



**HAL**  
open science

# Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimères et Catalyse

Aurélie Legrand

► **To cite this version:**

Aurélie Legrand. Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimères et Catalyse. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066427 . tel-01888331

**HAL Id: tel-01888331**

**<https://theses.hal.science/tel-01888331>**

Submitted on 5 Oct 2018

**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.

# Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

Laboratoire Matière Molle et Chimie – UMR 7167

## **Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimeres et Catalyse**

Par Aurélie Legrand

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux

Dirigée par Corinne Soulié-Ziakovic

Présentée et soutenue publiquement le 3 octobre 2016

Devant un jury composé de :

M. Grande Daniel	Directeur de Recherche	Rapporteur
M. Peruch Frédéric	Directeur de Recherche	Rapporteur
M. Boisson Christophe	Directeur de Recherche	Examineur
M. Barboux Philippe	Professeur	Examineur
M. Nicolaÿ Renaud	Maître de Conférences	Examineur
Mme Soulié-Ziakovic Corinne	Maître de Conférences	Directrice de thèse



*Le rôle de l'infiniment petit est infiniment grand.*

*Louis Pasteur*





## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire Matière Molle et Chimie à l'ESPCI Paris. Je tiens tout d'abord à remercier Ludwik Leibler, le Directeur du laboratoire, pour m'avoir fait confiance à plusieurs reprises, d'avoir accepté que je réalise ma thèse au sein de son laboratoire et pour les discussions très intéressantes qui ont permis d'enrichir ce travail. Le laboratoire Matière Molle et Chimie étudie des sujets innovants dans le domaine de la physico-chimie des polymères et des colloïdes. Les moyens techniques mis à la disposition des chercheurs et des étudiants sont de très bonne qualité et permettent d'atteindre une compréhension accrue de nos systèmes d'étude.

Un grand merci à Corinne, ma Directrice de thèse. J'ai rencontré Corinne il y a déjà plusieurs années lorsqu'elle nous enseignait la chimie inorganique à l'ESPCI. Après un premier projet de trois mois à la fin de mon cursus ingénieur et un stage de master recherche, nous avons signé pour prolonger notre collaboration au cours d'une thèse. Corinne m'a toujours fait une totale confiance et m'a donné une grande liberté dans mon travail. Elle était cependant toujours là pour discuter des résultats quand j'en avais besoin et apporter de nouvelles idées. Travailler avec elle a été un plaisir, autant pour ses qualités de chercheuse que ses qualités humaines.

Je souhaite à présent remercier mon jury de thèse pour avoir évalué ce travail. Merci au Professeur Philippe Barboux de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et messieurs Frédéric Peruch et Daniel Grande d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteur. Merci également à messieurs Christophe Boisson et Renaud Nicolaÿ d'avoir jugé mon travail et d'avoir posé des questions pertinentes le jour de ma soutenance.

Plusieurs chercheurs du laboratoire m'ont aidé au cours de ma thèse et sont venus enrichir mon travail par leurs suggestions. Merci à François Tournilhac pour son aide sur les vitrimères, Michel Cloître pour la rhéologie et Sylvie pour la microscopie électronique. Un grand merci à Renaud Nicolaÿ pour avoir initié mon étude sur les polyimine et sa contribution au quotidien dans ce travail.

Marie-France Boucher est la gestionnaire du laboratoire. Grâce à elle, toutes les démarches administratives deviennent un jeu d'enfant. Merci beaucoup à toi, Marie-France, pour avoir répondu à toutes mes questions administratives, pour ton efficacité et la bonne humeur que tu apportes au laboratoire. Merci également à Szilvia Karpati, Anne-Claire Dumanois et Isabelle Marlart pour leur aide technique et informatique !

