisse place à un agent de transfert. Ce dernier sera intégré aux chaînes en croissance pendant la polymérisation et ne forme pas de sous-produit de réaction à retirer en fin de synthèse. L'étape de purification par colonne chromatographique est donc écartée. La fonctionnalisation se fait au cours de l'étape de transfert et non au cours de l'amorçage<sup>17</sup>. Enfin, les cinétiques de polymérisation sont très différentes, les équilibres espèce active-espèce dormante étant souvent plus favorisés dans le sens des espèces dormantes pour la RAFT que pour l'ATRP. Malgré toutes ces différences, la RAFT donne également accès à des architectures originales au même titre que l'ATRP<sup>18</sup>.

Le mécanisme implique le plus souvent une source extérieure de radicaux. Ceux-ci sont généralement créés par rupture homolytique d'une molécule symétrique soumise à la température ou à une irradiation. Le mécanisme de l'AIBN, qui est l'amorceur le plus répandue en polymérisation radicalaire, figure ci-dessous (figure 9).

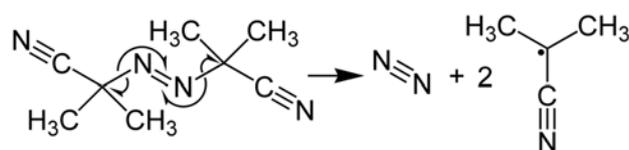


Figure 9 : Schéma du mécanisme de décomposition de l'AIBN

Afin d'introduire une fonction chimique à l'extrémité des chaînes, il faut utiliser l'agent de transfert : celui-ci comporte une fonction dithioester d'un côté et une fonction à déterminer de l'autre. Nous avons identifié un agent de transfert commercial porteur d'une fonction carboxylique à une extrémité, et dont l'utilisation pour la polymérisation du MMA est décrite dans la littérature<sup>19</sup>. La seconde extrémité dithioester pourra être modifiée après polymérisation. La structure chimique de l'agent de transfert est représentée ci-dessous (figure 10).

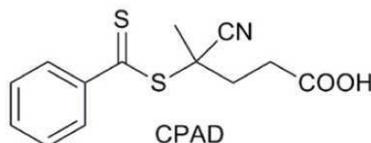


Figure 10 : Agent de transfert RAFT porteur d'une fonction acide carboxylique : le 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid (CPAD)

Le système que nous utilisons est donc le suivant : MMA/AIBN/CPAD et le solvant sélectionné est le toluène qui est souvent utilisé dans la littérature lorsque cet agent de transfert est utilisé. Il permet une solubilisation rapide et quantitative de tous les composants du système.

### 3) Fonctionnalisation des polymères obtenus par RAFT ou ATRP

La chimie supramoléculaire a été mise à profit dans de nombreux projets impliquant des macromolécules à base de Méthacrylate de Méthyle (MMA). Mais dans la quasi exclusivité des cas, ce sont des polymères de masse molaire moyenne ou élevés qui ont été fonctionnalisés.

Ainsi, Kuo et al. ont réalisé la synthèse de PMMA greffé UPy pour améliorer la résistance thermique du PMMA<sup>20</sup>. Il a été démontré que l'incorporation d'un groupement associatif cristallisable UPy en chaîne latérale de PMMA permet d'augmenter la Tg et la Tf du polymère et donc d'améliorer sa résistance thermique.

Le groupe de Jean-François Gérard a obtenu des polymères supramoléculaires en étoiles de type AB<sub>2</sub> composées de poly (méthacrylate de méthyle) -polystyrène<sub>2</sub> (PMMA-PS<sub>2</sub>), par l'assemblage de chaîne synthétisées par polymérisation RAFT. Les chaînes portent des groupements hétérocomplémentaires donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. En effet, des agents de transfert porteurs de thymine ou de diaminopyridine ont été conçus pour contrôler efficacement la polymérisation de l'acétate de vinyle, du méthacrylate de méthyle et du styrène. Les associations sélectives des macromolécules de type PMMA/PS ont été mises en évidence par RMN <sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. La formation des structures en étoiles en bulk a également été confirmée par microscopie électronique à transmission<sup>21</sup>.

Comme nous l'avons décrit au cours du chapitre 1, il existe plusieurs façons d'insérer un groupement donneur et/ou accepteur de liaisons hydrogènes dans une chaîne polymère.

Ces deux exemples illustrent bien qu'il existe plusieurs méthodes possibles de fonctionnalisation de chaînes polymères avec des stickers. Il est par exemple possible de fonctionnaliser les monomères avant de les polymériser, ce qui permet de mieux contrôler le taux de fonctionnalisation par rapport à la méthode post polymérisation. Plusieurs voies sont décrites dans la littérature permettant de synthétiser des monomères méthacryliques substitués<sup>22</sup>.

### III) Synthèse de copolymères en peigne du PMMA par télomérisation.

Nous avons pu, au cours de la thèse, aborder la synthèse de monomères méthacryliques porteurs de groupements associatifs à base d'UDETA-C6. Ces monomères sont obtenus de plusieurs façons différentes, par estérification entre l'acide méthacrylique et une molécule d'UDETA-C6 terminée par une fonction alcool, par transestérification entre l'hydroxyethyl méthacrylate et une molécule d'UDETA-C6 terminée par une fonction acide ou encore par addition d'UDETA-C6 sur le méthacrylate de glycidyle. Un spectre RMN représentatif de ce type de monomère est fourni dans la figure 11.

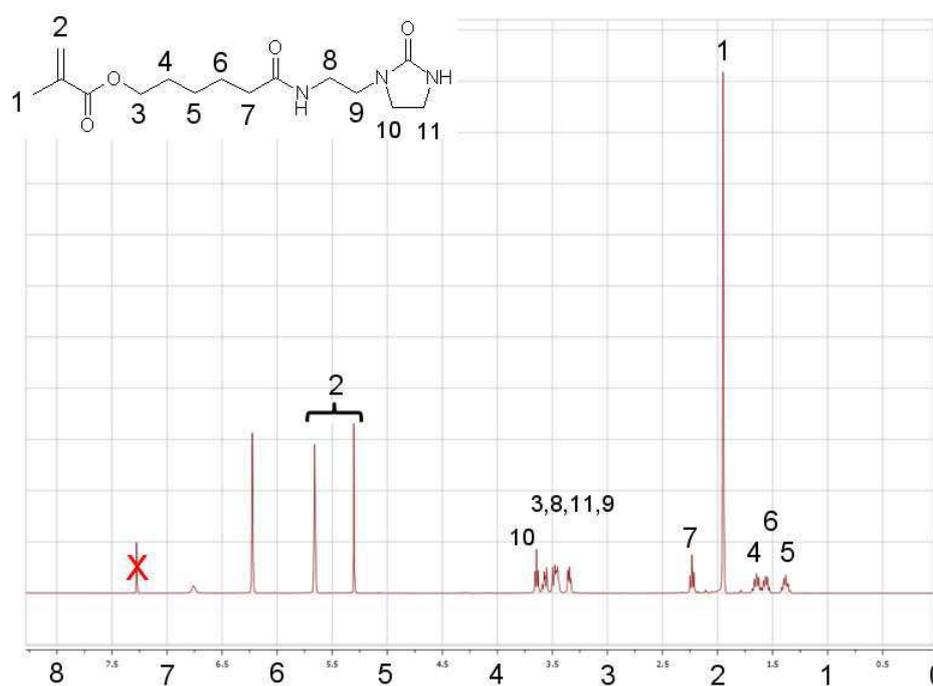


Figure 11 : Spectre RMN représentatif des monomères fonctionnalisés avec la molécule UDETA-C6

La copolymérisation par télomérisation du MMA et de monomères méthacryliques fonctionnalisés UDETA-C6 à des fractions molaires allant jusque 20% a été réalisée. Des masses molaires comprises entre 3000 et 6000 g/mol dans nos essais sont obtenues avec une

dispersité d'environ 1,3. Malheureusement, les matériaux issus de ces essais s'avèrent friables, sans tenue mécanique et très faiblement filmogènes. Force est donc de constater que dans ce type d'architecture, la présence de groupement associatifs en chaînes pendantes n'apporte pas de bénéfice évident par rapport au polymère non fonctionnalisé. Dans la suite de ce chapitre, nous n'évoquerons donc plus la synthèse d'oligomères en peigne mais uniquement celle de chaînes téléchéliques porteuses de groupements associatifs aux extrémités.

## IV) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par ATRP et modification chimique des bouts de chaînes

La suite de ce chapitre sera donc consacrée à la description de la synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par polymérisation radicalaire contrôlée. Ce paragraphe-ci débute par la synthèse d'oligomères téléchéliques difonctionnels par ATRP, ainsi qu'à leur caractérisation. Puis, nous décrirons la réaction de ces terminaisons sur les molécules d'UDETA-C6 par substitution nucléophile pour générer des polymères supramoléculaires à squelette PMMA. Dans ce paragraphe V, nous décrirons la synthèse d'oligomères téléchéliques par RAFT, leur caractérisation et l'obtention de chaînes PMMA fonctionnalisées.

Dans un cas comme dans l'autre (ATRP ou RAFT), les chaînes PMMA téléchéliques, issues de la polymérisation radicalaire contrôlée doivent être modifiées de façon à devenir réactives vis-à-vis des synthons UDETA-C6 dont nous disposons. Pour ces derniers, il s'agit avant tout des molécules décrites et utilisées dans les chapitres précédents, et donc pourvues de fonctions acide ou ester. Nous avons vu au chapitre II le bénéfice apporté par la présence d'un ou plusieurs ponts amide dans les stickers. L'idéal, pour tirer plein parti de nos synthons est donc de s'orienter vers la synthèse de chaînes PMMA téléchéliques pourvues de fonctions amine, c'est ce que nous ferons par la voie ATRP. Pour permettre la formation de liaisons amide, une alternative est de synthétiser des chaînes PMMA terminées par des fonctions acide, c'est ce que nous ferons par RAFT.

Les deux options seront donc explorées, des méthodes de modification chimique différentes seront appliquées selon que la voie d'obtention de la chaîne principale est l'ATRP ou la RAFT<sup>23</sup>.

### i) Synthèse de chaînes PMMA téléchéliques dichlorés par ATRP

Les deux premières étapes consistent à synthétiser des chaînes de PMMA de faibles masses molaires terminées des deux côtés par des atomes d'halogènes.

Le bisamorceur est préparé au laboratoire par substitution nucléophile d'un atome de Br sur le bromure d' $\alpha$ -bromoisobutyrate par l'éthylène glycol selon un procédé inspiré de la littérature<sup>24</sup> et mis au point par le Dr. Renaud Nicolay. Le schéma réactionnel est représenté sur la figure 12.

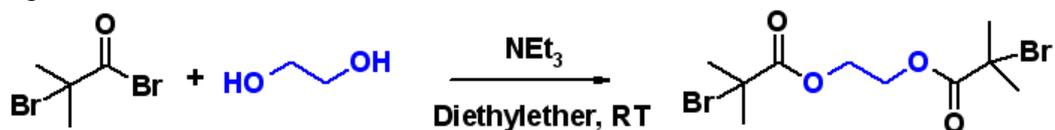


Figure 12 : Schéma de synthèse du bisamorceur utilisé pour la synthèse de PMMA téléchélique

La stœchiométrie imposée permet à chaque molécule d'éthylène glycol de subir deux acylations, donnant lieu à un bis-amorceur bromé symétrique présentant la même réactivité sur chaque site d'amorçage. La triéthylamine permet de neutraliser l'acide bromhydrique qui se forme au cours de la réaction. Une étape de purification par lavages successifs par une solution aqueuse basique, puis à l'eau à plusieurs reprises est nécessaire. Le protocole expérimental détaillé figure en partie expérimentale.

Une analyse RMN du composé synthétisé a été réalisée et le spectre final après purification est fourni en figure 13.

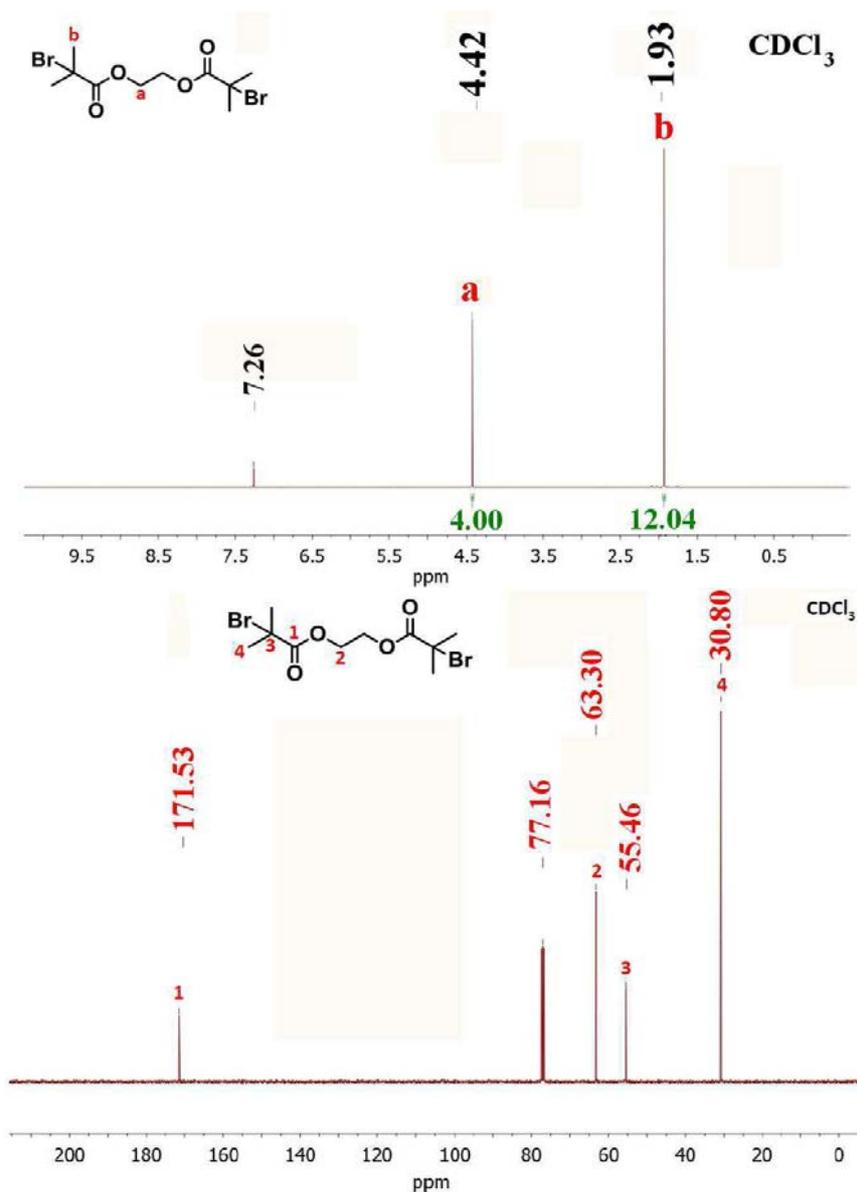
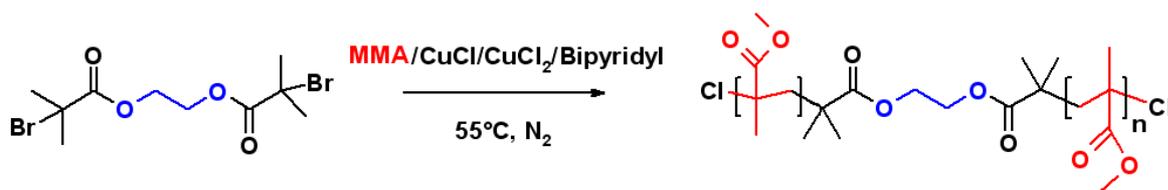


Figure 13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (en haut) et  $^{13}\text{C}$  du bisamorçeur après purification

Les déplacements chimiques des protons  $-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3$  du bisamorçeur ont été comparés aux valeurs de la littérature<sup>24b</sup>. Les valeurs de déplacements chimiques coïncident avec les données de plusieurs publications. Les signaux RMN confirment la pureté de l'amorçeur. En effet, les pics a et b caractéristiques des protons  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  du bisamorçeur sont présents et les intégrations de ces pics correspondent aux valeurs attendues. Aucune trace d'impureté n'est observée et le rendement de la réaction après purification est de 61 %. On trouve dans la littérature de nombreux exemples d'applications de ce bisamorçeur très populaire pour l'obtention de copolymères à blocs symétriques acryliques ou méthacryliques<sup>25</sup>. Nous utilisons cette molécule comme amorçeur de polymérisation du MMA par ATRP.

La polymérisation du MMA est ensuite effectuée à l'aide du système (MMA/bisamorcer/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/Bipy 90/1/1,8/0,2/4). Une solution contenant le MMA et tout le système catalytique dans le THF a été préparée et dégazée à l'aide de cinq cycles congélation/vide/décongélation. Le ballon Schlenk contenant la solution est plongé dans un bain d'huile à 50°C. Une solution de bisamorcer dans le THF dégazée à l'azote est injectée dans le milieu réactionnel mis sous agitation durant 35 minutes. La solution est passée sur alumine basique et concentrée à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol froid et purifié par lavages au méthanol.



L'étude cinétique a été réalisée et les résultats comparés aux valeurs de la littérature<sup>26</sup>. La procédure du suivi est décrite en partie expérimentale. Elle consiste à prélever un volume de milieu réactionnel à intervalles de temps réguliers et de passer les solutions prélevées sur colonne d'alumine afin de retirer le système catalytique. Enfin les masses molaires sont mesurées par SEC et confirmées par RMN (une RMN est détaillée plus loin). La figure 14 est réalisée en prenant en compte les résultats des prélèvements réalisés au bout de 5, 10, 15, 25 et 35 minutes de polymérisation.

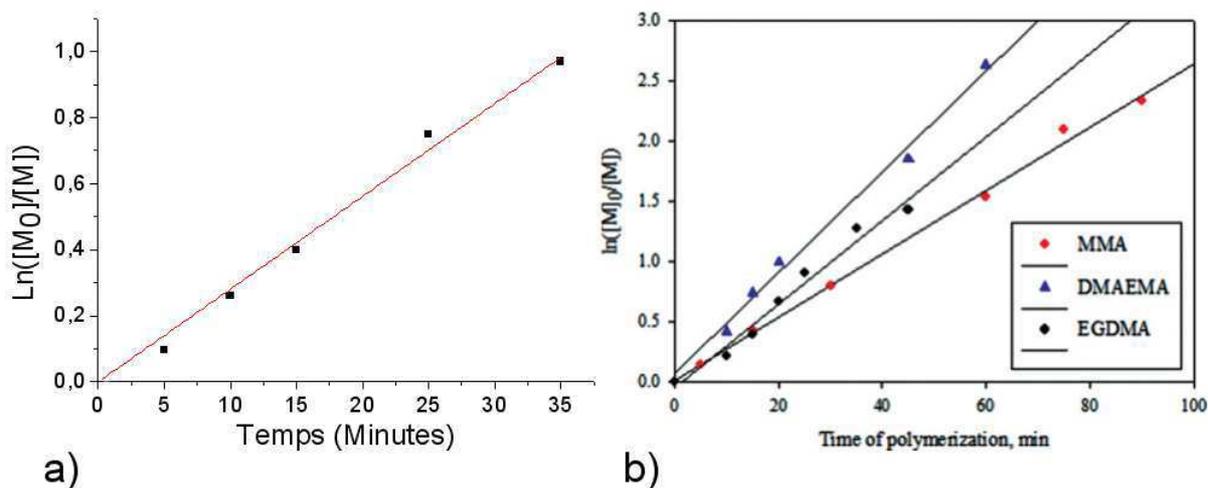


Figure 14 : a) Cinétique de polymérisation du MMA à l'aide du bisamorcer EGDBiB à 50°C en utilisant le système : MMA/EGDBiB/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/Bipyridyl, b) Cinétique tirée de la littérature<sup>26</sup>

La droite obtenue sur la courbe 15.a) permet d'affirmer que la polymérisation est contrôlée. La variation de la masse molaire en fonction du taux de conversion est également linéaire (partie expérimentale). La polymérisation est rapide, puisqu'en 30 minutes environ, les

oligomères de masse molaire visée sont synthétisés. Les masses molaires finales sont déterminées par SEC et confirmées par RMN. Le bilan de la polymérisation est présenté dans le tableau 1.

Tableau 1 : Masses molaires visée, mesurée par SEC et mesurée par GPC pour trois oligomères de tailles différentes, preuve de la répétabilité des réactions

Echantillon	Mn visée (g/mol)	Mn (SEC) (g/mol)	Mn (RMN) (g/mol)
1	5000	5 200	5600
2	3000	3 500	4 200
3	2500	2 700	2 900

Une RMN représentative des oligomères obtenus est fournie ci-dessous (figure 15).