Cette expérience n'aurait pas été la même sans la bonne ambiance qui règne entre les doctorants et post-doctorants du laboratoire. Merci pour le partage efficace des tâches et des responsabilités, ainsi que pour les restos et les bars de labo ! Merci à ceux qui sont partis avant moi : Jessalyn, Alexandre, Thomas, Réda, Morgane, Charlotte, Lucie, Jun... A mes collègues de promo de thèse : Adrien, Fanny, Lise, Marie, Max et Rémi ! Et à tous ceux qui nous ont rejoints : Jérémie, Coralie, François, Thibaud, Maddie, Rob, David, Trystan, Maïssa, Atika... Dédicace spéciale pour Fanny, ma co-bureau ! On s'est supportées et soutenues mutuellement dans cette aventure et c'était très sympa de vivre ça avec toi ! Bientôt collègues ;)

Merci à mes stagiaires, Nicolas, Yalu et Axel pour leur sérieux et leur travail. Ils m'ont permis d'avancer plus rapidement d'un point de vue expérimental, et ce dans la bonne humeur !

Je souhaite à présent remercier mes amis pour les souffles d'air frais, les week-end, les vacances... Je vais forcément en oublier mais merci à mes amies d'enfance Léa, Samantha et Aurélie, mes amis PCens : Charlène, Marc, Laura, JB, Fanny M., Quentin, Marion, Rémi, Sarah, Dorian, Thibaut, Vincent, Fanny A., et la clique de Sainté : Andréa, Aurélien, Agathe, Estelle, Fiona, Antoine, Maxyme...

Merci enfin à ma famille sans qui je ne serais pas là aujourd'hui. Merci de m'avoir soutenue dans tous les projets que j'ai entrepris. Merci à mes parents, je vous dois tellement ! Merci à mes grands-parents, et tout particulièrement mon grand-père pour m'avoir communiqué mon goût pour les sciences. Merci à Jules pour tout et bien plus encore...

## Table des abréviations

4MB	tétra-(p-oxybenzaldéhyde) de pentaérythritol
AMINO	(3-aminopropyl)triméthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	<i>Attenuated total reflection</i>
B	benzaldéhyde
BARE	Non fonctionnalisé
CAN	<i>Covalent adaptable network</i>
DA	2,2'-(éthylènedioxy)-bis-(éthylamine)
DGEBA	éther de diglycidyle et de bisphénol A
DMA	<i>Dynamic mechanical analysis</i>
DMF	diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GC-MS	<i>Gas chromatography-mass spectrometry</i>
GLYMO	(3-glycidyoxypropyl)triméthoxysilane
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i>
HMB	2-hydroxy-4-méthoxybenzaldéhyde
LCST	<i>Lower critical solution temperature</i>
MB	4-méthoxybenzaldéhyde
OCTYL	n-octyltriéthoxysilane
PA	n-propylamine
PDMAEMA	poly(méthacrylate de N,N'-diméthylaminoéthyle)
PEG	poly(éthylène glycol)
RMN	Résonance magnétique nucléaire (spectroscopie)
TCB	trichlorobenzène
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
TEOS	tétraéthylorthosilicate
TFB	1,3,5-triformylbenzène
THF	tétrahydrofurane
TOP	trioctylphosphine
TPA	téréphtaldéhyde
UCST	<i>Upper critical solution temperature</i>
UV	Ultra-violet