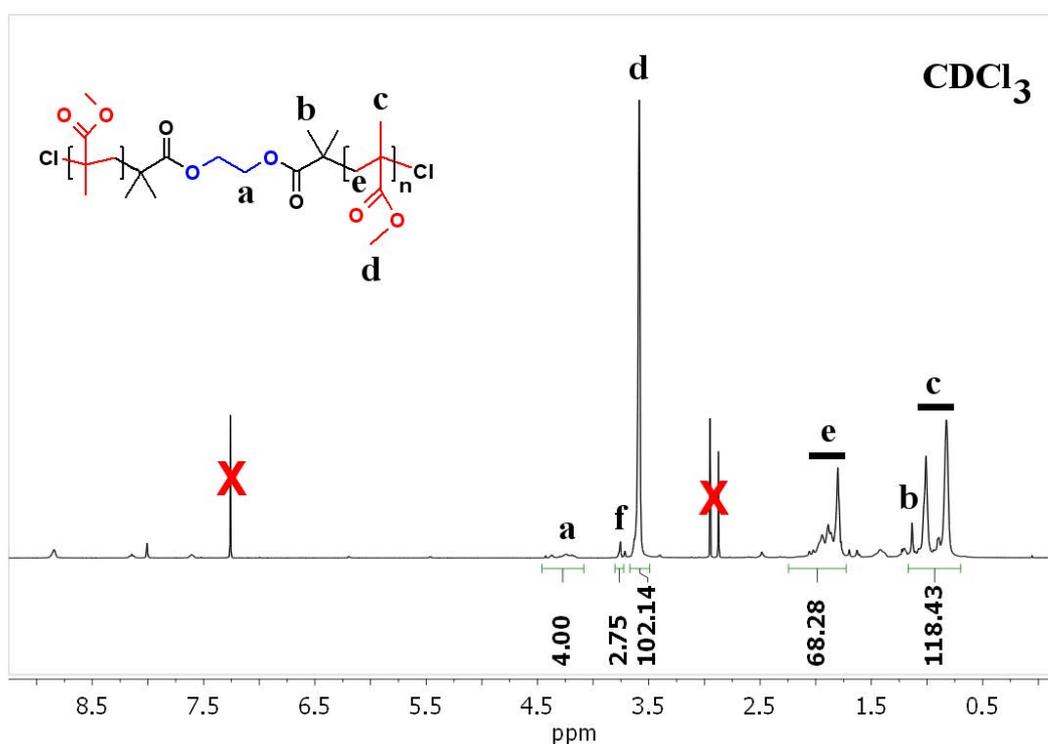


Figure 15 : Spectre RMN de l'oligomère à base de MMA obtenu par ATRP dans le THF à 55°C (système de polymérisation MMA/Bisamorceur/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/Bipyridine)

On constate que les signaux caractéristiques des PMMA, à savoir le pic des protons des fonctions esters pendantes et de la fonction ester des unités méthacryliques en position  $\alpha$  des halogènes, sont présents. Le rapport de leurs intégrations nous donne le nombre d'unités monomères moyen contenues dans les chaînes oligomères.

Il est assez difficile d'estimer avec précision la fraction de chaînes effectivement terminées par des atomes de chlore. Toutefois, les réactions qui peuvent conduire à des terminaisons de chaînes autres que les atomes d'halogènes ne sont pas nombreuses. Les atomes d'halogènes sont présents de façon automatique en raison du mécanisme réactionnel, mais les réactions de terminaison par recombinaison ou par transfert conduisent à la formation de chaînes terminées par des fonctions alkyles. Bouteiller et.al. a évalué par calcul la proportion de chaînes non fonctionnalisées lors d'une polymérisation par ATRP<sup>[REF]</sup>. Il apparaît qu'entre 2 et 6% des chaînes de PMMA ne sont pas terminées des deux côtés par des atomes d'halogènes.

ii) Synthèse de PMMA téléchéliques diaminé par substitution du chlore

Les étapes suivantes sont effectuées sur l'échantillon 1 de masse molaire 5000 g/mol.

La troisième étape consiste à substituer les atomes d'halogène en bouts de chaînes par des fonctions que l'on pourra transformer en fonctions amine. Les ions azotures sont connus pour être de très bons nucléophiles et peuvent de surcroît être réduits et transformés en fonctions amine par la suite. En outre, les conditions opératoires de substitution d'halogènes par les ions azotures sont douces, la réaction se faisant à température ambiante et sans catalyseur. Toutefois, il faut prendre garde lors de la manipulation de l'azoture de sodium qui peut conduire à une explosion sous certaines conditions. La réaction est effectuée à température ambiante et sous atmosphère inerte. Les conditions opératoires sont décrites dans la partie expérimentale et le bilan réactionnel est représenté sur la figure 16.

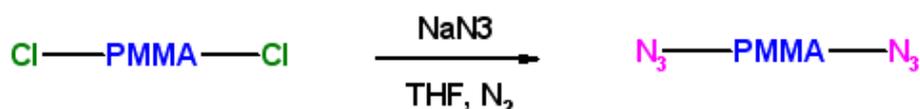


Figure 16 : Schéma de synthèse de PMMA téléchélique diazoture par substitution nucléophile des atomes de chlore

La réaction ci-dessus conduit à la formation de sel, NaCl, et l'apparition de celui-ci est visible dans le milieu réactionnel. Au-delà de cette observation, il n'existe pas beaucoup de techniques analytiques permettant de quantifier la substitution des halogènes par les azotures. Nous avons opté pour la spectroscopie infrarouge, qui permet de suivre l'apparition du signal caractéristique  $\nu_{\text{C-N}_3}$  vers  $2120 \text{ cm}^{-1}$ . En parallèle, on peut également suivre le signal caractéristique  $\nu_{\text{Cl}}$  vers  $600 \text{ cm}^{-1}$  qui disparaît totalement (figure 17).

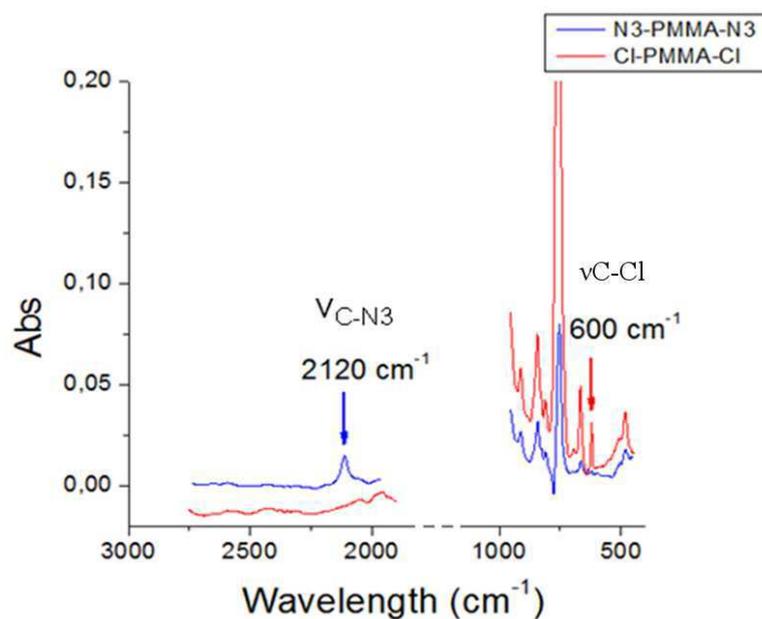


Figure 17 : Superposition des spectres infrarouges des oligomères à base de MMA terminés par des atomes de chlore (en rouge) ou des fonctions azotures (en bleu)

La quatrième étape de la synthèse consiste à réduire les groupements azoture désormais présents en bouts de chaînes en fonctions amine à l'aide de triphénylphosphine. Le bilan réactionnel est représenté sur la figure 18.

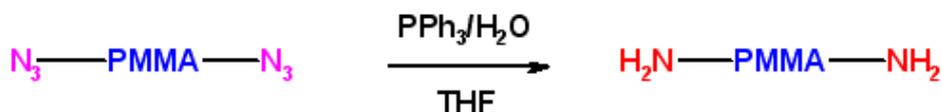


Figure 18 : Schéma de synthèse de PMMA téléchélique diamine par réduction des fonctions azoture

A l'image de l'étape précédente, la réaction ci-dessus se fait dans des conditions douces, à température ambiante. En premier lieu, la triphénylphosphine est ajoutée à une solution de THF contenant l'oligomère. Après 24 heures d'agitation, le substrat formé entre l'azoture et la triphénylphosphine est hydrolysée à l'aide d'une faible quantité d'eau injectée dans le milieu réactionnel. Après 24 heures, le polymère est recueilli par précipitation et filtration, puis il est purifié par lavages au méthanol et au pentane. A nouveau, la réaction est suivie par spectroscopie infrarouge. La figure 19 représente les spectres infrarouges avant et après réduction des fonctions azoture.

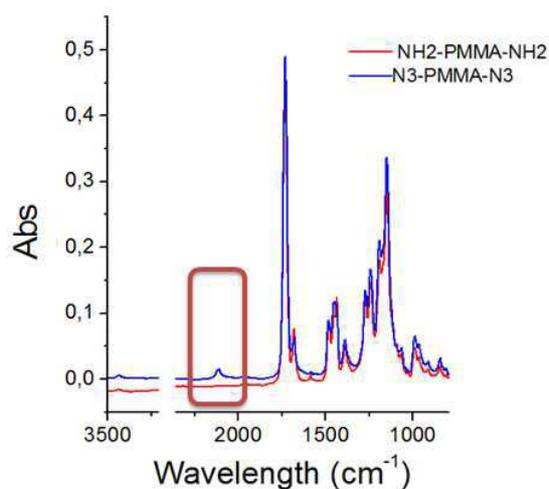


Figure 19 : Superposition des spectres infrarouges des oligomères à base de MMA terminés par des fonctions azoture (en bleu) ou par des fonctions amine (en rouge)

La superposition des spectres permet de se rendre compte que le pic caractéristique  $\nu_{C-N_3}$  vers  $2120 \text{ cm}^{-1}$  apparu au cours de l'étape précédente disparaît totalement en raison de la transformation des fonctions azoture en fonctions amine.

Les quatre premières étapes de synthèse conduisent donc à l'obtention de chaînes d'oligomères à base de MMA de masse molaire  $5000 \text{ g/mol}$  terminées des deux côtés par des fonctions amine.

Ces fonctions amine sont potentiellement réactives vis-à-vis des fonctions acides des molécules d'UDETA-C6.

Aparté :

Nous obtenons une chaîne PMMA de faible masse molaire terminée des deux côtés par des fonctions amine. Ce type de macromolécule, que l'on peut appeler synthon puisqu'il est toujours réactif, peut servir de précurseur à tout un ensemble de polymères complexes dont on peut contrôler l'architecture : le terme anglais « *tailormade* » permet de désigner cette catégorie de matériaux, que l'on pourrait traduire par « polymères sur mesure », et dont certains exemples sont représentés sur la figure 20.

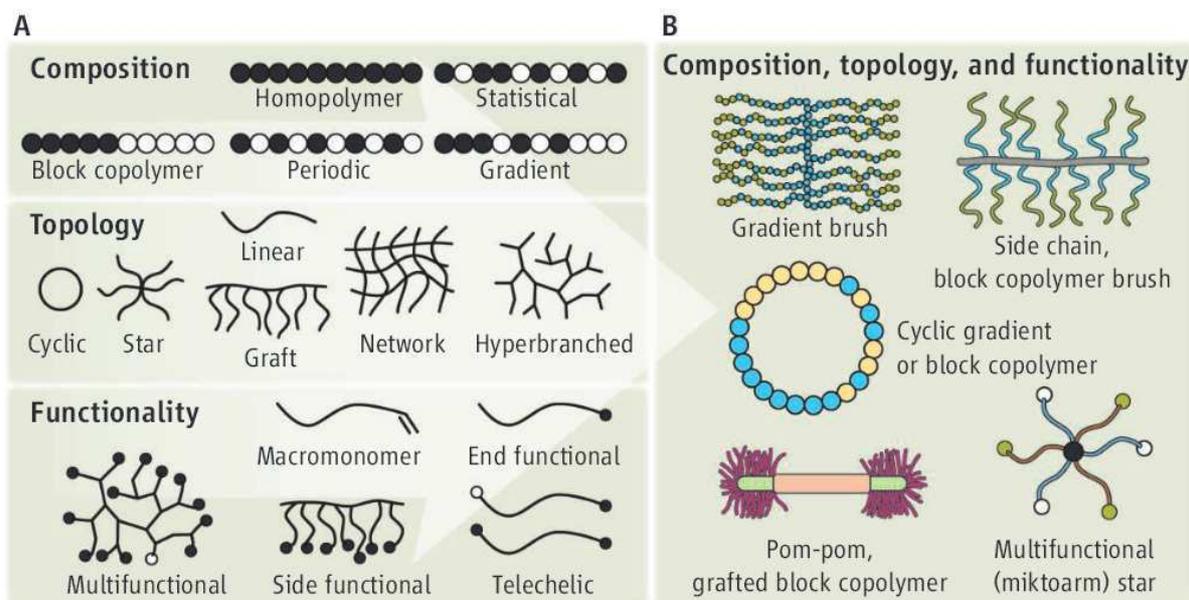


Figure 20 : Synthèse de polymères d'architecture complexe à partir de synthons fonctionnels et de macromonomères<sup>27</sup>

### iii) Synthèse de PMMA fonctionnalisé à partir du synthon PMMA di NH<sub>2</sub>

La fonction acide présente sur la molécule d'UDETA-C6 est réactive vis-à-vis des amines. Il apparaît donc possible d'acyler le PMMA terminé NH<sub>2</sub> avec la molécule d'UDETA-C6 dans les conditions déjà utilisées pour les polyamides, c'est-à-dire en fondu et sans catalyseur à 160°C. Toutefois, une réaction secondaire est prévisible entre les fonctions amine et les fonctions ester pendantes du PMMA. Afin d'annuler ce risque, nous effectuons la réaction à température ambiante. Pour permettre aux fonctions amine de réagir avec les fonctions acides sans pour autant affecter les esters pendants, il faut préalablement activer la molécule d'UDETA-C6 pour la rendre réactive à température ambiante. Une fois ceci fait, le PMMA téléchélique diamine peut réagir avec les fonctions activées d'UDETA-C6 à température ambiante sans interaction avec les esters pendants du PMMA.

Nous activons la molécule d'UDETA-C6 suivant le schéma réactionnel présenté sur la figure 21. L'activation se fait à l'aide du système classique N-hydroxysuccinimide/diisopropylcarbodiimide.

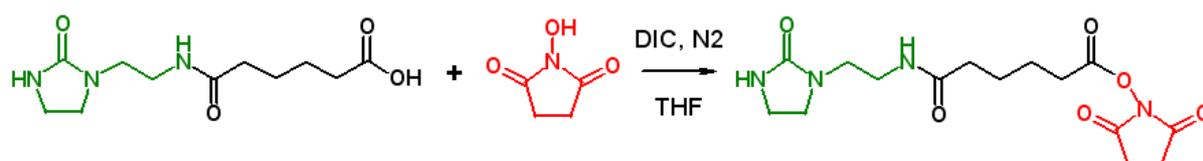


Figure 21 : Schéma de synthèse d'UDETA-C6 activé par le NHS

La dernière étape de la synthèse est la réaction entre les fonctions amines terminales des chaînes PMMA et les fonctions esters activés des molécules d'UDETA-C6 qui permettent d'obtenir le PMMA fonctionnalisé (Figure 22). La synthèse se fait à température ambiante et sous atmosphère inerte afin d'éviter toute réaction secondaire. Le polymère ainsi obtenu est recueilli par précipitation dans le méthanol (ou l'éther diéthylique) et purifié par lavages successifs au méthanol et au pentane pour retirer les molécules organiques n'ayant pas réagi ou qui ont été formées au cours de la substitution, et notamment la diisopropyl urée.

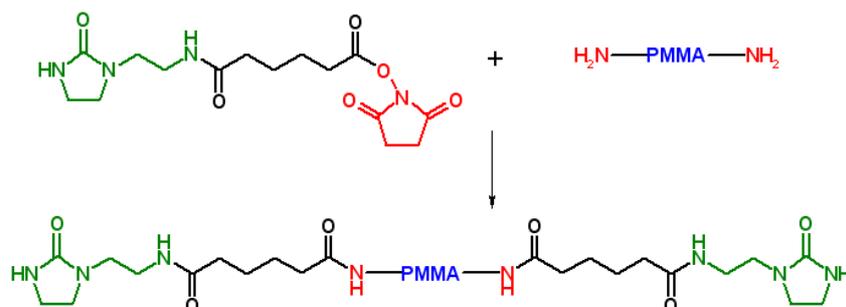


Figure 22 : Schéma de synthèse de PMMA fonctionnalisé par attaque nucléophile des fonctions amines sur les fonctions esters activées de la molécule d'UDETA-C6

Nous avons enregistré le spectre RMN du PMMA fonctionnalisé dans le  $\text{CDCl}_3$  afin de vérifier la présence des signaux des protons portés par le sticker. Plusieurs signaux sont identifiables, parmi lesquels les pics à 2 et 2,3 ppm ainsi que les signaux entre 3 et 3,3 ppm.

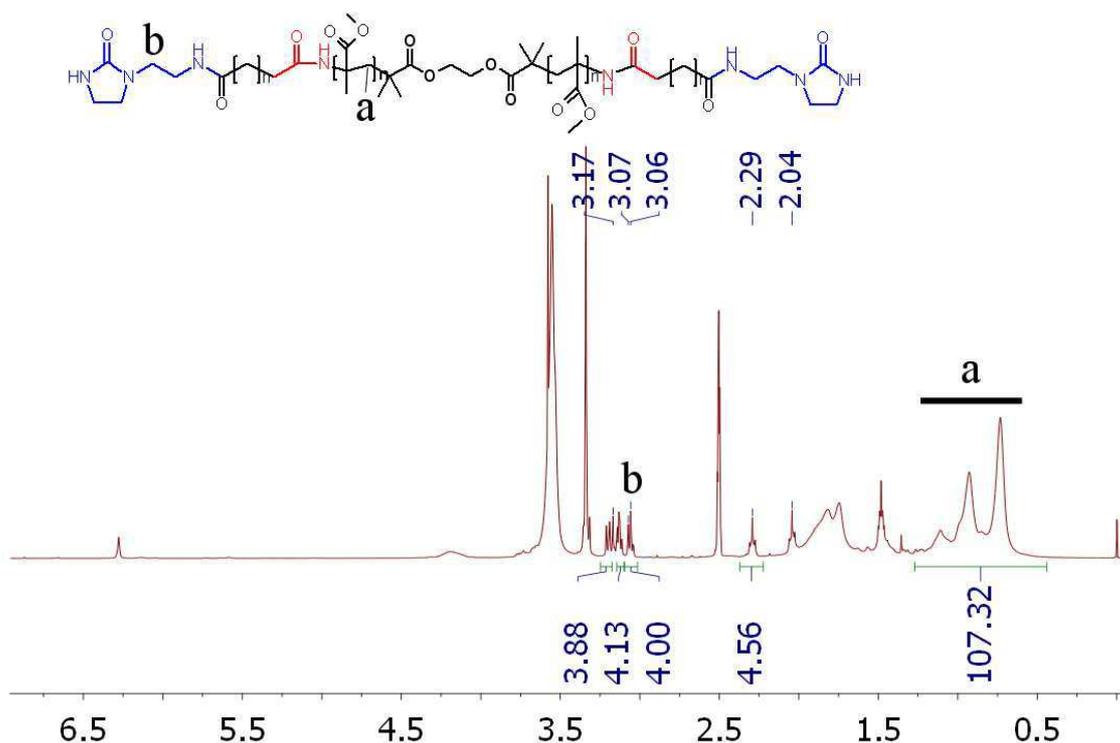


Figure 23 : Spectre RMN du PMMA supramoléculaire de masse molaire 5000 g/mol

En considérant que les chaînes ont une masse molaire moyenne de 5000 g/mol, il est possible d'estimer le taux de fonctions UDETA-C6 en bouts de chaînes. Pour cela, nous intégrons un signal caractéristique de la fonction UDETA (protons b) que nous comparons à l'intégration d'un signal de proton présent en chaîne principale du PMMA. Le signal a nous indique 107 protons si l'on considère que le protons b représente quatre protons (2 par sticker). Il y a donc  $107/2$  soit 53 unités de répétition dans l'oligomère, ce qui correspond environ à une masse molaire de 5300 g/mol. La  $M_n$  du PMMA dichloré initial étant de 5200-5600 g/mol, il semble d'après ce calcul que la fonctionnalisation est efficace. Le PMMA ainsi fonctionnalisé a les caractéristiques voulues pour constituer un polymère supramoléculaire. De fait, il présente à première vue des propriétés mécaniques plutôt encourageantes. Cet aspect sera examiné quantitativement au paragraphe V.

## V) Synthèse de polymères supramoléculaires à base PMMA par RAFT et modification chimique des bouts de chaînes

La voie de synthèse décrite dans le chapitre précédent a été élaborée pour tirer parti de nos stickers UDETA-C6 porteurs de fonctions acide ou ester méthylique. Nous avons vu au chapitre II qu'il est également possible de préparer des précurseurs à terminaison OH par ouverture de lactones, dans ce cas, la réaction clé est l'ouverture de la lactone par UDETA

qui est une amine (voir figure 17 du chapitre 2). Malheureusement, il ne nous a pas été permis de préparer de la même façon un précurseur à terminaison  $\text{NH}_2$ . En effet, l'ouverture d'un lactame par une amine conduit à une nouvelle amine et le système, inévitablement polymérise. Le schéma réactionnel qui suit a été élaboré pour contourner cette difficulté. Pour introduire les stickers, nous procéderons non par ouverture de lactone mais par acylation dans des conditions ne permettant pas la polymérisation. Pour cela, le synthon de départ est un PMMA téléchélique terminé par deux fonctions acide.