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>2</b>
<b>CHAPITRE 1 : VERS DES NANOCOMPOSITES VITRIMERES UNE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Généralités sur les matériaux composites</b> .....	<b>9</b>
1.1. Pourquoi faire des composites ? .....	10
1.2. Charges et renforts .....	11
1.3. Matrices .....	14
1.4. Importance de l'adhésion entre les renforts/les charges et la matrice polymère .....	16
1.5. Problème de recyclage des matériaux composites à matrice polymère .....	17
<b>2. La silice : une charge largement utilisée dans les matrices polymères</b> .....	<b>18</b>
2.1. Les silices de synthèse .....	19
2.2. Chimie de la silice .....	22
2.3. Interactions à l'interface silice/polymère .....	26
2.4. Les organosilanes fonctionnels .....	28
2.5. L'exemple du caoutchouc renforcé .....	33
<b>3. Chimie réversible et vitrimères</b> .....	<b>36</b>
3.1. Thermodurcissables et thermoplastiques.....	36
3.2. Réseaux covalents adaptables (covalent adaptable networks, CANs) : un compromis permis par la chimie covalente réversible .....	38
3.3. Le cas des vitrimères.....	44
<b>Conclusions</b> .....	<b>46</b>
<b>CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE D'UN RESEAU EPOXY-ACIDE ET DE CHARGES DE SILICE</b> .....	<b>53</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>53</b>
<b>1. Chimie du réseau vitrimère époxy-acide</b> .....	<b>53</b>
1.1. Monomères constituant le réseau .....	53
1.2. Catalyseur et formulation .....	56
1.3. Topologie du réseau et réactions d'échange .....	57
<b>2. Charges de silice</b> .....	<b>58</b>
2.1. Particules de silice monodisperses .....	59
2.2. Silice de précipitation industrielle .....	68
<b>3. Préparation des composites</b> .....	<b>72</b>
3.1. Dispersion des charges dans la matrice.....	72
3.2. Importance du séchage des charges.....	74
<b>Conclusions</b> .....	<b>75</b>
<b>Partie expérimentale</b> .....	<b>75</b>

## **CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA NATURE DES INTERACTIONS CHARGE/MATRICE SUR LES PROPRIETES MECANQUES, THERMIQUES ET VITRIMERES DE COMPOSITES EPOXY-ACIDE/SILICE ..... 83**

<b>Introduction</b> .....	<b>83</b>
<b>1. Vitrimère époxy-acide : un réseau chimique insoluble et malléable comme le verre</b> .....	<b>84</b>
1.1. Réseau permanent à basse température .....	84
1.2. Liquide viscoélastique à haute température .....	86
1.3. Propriétés remarquables .....	87
<b>2. Gonflement des composites en solvant : sonde de l'adhésion interfaciale</b> .....	<b>88</b>
2.1. Généralités sur le gonflement en solvant de réseaux polymères et de composites .....	88
2.2. Influence de l'affinité matrice/solvant sur le gonflement des composites .....	90
2.3. Influence de la nature des interactions avec la matrice et du taux de charge .....	91
<b>3. Composites époxy-acide/silice contenant de la silice monodisperse sphérique</b> .....	<b>93</b>
3.1. Dispersion des charges : une étude qualitative par microscopie électronique à transmission .....	93
3.2. Analyses thermiques .....	95
3.3. Résistance au solvant et relaxation de contraintes .....	96
3.4. Effet des charges sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations .....	98
3.5. Effet de la taille des particules de silice sur les propriétés .....	100
<b>4. Passage à la silice de précipitation</b> .....	<b>102</b>
4.1. Dispersion des charges et propriétés thermiques .....	102
4.2. Propriétés mécaniques aux grandes déformations .....	104
4.3. Propriétés vitrimères .....	104
<b>Conclusions</b> .....	<b>106</b>

## **CHAPITRE 4 : ETUDES PRELIMINAIRES A LA CONCEPTION DE VITRIMERES HYDROSOLUBLES ..... 111**

<b>Introduction</b> .....	<b>111</b>
<b>1. Choix de la réaction d'échange</b> .....	<b>111</b>
1.1. Cahier des charges .....	111
1.2. Candidats potentiels .....	112
1.3. Transimination et métathèse des imines .....	113
<b>2. Choix d'un squelette polymère hydrophile</b> .....	<b>114</b>
<b>3. « Briques élémentaires »</b> .....	<b>115</b>
3.1. Notions sur le phénomène de gélification .....	115
3.2. Structure des PEGs choisis .....	116
3.3. Motif associatif .....	117
<b>4. Comportement du lien imine dans l'eau</b> .....	<b>119</b>
4.1. Molécules modèles .....	119
4.2. Analyse d'un spectre RMN <sup>1</sup> H type pour déterminer la conversion en imine .....	120
4.3. Impact des proportions en réactifs amines et aldéhydes .....	121
4.4. Effet des substituants du cycle aromatique sur la conversion en imine .....	123
4.5. Effet imine-clip .....	124
<b>Conclusions</b> .....	<b>126</b>