### 1) Synthèse de PMMA terminé par une seule fonction acide par RAFT

La synthèse est réalisée à partir d'un agent RAFT porteur d'une fonction acide carboxylique<sup>28</sup> représenté sur la figure 10. Les conditions opératoires sont inspirées de la littérature<sup>29</sup>. La polymérisation se fait à  $50^\circ\text{C}$  dans le Toluène (ou le THF) en présence de trois acteurs : le MMA, l'AIBN qui est source de radicaux et l'agent de transfert RAFT CPAD. Ce dernier est de couleur rose vif et colore le polymère issu de la synthèse. Le bilan réactionnel est représenté sur la figure 24.

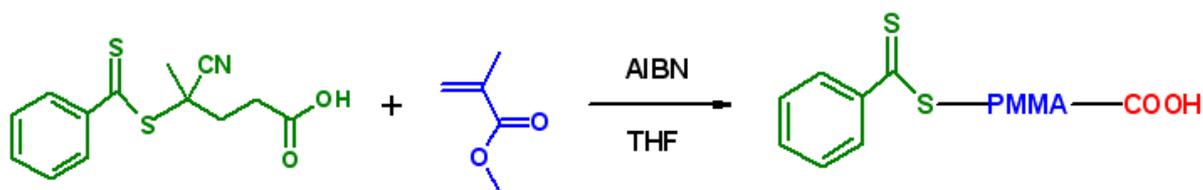


Figure 24 : Schéma de synthèse de PMMA de taille contrôlée par RAFT

Le milieu réactionnel en fin de réaction contient le PMMA qui a intégré la partie sulfurée et la fonction acide carboxylique de l'agent RAFT de part et d'autre de sa chaîne principale ainsi que le coproduit issu du transfert de radicaux entre l'AIBN et l'agent de transfert. C'est ce dernier qui est retiré lors de l'étape de précipitation du polymère dans le méthanol (ou le pentane) et les lavages successifs au pentane. Nous avons analysé le polymère résultant par RMN afin de vérifier la présence du cycle aromatique apporté par la réaction de transfert et la présence des fonctions chimiques portées par l'agent de transfert.

Une analyse RMN a été réalisée sur le polymère obtenu afin d'identifier les bouts de chaînes et évaluer la masse molaire du composé (figure 25).

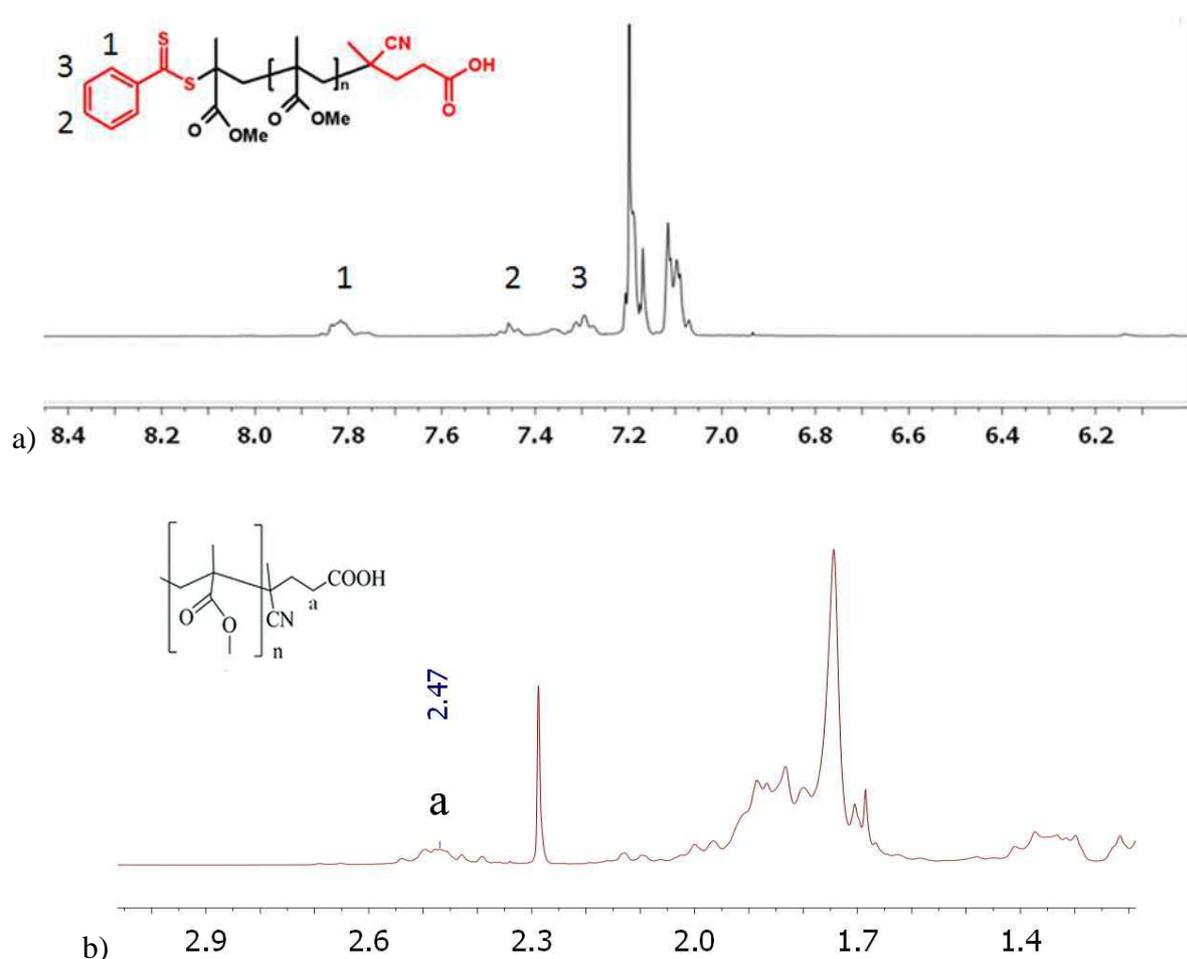


Figure 25 : a) Spectre RMN du PMMA synthétisé par RAFT. La région 7-8 ppm est nous intéresse particulièrement du fait de la présence des signaux des protons aromatiques, b) Zoom sur la région 1,4-2,9 ppm pour visualiser les protons a.

Les signaux caractéristiques des protons portés par les carbones 1, 2 et 3 (figure 25a) sont bel et bien présents sur le spectre RMN. En accord avec la littérature<sup>28</sup>, il est également possible de visualiser un signal très faible vers 2,5 ppm correspondant aux protons de la fonction -CH<sub>2</sub>- située à proximité de la fonction acide carboxylique (figure 25b). La présence de ces protons va nous permettre d'évaluer les masses molaires des oligomères synthétisés et de comparer les valeurs trouvées aux résultats SEC. Trois synthèses ont été réalisées et les masses molaires correspondantes ont été évaluées par RMN et SEC : le tableau ci-dessous (tableau 2) regroupe les résultats obtenus.

Tableau 2 : Masses molaires visées et masses molaires déterminées par SEC et RMN de trois échantillons, prouvant le bon contrôle de la polymérisation

Echantillon	Mn visée (g/mol)	Mn (SEC) (g/mol)	Mn (RMN) (g/mol)
1	5000	4500	5300
2	3000	2700	3400
3	1500	1600	1600

On constate que les masses molaires déterminées par RMN et SEC sont similaires et sont également proches des masses molaires visées. Puisque les masses molaires déterminées par RMN ont été réalisées à l'aide des signaux des protons portés par les bouts de chaînes, cela semble indiquer que le taux de fonctions aux extrémités de chaînes est quantitatif. Encore une fois, seules les réactions de transfert pourraient être à l'origine de chaînes polymères non fonctionnalisées aux extrémités, estimées à moins de 6%.

## 2) Modification chimique de bouts de chaînes polymères

Maintenant que nous avons à notre disposition ce synthon porteur de deux fonctions différentes à ses extrémités, nous modifions l'extrémité dithiocarbamate pour la transformer en acide. Cette modification se fait en deux étapes : dans un premier temps, nous réduisons la fonction dithiocarbamate en fonction thiol. Puis nous additionnons cette fonction thiol sur un acrylate porteur d'une fonction acide par addition de Michael.

L'étape de réduction en bout de chaîne est réalisée suivant un protocole inspiré de la littérature<sup>29</sup>. Pour cela, nous solubilisons les oligomères dans le THF et injectons de la butylamine pour réduire le dithiocarbamate en thiol suivant (figure 26)

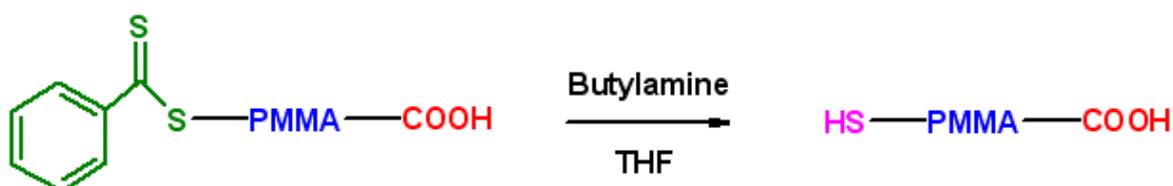


Figure 26 : Réduction de la fonction dithiocarbamate en fonction thiol à l'aide de la butylamine

Le suivi de cette réaction est, dans un premier temps, visuel. En effet, le polymère perd sa couleur rose au cours de l'étape de réduction et devient incolore. La solution polymère passe alors du rose translucide au transparent. La perte totale de la couleur signifie une réduction totale, l'analyse RMN est réalisée pour quantifier cet état. La superposition des spectres

RMN des oligomères avant et après réduction enregistré dans le  $\text{CDCl}_3$  est présentée ci-dessous (figure 27) :

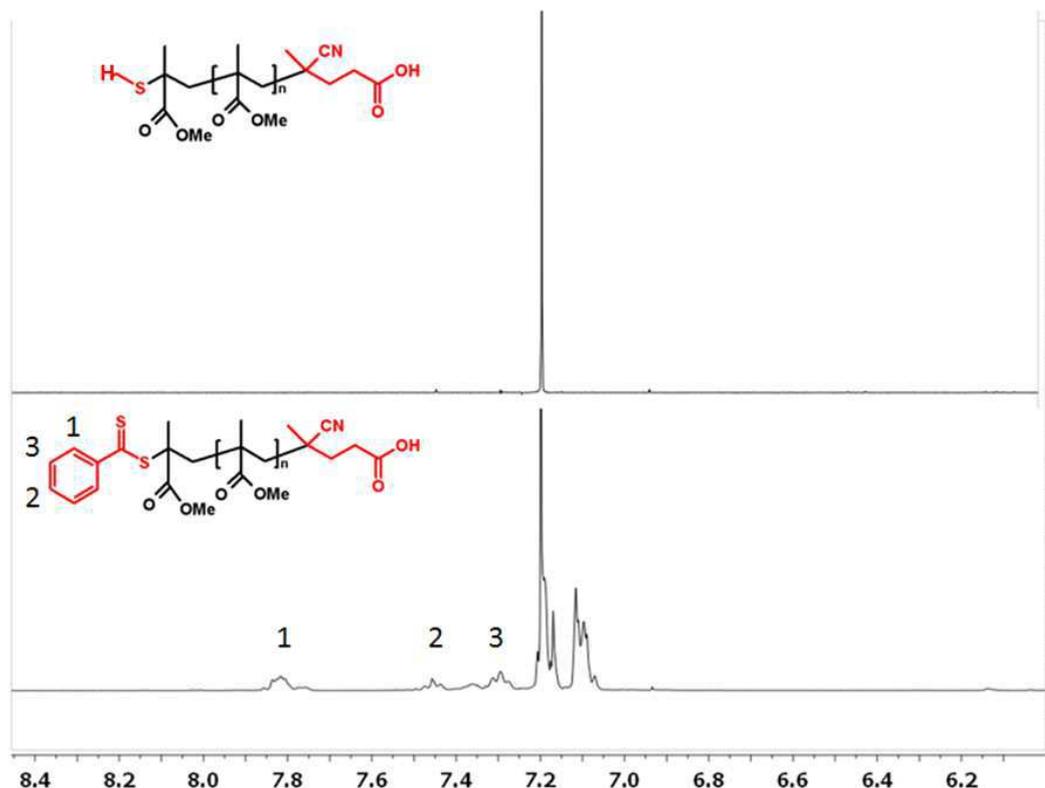


Figure 27 : Spectre RMN de l'oligomère à base de MMA obtenu par RAFT (système en bas) et spectre RMN du même composé après réduction (en haut) (l'échelle en ordonnée est la même pour les deux spectres)

Le grossissement de la région 7-8 ppm où sont localisés les signaux des protons portés par le noyau aromatique nous permet de constater que ces derniers ont totalement disparus. La réduction est donc quantitative et à la fin de cette étape, nous obtenons des oligomères de masse 5000 g/mol terminés à une extrémité par une fonction acide, et de l'autre par une fonction thiol.

L'étape suivante consiste à synthétiser un oligomère terminé des deux côtés par une fonction acide; c'est une addition de Michael. Le schéma réactionnel utilisé est présenté ci-dessous (figure 28) :

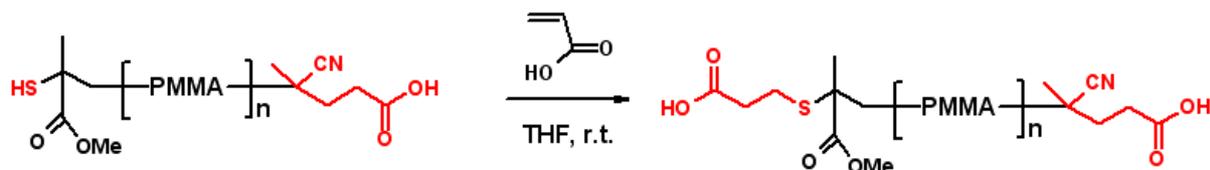


Figure 28 : Schéma de synthèse de PMMA téléchélique diacide par addition de Michael sur l'acide acrylique

La dernière étape, qui s'effectue immédiatement après l'addition de Michael, consiste à activer les fonctions acides carboxyliques de la même façon que précédemment (figure 21) et de faire réagir les fonctions esters activées avec les fonctions amines de l'acide 6-amino-caproïque (ou acide 6-aminohexanoïque). Une nouvelle activation des fonctions acides terminales ainsi générées suivie d'une nouvelle substitution à l'aide d'UDETA est réalisée. L'oligomère visé est représenté sur la figure 29.

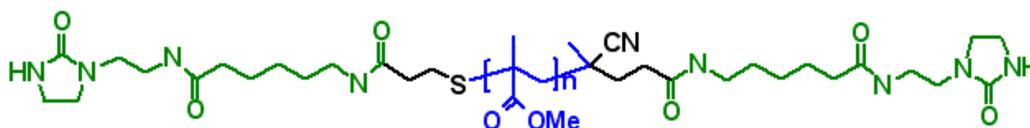


Figure 29 : Schéma de l'oligomère synthétisé par RAFT

Sans entrer dans l'étude quantitative, il apparaît que PMMA fonctionnalisé obtenu par cette voie est plus fragile que celui obtenu par ATRP. D'abord, il faut remarquer que les stickers ne sont pas les mêmes, ici les fonctions amide sont orientées « tête-à-queue » alors qu'elles sont « tête-à-tête » dans les produits obtenus par ATRP. D'autre part, il est probable ici que des petites molécules organiques résiduelles fragilisent le matériau. Dans le paragraphe V nous étudierons donc exclusivement les propriétés du PMMA obtenu par ATRP qui est le plus abouti.

## VI) Propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des oligomères

### 1) Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des PMMA terminés aux deux bouts par le sticker UDETA-C6 ont été mesurées par DSC à une vitesse de 10°C/minute (Figure 30). Au refroidissement on ne mesure pas de signal de cristallisation. Au second chauffage on distingue un signal de fusion peu intense vers 142°C avec une enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  de l'ordre de 1,6 J/g. La Tg mesurée pour ce composé est de l'ordre de 70°C. Cette valeur est inférieure à la valeur obtenue généralement pour des chaînes PMMA de masses molaires élevées (de l'ordre de 100°C). Ceci peut être lié à la faible taille des chaînes ou à leur tacticité qui peut également conduire à une diminution de la Tg.

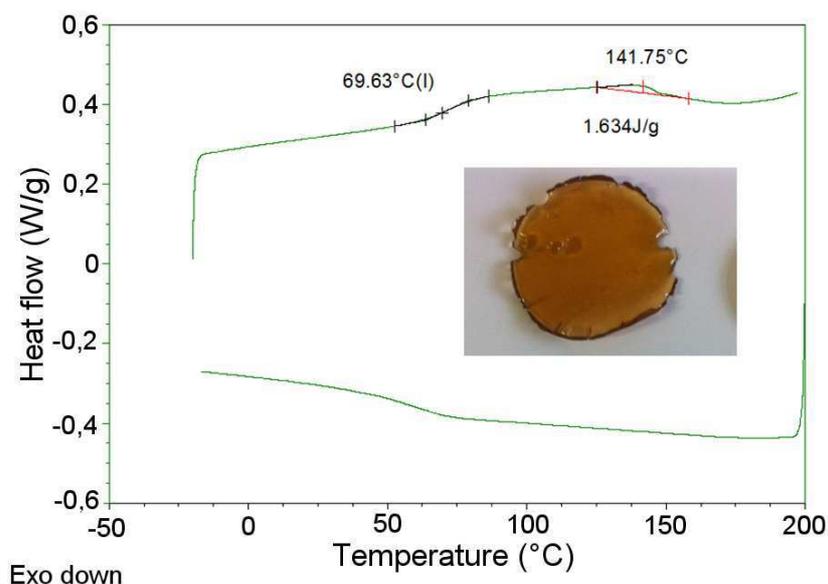


Figure 30 : courbe DSC du PMMA-di-UDETA-C6 synthétisé par ATRP enregistrée au refroidissement et au second échauffement

## 2) Analyse rhéologique

La détermination de la viscosité des PMMA supramoléculaires de masse molaire 5000 g/mol a été réalisée suivant le même protocole que celle des polyamides supramoléculaires. Dans un premier temps, la viscosité a été mesurée à 170°C à plusieurs taux de cisaillement. Lorsque nous avons chauffé le PMMA, des bulles sont apparues et ont rendu la mesure imprécise. L'apparition de bulles lors du chauffage à haute température du PMMA (non stické) a déjà été observé en rhéologie et peut être lié à un dégagement. La courbe obtenue est représentée sur la figure 31.

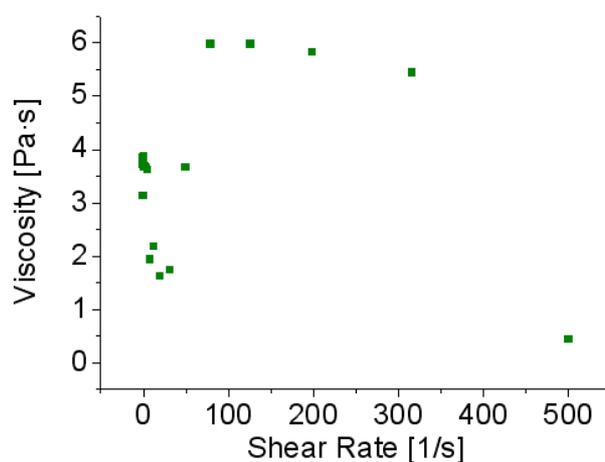


Figure 31 : Courbe représentant la viscosité en fonction du taux de cisaillement du PMMA supramoléculaire de masse molaire 5000 g/mol synthétisé par ATRP

Toutefois, sur toutes les mesures effectuées, la viscosité du PMMA supramoléculaire à 170°C se trouvait dans une fourchette comprise entre 0,5 et 6 Pa.s, ce qui est une valeur faible.

### 3) Propriétés mécaniques

Nous avons déterminé les propriétés mécaniques des PMMA supramoléculaires par traction uniaxiale à une vitesse de 2mm/min. La courbe enregistrée est représentée sur la figure 32.

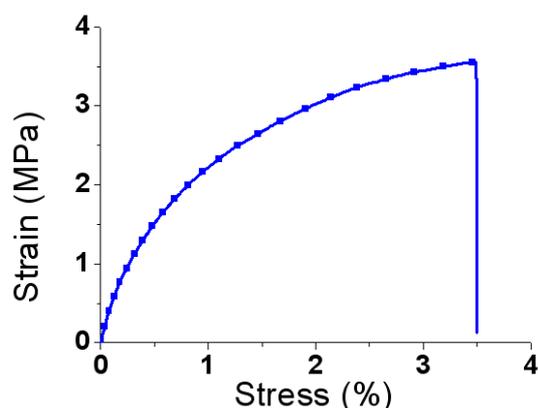


Figure 32 : Courbe contrainte/déformation enregistrée à l'aide d'un dogbone moulé à partir du matériau à base de PMMA supramoléculaire de masse molaire 5000 g/mol obtenu par ATRP

La valeur de contrainte à la rupture mesurée approche les 4 MPa tandis que l'élongation à la rupture est d'environ 3,5%. Les performances des polymères supramoléculaires à base PMMA sont inférieures à celles de nos polyamides. La forte dominante amorphe et vitreuse au sein des chaînes de PMMA empêche la cristallisation efficace des bouts de chaînes qui se retrouvent emprisonnés dans des matrices vitreuses de haute Tg (70°C). La faible cristallinité des matériaux ne permet pas d'accéder à des performances mécaniques supérieures. Néanmoins, en comparaison à des oligomères PMMA nus (non stickés) de même masse molaire, une amélioration notable des propriétés est observée. En effet, une masse molaire 5000 g/mol est très en dessous de la masse entre enchevêtrement et l'expérience montre, que comme attendu, les oligomères de masse 5000 g/mol, non stickés ne présentent aucune propriété mécanique, ils ne sont même pas filmogènes.