Partie expérimentale .....	126
<b>CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉSEAUX VITRIMÈRES PEG-IMINES HYDROSOLUBLES.....</b>	<b>135</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>135</b>
<b>1. Réseaux de poly(éthylène glycol) formés par l'établissement de liens imine échangeables ...</b>	<b>135</b>
1.1. Différents réseaux .....	135
1.2. Mesure de la conversion en imine par spectroscopie infrarouge.....	137
1.3. Etude thermique et mécanique des réseaux PEG-imines.....	139
1.4. Gonflement des réseaux PEG-imines en solvant inerte anhydre (THF) .....	144
1.5. Premières conclusions .....	147
<b>2. Réseaux PEG-imines réalisés à partir de PEG branché (4 bras) et de téréphtaldéhyde (TPA) ..</b>	<b>148</b>
2.1. Chimie des réseaux .....	148
2.2. Spectroscopie infrarouge et remise en forme .....	151
2.3. Gonflement des réseaux en solvant inerte anhydre (THF) .....	156
2.4. Propriétés thermiques et mécaniques .....	157
2.5. Composites PEG4A-TPA/silice .....	165
2.6. Conclusions supplémentaires.....	167
<b>3. Dissolution des vitrimères PEG-imines dans l'eau .....</b>	<b>167</b>
3.1. Suivi de la dissolution des réseaux dans l'eau .....	167
3.2. Effet de la taille de l'échantillon.....	170
3.3. Effet du taux de réticulant .....	171
3.4. Effet du pH .....	172
<b>Conclusions .....</b>	<b>172</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>173</b>
<b>CHAPITRE 6 : CHIMIE COVALENTE REVERSIBLE AUX INTERFACES - APPLICATION A LA NANOCATALYSE.....</b>	<b>181</b>
<b>Introduction à la nanocatalyse.....</b>	<b>182</b>
<b>1. Synthèse du système catalytique SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP .....</b>	<b>187</b>
1.1. Particules de silice SiO <sub>2</sub> .....	187
1.2. Nanoparticules de palladium .....	187
1.3. Fixation du catalyseur Pd-TOP à la surface du support de silice .....	192
<b>2. Dispersion du système catalytique par des chaînes polymères et transfert de phase .....</b>	<b>193</b>
2.1. Etat de dispersion de SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> dans divers solvants .....	194
2.2. Dispersion du système catalytique par du PDMAEMA et transfert de phase .....	196
<b>3. Etude de l'activité catalytique et de la recyclabilité sur une réaction de couplage de Suzuki classique .....</b>	<b>201</b>
3.1. Généralités sur la réaction de couplage de Suzuki.....	201
3.2. Suivi de la réaction .....	202
3.3. Etude du pouvoir catalytique de SiO <sub>2</sub> @Pd-TOP .....	202
3.4. Tentative de récupération du système catalytique par transfert de phase .....	209
<b>Remarques et conclusions .....</b>	<b>210</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>212</b>



<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>218</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>222</b>
<b>ANNEXE 1 - TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.....</b>	<b>238</b>
<b>ANNEXE 2 - SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE SILICE DE TAILLE CONTROLEE .</b>	<b>242</b>

## **Introduction générale**

---

## Introduction générale

Les nanoparticules font l'objet d'études de plus en plus poussées et variées aussi bien en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée. De nombreux chercheurs se sont donnés pour vocation de comprendre les phénomènes physico-chimiques permettant de contrôler la synthèse et les propriétés de ces entités nanométriques. Les nanoparticules entrent déjà dans la composition de divers produits de soins (cosmétiques, dentifrices), comme par exemple l'oxyde de zinc dans les crèmes solaires qui présente de très bonnes propriétés anti-UV. Les nanoparticules sont également largement utilisées dans l'industrie du bâtiment (enduits extérieurs, peintures et vernis d'ameublement), de l'électronique, du sport, de l'automobile, de l'agroalimentaire, des revêtements de surface...

Parmi la très grande diversité de nanoparticules disponibles actuellement, celles de silice occupent une place privilégiée et on les retrouve dans tous les secteurs de l'industrie. En effet, elles sont très peu chères, facilement fonctionnalisables et donc adaptables à de nombreux systèmes. Selon les applications visées, elles possèdent de bonnes propriétés de renforcement, d'abrasion, de diffusion de la chaleur, d'épaississement, et de bonnes stabilités chimique et thermique.

Les nanoparticules présentant un grand rapport surface/volume, les propriétés de leurs atomes de surface s'expriment pleinement, conférant aux nanoparticules des propriétés inattendues (optiques, diffusion, magnétisme...). Leur surface étant très réactive, son traitement est crucial, car il détermine une grande partie des propriétés des nanoparticules. En particulier, le traitement de surface peut servir à contrôler leur dispersabilité en prévenant leur agrégation, et en favorisant leur interaction avec d'autres composants d'une formulation. La fonctionnalisation de surface des nanoparticules permet donc d'atteindre des dispersions colloïdales stables, très recherchées en cosmétique ou dans les peintures et les encres, mais également de les disperser de manière efficace dans une matrice polymère lors de la formulation de matériaux nanocomposites. En effet, les propriétés recherchées pour les composites, par exemple le renforcement mécanique d'une matrice polymère, requièrent une forte adhésion interfaciale entre les particules inorganiques et le réseau organique.

La fonctionnalisation de surface peut cependant avoir d'autres objectifs que la seule stabilité colloïdale, on parle alors de *nanoparticules fonctionnelles*. Ainsi, dans le domaine médical, les nanoparticules peuvent porter des molécules spécifiques destinées à cibler une catégorie de récepteurs du corps. Dans le domaine de la catalyse, la *nanocatalyse* permet d'allier les avantages de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène, pour assurer activité, sélectivité, facilité de récupération et de recyclage des catalyseurs.

L'interface entre nanoparticules et dispersant organique, solvant ou matrice polymère, est donc un point crucial pour les propriétés des matériaux ou applications visées. La force de l'adhésion interfaciale peut être contrôlée par la nature des interactions à l'interface, adaptables en jouant sur la chimie de surface des particules.

La chimie covalente réversible fait référence à des réactions réversibles pour lesquelles plusieurs espèces sont à l'équilibre. Les réactions covalentes dynamiques sont contrôlées thermodynamiquement : la distribution des produits dépend uniquement de la stabilité relative des différentes espèces chimiques dans des conditions données. Un avantage majeur de cette chimie est de pouvoir moduler la distribution des produits d'un mélange à l'équilibre en changeant leur environnement, soit dans le milieu réactionnel (solvant, pH, ajout d'un stabilisant...), soit par des facteurs physiques (température, stimulus lumineux ou électrique, contrainte mécanique...). La chimie covalente réversible offre donc des opportunités qui ont permis de mettre au point des systèmes novateurs pouvant être déclenchables, malléables, réparables... Actuellement, les nombreuses études menées dans ce domaine se concentrent sur les réactions et les catalyseurs possibles, ainsi que sur les applications de ces liens réversibles « sur commande ».