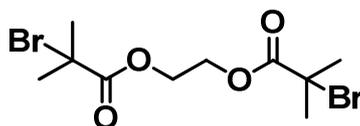
### 4) Conclusion

Ainsi, bien que cette partie n'ait pu, faute de temps, être explorée de façon aussi détaillée que nous ne l'avons fait pour les polyamides, ce chapitre essentiellement consacré à la synthèse donne tout de même quelques clés pour la préparation de polymères supramoléculaires à chaîne centrale PMMA dont il n'existe pas, à notre exemple d'exemple publié dans la littérature. Alors que la telomérisation permet d'élaborer des copolymères en peigne avec un certain contrôle des masses moléculaires et de la polymolécularité, elle ne permet pas facilement d'introduire des stickers en fin de chaîne. Les propriétés mécaniques d'oligomères

en peignes s'étant avérées très décevantes, nous avons mis au point deux méthodes de synthèse par ATRP et par RAFT qui elles permettent de greffer nos stickers sélectivement aux extrémités des chaînes. Dans cette configuration, l'analyse par DSC montre que les stickers sont en partie cristallisés et, pour des tailles de chaînes très en deçà de la masse entre enchevêtrements, nous montrons que les propriétés mécaniques sont très améliorées par la présence des stickers.

## Partie expérimentale

### Synthèse du bisamorkeur ATRP



	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
Ethylene glycol	62.07	1.113	0.15	9.31	8.37
$\alpha$ -Bromoisobutyryl bromide	229.90	1.86	0.36	82.8	44.5
Triethylamine	101.19	0.726	0.37	37.44	51.6
Diethyl ether	-	-	-	-	500

### Procedure :

Ethylene glycol (9.31 g, 0.15 mol) and triethylamine (51.6 mL, 0.37 mol) were diluted in dry diethyl ether (400 mL). The reaction mixture was cooled in an ice-water bath and a solution of 2-bromo-2-methylpropionyl bromide (44.5 mL, 0.36 mol) in dry diethyl ether (100 mL) was slowly added while stirring. The mixture was stirred in the cooling bath for 1h and then at room temperature for 16 h. The reaction mixture was then successively washed with water (3 x 250 mL), with a solution of hydrochloric acid (500 mL, 0.5 M) and with a solution of sodium hydroxide (500 mL, 0.5 M). The organic phase was dried over magnesium sulphate, purified by flash column chromatography over alumina and concentrated under vacuum. The beige solid was then recrystallized in hexanes to afford 33.2 g (yield = 61.5 %) of very light beige solid.

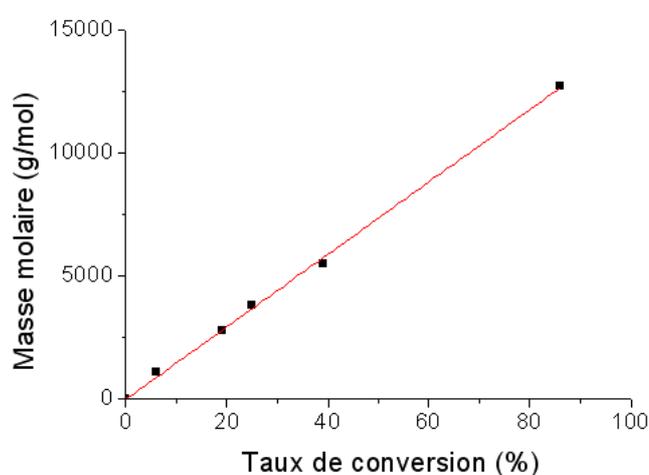
### Resultats :

$M = 360.04 \text{ g/mol} \Rightarrow m_{(th)} = 54 \text{ g}$

$m = 33.2 \text{ g} \Rightarrow \text{rendement} = 61.5 \%$

### Cinétique de polymérisation bisamorkeur

The experimental procedure for the study of the polymerization kinetics of MMA is described below. To a 50-mL Schlenk flask kept under a dry nitrogen atmosphere were added 0.15 g CuCl (1.1 mmol), 8.3 mg CuCl<sub>2</sub> (3.7105 mol), 0.34 g bpy (2.17 mmol), 4.0 mL MMA (3.74 g, 0.04 mol) and 4.5 mL THF. The mixture was degassed by five Freeze-pump-thaw cycles. The reaction flask was heated to 50°C and a deoxygenated solution of dual initiator (0.30 g, 7.48 mol) in 0.4 mL toluene was added. At regular time intervals, samples were extracted from the polymerization mixture to characterize the resulting linear polymer by SEC and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The extracted samples were passed over basic alumina to remove the catalytic system prior to analysis.



*Figure S1 : Masse molaire en fonction du taux de conversion de la polymérisation par ATRP du MMA à l'aide du bisamorkeur*

### Synthèse du PMMA 5000g/mol

La polymérisation du MMA est ensuite effectuée à l'aide du système (MMA/bisamorkeur/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/Bipy 90/1/1,8/0,2/4). Une solution contenant le MMA et tout le système catalytique dans le THF a été préparée et dégazée à l'aide de cinq cycles congélation/vidé/décongélation. Le ballon Schlenk contenant la solution est plongé dans un bain d'huile à 50°C. Une solution de bisamorkeur dans le THF dégazée à l'azote est injectée dans le milieu réactionnel mis sous agitation durant 35 minutes. La solution est passée sur alumine basique et concentrée à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol froid et purifié par lavages au méthanol. La poudre blanche obtenue est séchée sous cloche à vide pendant 12 heures.

Substitution nucléophile du Chlore par l'azoture

	MW	moles	Masse (g)	Volume (mL)
PMMA	5000	0.004	20	
NaN <sub>3</sub>	65.01	0.02	1.3	
THF				40

Le PMMA est solubilisé dans le THF et dégazé à l'azote. Une solution d'azoture dans le THF est préparée et également dégazée. A température ambiante, la solution d'azoture est ajoutée très lentement dans la solution de PMMA. Le mélange réactionnel est mis sous agitation pour une durée de 30 heures. Le polymère est précipité dans le pentane froid et lavé à plusieurs reprises au pentane et au méthanol. La poudre blanche obtenue est séchée pendant 12 heures sous cloche à vide.

Réduction de l'azoture en amine

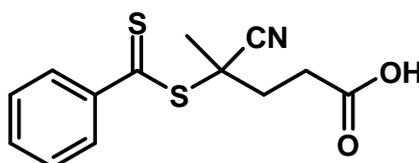
	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
PMMA-N <sub>3</sub>	5000		0.004	20	
PPh <sub>3</sub>	134.45	-	0.032	4.3	
Eau	18	1		5	5
THF					40

Le PMMA terminé azoture est solubilisé dans le THF et dégazé à l'azote. La triphenylphosphine en solution dans le THF, également dégazée, est ajoutée au milieu réactionnel à température ambiante. Le milieu réactionnel est mis sous agitation pendant 30 heures à température ambiante. Puis l'eau est injectée à travers le septum et le milieu réactionnel est à nouveau mis sous agitation durant 24 heures. Le polymère est précipité et purifié de la même façon que lors des étapes précédentes.

Synthèse du PMMA supramoléculaire

	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
PMMA	5000		0.002	10	
UDETA-C6 activé	354.4		0.01	3.5	
DMF					20

Une solution d'UDETA-C6 activé fraîchement synthétisé dans le DMF est préparée et dégazée à l'azote. Une solution de PMMA di aminé dans le DMF est préparée et dégazée en parallèle de la solution d'UDETA-C6 activé. A l'aide d'une seringue, la solution de PMMA di aminé est ajoutée lentement à la solution d'UDETA-C6 activé refroidie à 0°C dans un bain de glace (dans un premier temps, seul un quart de la solution est ajouté, puis encore un quart et ainsi de suite). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 30 minutes à 0°C, puis 1h30 à température ambiante. Le PMMA supramoléculaire est à nouveau précipité et purifié. Le produit obtenu est un solide marron qui est mis à l'étuve à 170°C pendant 30 minutes pour préparer un film. La photographie de ce film est représentée sur la figure 30.

Synthèse du PMMA 5000g/mol par RAFT

CTA

	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
MMA	100.12		0.3	30	
CTA	279.38		0.004	1.2	
4, 4'-ACVA or AIBN	280.28		0.003	0.84	
Toluene	-	-	-	-	60

Procedure :

MMA, 4,4'-ACVA and CTA were solubilised in 60 mL of toluene in a 100 ml schlenk tube. Five freeze-pump-thaw cycles were applied to the mixture to remove oxygen from the

reaction media. The schlenk tube was then immersed in a oil bath heated at 70°C and was kept under constant magnetic stirring for 7 hours. The same precipitation and washing procedure as for ATRP was applied to the polymer. The final product is a pink powder.

#### Déprotection du dithiocarbamate

	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
PMMA	5300		0.0038	20	
Butylamine	73.14	0.74	0.0377	2.76	3.7
THF anhydre	-	-	-	-	30

#### Procédure :

Le PMMA (20g) a été introduit dans un ballon monocol muni d'un septum. Le ballon a été bullé à l'azote durant 15 minutes. Puis 30 ml de THF anhydre ont été ajoutés pour solubiliser le PMMA. Toujours sous bullage d'azote, 3.7 ml de butylamine ont été ajoutés après totale dissolution du PMMA. Le milieu réactionnel initialement rose perd petit à petit en couleur jusqu'à devenir transparent. Le PMMA est récupéré par précipitation sous la forme d'une poudre blanche.

#### Addition de Michael

	MW	d	moles	Masse (g)	Volume (mL)
PMMA	5300		0.0034	18	
Acrylic acid	72.06	1.05	0.034	2.45	2.3
THF anhydre	-	-	-	-	30

#### Procédure :

Le PMMA (20g) a été introduit dans un ballon monocol muni d'un septum. Le ballon a été bullé à l'azote durant 15 minutes. Puis 30 ml de THF anhydre ont été ajoutés pour solubiliser le PMMA. Toujours sous bullage d'azote, 2.3 ml d'acide acrylique ont été ajoutés après totale dissolution du PMMA. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 12 heures à température ambiante. Le PMMA est récupéré par précipitation, comme précédemment.