L'objectif de cette thèse est d'utiliser la chimie covalente réversible pour maîtriser l'interface de nanoparticules de silice dans deux domaines particuliers : les nanocomposites vitrimères et la nanocatalyse. Notre but est de montrer que l'établissement de liens échangeables entre les nanoparticules et leur environnement permet d'atteindre des matériaux aux propriétés innovantes. Dans le cas des nanocomposites, les particules seront dispersées dans une matrice vitrimère. La fonctionnalisation de leur surface aura pour but non seulement d'obtenir un bon état de dispersion, mais aussi d'instaurer une dynamique d'échange à l'interface particule/polymère. Dans le cas de la nanocatalyse, il s'agira de contrôler de l'état de dispersion et d'agrégation d'un catalyseur en solution.

Le **chapitre 1** est une étude bibliographique permettant d'introduire les concepts de *composite*, *fonctionnalisation de surface* et *vitrimères*, en dressant l'état de l'art de chacun. Ce chapitre a pour vocation de fournir au lecteur les connaissances nécessaires à la compréhension des matériaux étudiés dans les chapitres 2 à 5.

Les chapitres 2 et 3 sont consacrés à l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites constitués d'une matrice vitrimère polyester récemment développée au laboratoire et de charges de silice (taux de charge supérieurs à 10% en masse). Les charges de renforcement étudiées sont des particules de silice monodisperses préparées au laboratoire et de la silice de précipitation industrielle. L'impact de la nature chimique des interactions à l'interface polymère/charge sur les propriétés mécaniques, thermiques et vitrimères des matériaux obtenus est présenté. Le **chapitre 2** regroupe la synthèse et la chimie de la matrice polyester époxy-acide et des charges de silice ayant subi divers traitements de surface, ainsi que les techniques de mise en œuvre des composites. Le **chapitre 3** se consacre à l'étude des propriétés mécaniques, thermiques et vitrimères de ces composites selon le type de traitement de surface utilisé. Les propriétés mécaniques des composites ont été étudiées par analyse mécanique dynamique et des essais de traction, les propriétés vitrimères par des expériences de relaxation sous contrainte. Des expériences de gonflement ont également été réalisées afin de différencier l'intensité des interactions à l'interface charge/matrice.

Le **chapitre 4** présente la stratégie de synthèse visant à mettre au point un vitrimère hydrophile et hydrosoluble. Le réseau est constitué d'oligomères de poly(éthylène glycol) réticulés par la formation de liens imine avec des réticulants aldéhydiques aromatiques. La dynamique du réseau est assurée par la présence conjointe de ces liens imine et de

fonctions amine et/ou aldéhyde. Des réactions entre molécules modèles sont présentées afin de valider la stratégie de synthèse développée.

Le **chapitre 5** étudie les propriétés des réseaux polyimines hydrosolubles conceptualisés au chapitre 4. La fraction de gel, les propriétés mécaniques et vitrimères de ces réseaux sont présentées, de même que leur cinétique de dissolution dans l'eau en fonction notamment du pH et des proportions relatives en fonctions imine/amine/aldéhyde.

Enfin, le **chapitre 6** présente une étude sur la mise au point, l'efficacité catalytique et le recyclage d'un nanocatalyseur de palladium. Son état de dispersion est contrôlé par la fixation de chaînes polymères grâce à la chimie covalente réversible (lien imine). Les chaînes en bon solvant procurent une stabilisation stérique aux nanoparticules. Les chaînes polymères ont été choisies pour permettre un transfert de phase lors de l'étape de récupération, et le lien imine pour permettre un recyclage du nanocatalyseur et sa possible réutilisation dans un milieu de nature chimique différente.

**Chapitre 1**  
**Vers des nanocomposites vitrimères**  
**Une étude bibliographique**

---



<b>CHAPITRE 1 : VERS DES NANOCOMPOSITES VITRIMÈRES UNE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>9</b>
<b>1. Généralités sur les matériaux composites.....</b>	<b>9</b>
1.1. Pourquoi faire des composites ? .....	10
1.2. Charges et renforts .....	11
1.2.1. Les fibres.....	12
1.2.2. Les charges .....	13
1.3. Matrices .....	14
1.3.1. Matrices métalliques.....	14
1.3.2. Matrices céramiques .....	15
1.3.3. Matrices polymères.....	15
1.4. Importance de l'adhésion entre les renforts/les charges et la matrice polymère .....	16
1.5. Problème de recyclage des matériaux composites à matrice polymère .....	17
<b>2. La silice : une charge largement utilisée dans les matrices polymères .....</b>	<b>18</b>
2.1. Les silices de synthèse .....	19
2.1.1. Silices pyrogénées .....	20
2.1.2. Fumée de silice .....	20
2.1.3. Silices obtenues par voie liquide (procédé sol-gel ou chimie douce).....	20
2.2. Chimie de la silice .....	22
2.2.1. Groupes chimiques présents en surface .....	22
2.2.2. Quantification des silanols .....	24
2.2.3. Réactivité de la surface de la silice .....	25
2.3. Interactions à l'interface silice/polymère .....	26
2.3.1. Modifier la polarité de surface .....	27
2.3.2. Stabilisation stérique .....	27
2.3.3. Liaison covalente charge/matrice.....	28
2.4. Les organosilanes fonctionnels .....	28
2.4.1. Structure chimique des organosilanes .....	29
2.4.2. Hydrolyse et condensation des organosilanes .....	29
2.4.3. Mécanisme de greffage sur une surface de silice (ou apparentée) .....	30
2.4.4. Paramètres influençant le greffage .....	32
2.4.5. Détermination du taux de greffage .....	32
2.5. L'exemple du caoutchouc renforcé .....	33
2.5.1. Silice vs noir de carbone.....	33
2.5.2. Avantages liés à l'ajout d'un agent de couplage .....	34
<b>3. Chimie réversible et vitrimères .....</b>	<b>36</b>
3.1. Thermodurcissables et thermoplastiques.....	36
3.2. Réseaux covalents adaptables (covalent adaptable networks, CANs) : un compromis permis par la chimie covalente réversible .....	38
3.2.1. Chimie covalente réversible .....	39
3.2.2. Structure des réseaux .....	41
3.2.3. Réseaux adaptables par rupture/condensation de liaisons (mécanisme dissociatif) .	41
3.2.4. Réseaux adaptables par réactions d'échange (mécanisme associatif) .....	43
3.3. Le cas des vitrimères.....	44
3.3.1. Propriétés des vitrimères .....	44
3.3.2. Chimies répondant aux caractéristiques vitrimères .....	45
<b>Conclusions .....</b>	<b>46</b>