## Références

1. <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/nouvel-article-476.html>
2. Breitenbach, J. W.; Olaj, O. F.; Liaris, N., EDA-Komplexe als Kettenüberträger, 2. Mitt. *Monatshefte für Chemie* **1972**, *103* (4), 990-999.
3. Triftaridou, A. I.; Chécot, F.; Iliopoulos, I., Poly(N,N-dimethylacrylamide)-block-Poly(L-lysine) Hybrid Block Copolymers: Synthesis and Aqueous Solution Characterization. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211* (7), 768-777.
4. (a) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y., Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic  $\beta$ -Phosphonylated Nitroxide<sup>†</sup>. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (25), 5929-5939; (b) Bertin, D.; Gimes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P., Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (5), 2189-2198.
5. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (1), 93-146.
6. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483-491.
7. Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015-4039.
8. (a) Matyjaszewski, K.; Gaynor, S.; Greszta, D.; Mardare, D.; Shigemoto, T., 'Living' and controlled radical polymerization. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1995**, *8* (4), 306-315; (b) Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K., "Living" radical polymerization. 1. Possibilities and limitations. *Macromolecules* **1994**, *27* (3), 638-644.
9. (a) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (20), 5614-5615; (b) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization. *Macromolecules* **1995**, *28* (5), 1721-1723.
10. Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (5), 1598-1604.
11. Matyjaszewski, K.; Paik, H.-j.; Zhou, P.; Diamanti, S. J., Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2001**, *34* (15), 5125-5131.
12. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (12), 3689-3746.
13. Matyjaszewski, K.; Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
14. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V., Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (18), 6513-6533.
15. (a) Tang, W.; Matyjaszewski, K., Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP. *Macromolecules* **2006**, *39* (15), 4953-4959; (b) Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K., Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (32), 10702-10713.

16. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer* **2008**, *49* (5), 1079-1131.
17. Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups. *Polymer* **2005**, *46* (19), 8458-8468.
18. (a) Li, W.; Nakayama, M.; Akimoto, J.; Okano, T., Effect of block compositions of amphiphilic block copolymers on the physicochemical properties of polymeric micelles. *Polymer* **2011**, *52* (17), 3783-3790; (b) Wei, Z.; Hao, X.; Gan, Z.; Hughes, T. C., One-pot synthesis of hyperbranched glycopolymers by RAFT polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (12), 2378-2388; (c) Cai, W.; Wan, W.; Hong, C.; Huang, C.; Pan, C., Morphology transitions in RAFT polymerization. *Soft Matter* **2010**, *6* (21), 5554-5561; (d) Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D’Agosto, F., Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macromolecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step. *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 6753-6765.
19. (a) Ye, Y.; Choi, J.-H.; Winey, K. I.; Elabd, Y. A., Polymerized Ionic Liquid Block and Random Copolymers: Effect of Weak Microphase Separation on Ion Transport. *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 7027-7035; (b) Wei, Z.; Hao, X.; Kambouris, P. A.; Gan, Z.; Hughes, T. C., One-pot synthesis of hyperbranched polymers using small molecule and macro RAFT inimers. *Polymer* **2012**, *53* (7), 1429-1436.
20. Kuo, S.-W.; Tsai, H.-T., Self-complementary multiple hydrogen bonding interactions increase the glass transition temperatures to supramolecular poly(methyl methacrylate) copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123* (6), 3275-3282.
21. Chen, S.; Bertrand, A.; Chang, X.; Alcouffe, P.; Ladavière, C.; Gérard, J.-F. o.; Lortie, F. d. r.; Bernard, J., Heterocomplementary H-Bonding RAFT Agents as Tools for the Preparation of Supramolecular Miktoarm Star Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 5981-5988.
22. Dufaure, N.; Modification de polymères par la chimie supramoléculaire; PhD Thesis, Université Paris 6, 2008.
23. Boutevin, B.; David, G.; Boyer, C., Telechelic Oligomers and Macromonomers by Radical Techniques. In *Oligomers - Polymer Composites - Molecular Imprinting*, Springer Berlin Heidelberg: 2007; Vol. 206, pp 31-135.
24. (a) Zhang, C.; Ling, J.; Wang, Q., Radical Addition-Coupling Polymerization (RACP) toward Periodic Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44* (22), 8739-8743; (b) Kavitha, A. A.; Singha, N. K., Smart “All Acrylate” ABA Triblock Copolymer Bearing Reactive Functionality via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Demonstration of a “Click Reaction” in Thermoreversible Property. *Macromolecules* **2010**, *43* (7), 3193-3205.
25. (a) Banquy, X.; Burdyńska, J.; Lee, D. W.; Matyjaszewski, K.; Israelachvili, J., Bioinspired Bottle-Brush Polymer Exhibits Low Friction and Amontons-like Behavior. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (17), 6199-6202; (b) Raffa, P.; Brandenburg, P.; Wever, D. A. Z.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F., Polystyrene–Poly(sodium methacrylate) Amphiphilic Block Copolymers by ATRP: Effect of Structure, pH, and Ionic Strength on Rheology of Aqueous Solutions. *Macromolecules* **2013**, *46* (17), 7106-7111.
26. Rikkou, M. D.; Kolokasi, M.; Matyjaszewski, K.; Patrickios, C. S., End-linked amphiphilic polymer conetworks: Synthesis by sequential atom transfer radical polymerization and swelling characterization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (9), 1878-1886.
27. Matyjaszewski, K., Architecturally Complex Polymers with Controlled Heterogeneity. *Science* **2011**, *333* (6046), 1104-1105.
28. Greving, N.; Keul, H.; Millaruelo, M.; Weberskirch, R.; Moeller, M., Synthesis of  $\alpha,\omega$ -Isocyanate–Telechelic Poly(methyl methacrylate). *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, *213* (14), 1465-1474.

29. Nicolaÿ, R., Synthesis of Well-Defined Polythiol Copolymers by RAFT Polymerization. *Macromolecules* **2011**, *45* (2), 821-827.

## **Conclusion générale**

Les développements récents en termes de chimie moléculaire et macromoléculaire permettent de répondre à un certain nombre de besoins technologiques, industriels mais aussi domestiques. Plusieurs problématiques apparaissent en raison de la consommation croissante de plastiques dans le monde. Pour cela, de nouvelles méthodes de recyclage deviennent nécessaires, ainsi que de nouveaux matériaux pouvant avoir plusieurs cycles de vie ou être plus facilement recyclés.

On retrouve la chimie supramoléculaire dans des domaines aussi variés que les cristaux liquides, les matériaux auto-réparants, la délivrance contrôlée de médicaments ou encore les copolymères à blocs. Nous avons décidé d'exploiter certains attributs de la chimie supramoléculaire pour développer de nouveaux matériaux répondant à des problématiques industrielles complexes incluant le process et la recyclabilité des thermoplastiques. Un matériau ayant de bonnes propriétés mécaniques et une très haute fluidité en fondu pourrait répondre à un réel besoin en termes de facilité de mise en œuvre, de recyclage et de réutilisation.

L'objectif de cette thèse est de concrétiser cette idée à travers deux axes de recherche qui ont été menés de front. Les deux systèmes étudiés impliquent l'association au sein d'un même matériau de propriétés qui peuvent sembler à première vue antagonistes.

Afin de bénéficier des avantages de la chimie supramoléculaire, à savoir la réversibilité des liaisons faibles et la réponse aux stimuli, tout en compensant ses faiblesses liées à la présence d'interactions faibles en remplacement de certaines liaisons covalentes, nous avons décrit une classe de matériaux où sont combinés liaisons hydrogène coopératives, microséparation de phase, nanoorganisation et enfin cristallisation.

Au terme de ce projet qui a fait déjà l'objet d'une première publication<sup>1</sup>, nous sommes parvenus à atteindre un certain nombre de nos objectifs. Ainsi nous décrivons la synthèse et la caractérisation de polymères supramoléculaires obtenus soit par polycondensation (polyamides), soit par polymérisation radicalaire contrôlée (PMMA). Ces matériaux combinent une très haute fluidité en fondu propre aux polymères de faible masse molaire et des propriétés mécaniques et thermiques que nous avons étudiées.

Pour le PMMA, notre travail s'est concentré essentiellement sur la synthèse. Bien que les méthodes trouvées fassent appel à des processus multi-étapes contraignants, elles permettent de très bien contrôler les masses moléculaires et la fonctionnalité des fins de chaînes. Nous avons pu ainsi élaborer un prototype de polymère supramoléculaire à base PMMA dont il n'existe pas, à notre connaissance, d'exemple dans la littérature.

La synthèse de polyamides stickés, débutée dans le cadre de la thèse de Mathieu Capelot<sup>2</sup>, a été ici explorée de façon assez systématique et deux architectures ont été étudiées en détail par rhéologie, par des tests mécaniques et par diffraction des rayons X. Pour certains de ces polymères supramoléculaires à base PA36-6, les propriétés thermomécaniques mesurées dans le manuscrit nous permettent d'envisager des applications dans les adhésifs hot-melt<sup>3</sup>. La viscosité en fondu de nos polyamides, toujours inférieure à 1 Pa.s, est en effet un avantage majeur dans le cadre d'une telle application. Elle permettrait un bon mouillage des surfaces ainsi qu'une résistance thermique des adhésifs jusque 160°C. La stratégie présentée pourrait également conduire au développement de matériaux recyclables et permettant de réaliser des économies d'énergie substantielles lors du process. Leur très faible viscosité est également un atout pour le mouillage efficace de fibres. Nous prévoyons donc que les composés supramoléculaires pourraient aussi avoir des applications dans les matériaux composites. Les techniques de recyclage actuelles de ces derniers ne permettent pas de restituer les fibres avec leurs propriétés originelles<sup>4</sup>. Du fait de la faible viscosité de nos polyamides, on pourrait envisager de récupérer les fibres de verre débarrassées de la matrice.

Un autre thème, que nous avons à peine effleuré dans ce manuscrit, est la proportion importante de monomères biosourcés contenue dans nos polyamides supramoléculaires. Actuellement, l'utilisation des huiles végétales comme précurseurs de polymères fait l'objet d'un intérêt croissant dans les milieux de la recherche universitaire et industrielle. La chimie des huiles végétales, en plein essor, nous fournit déjà un grand nombre de monomères capables de remplacer les monomères issus de ressources non renouvelables<sup>5</sup>. Nous montrons ici qu'au-delà de l'avantage écologique, ces monomères permettent de produire des séquences difficiles à réaliser à partir de molécules synthétiques.

1. Agnaou, R.; Capelot, M.; Tencé-Girault, S.; Tournilhac, F.; Leibler, L., Supramolecular Thermoplastic with 0.5 Pa-s Melt Viscosity. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (32), 11268-11271.
2. Capelot, M.; Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères; PhD Thesis, Université Paris 6, 2013.
3. Chabert, F.; Tournilhac, F.; Sajot, N.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L., Supramolecular polymer for enhancement of adhesion and processability of hot melt polyamides. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2010**, *30* (8), 696-705.
4. (a) Feih, S.; Boiocchi, E.; Mathys, G.; Mathys, Z.; Gibson, A. G.; Mouritz, A. P., Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres. *Composites Part B: Engineering* **2011**, *42* (3), 350-358; (b) Yang, Y.; Boom, R.; Irion, B.; van Heerden, D.-J.; Kuiper, P.; de Wit, H., Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, *51* (0), 53-68.
5. Maisonneuve, L.; Lebarbe, T.; Grau, E.; Cramail, H., Structure-properties relationship of fatty acid-based thermoplastics as synthetic polymer mimics. *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (22), 5472-5517