# Chapitre 1 : Vers des nanocomposites vitrimères

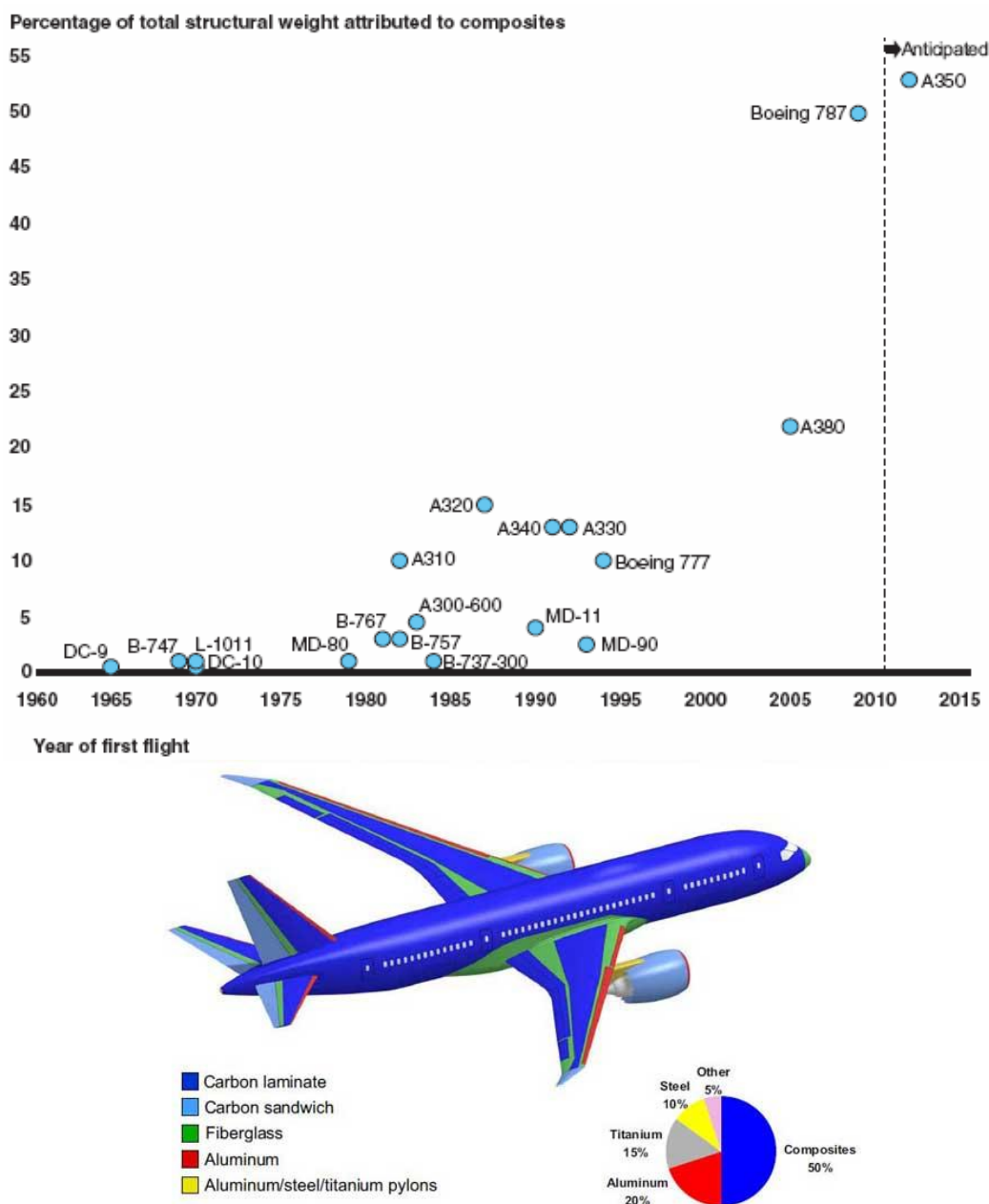
## Une étude bibliographique

La première partie de ce chapitre a pour but de donner une courte introduction générale sur les composites et les principales problématiques liées à ces matériaux. L'accent sera surtout porté sur les composites à matrice polymère. La seconde partie renseigne sur les charges de silice, très couramment utilisées dans l'industrie pour le renforcement de matériaux polymères. Les techniques de synthèse, la chimie de surface et les voies de fonctionnalisation classiques seront notamment présentées. Enfin, dans une dernière partie, nous introduirons les vitrimères en mettant en lumière les avantages que présentent ces réseaux particuliers sur les résines thermodurcissables classiquement utilisées dans les composites actuellement sur le marché.

### 1. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux tridimensionnels fabriqués à partir d'au moins deux constituants distincts qui présentent des propriétés physiques et/ou chimiques significativement différentes. Au sein du matériau composite, les différents composants sont discernables et séparés par des interfaces. Ils sont agencés de manière judicieuse pour former des matériaux ayant une structure et des propriétés ne pouvant être obtenues par les composants pris séparément. Les charges et les renforts sont dispersés dans le liant qui constitue la matrice, qui assure à la fois la cohésion de la structure et la transmission des efforts. Les charges, les renforts et la matrice peuvent être métalliques, céramiques ou polymères. Cependant, la matrice est le plus souvent une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable).

Les composites sont de plus en plus présents dans l'industrie car ils présentent des avantages indéniables : selon les constituants choisis, ils peuvent être plus résistants, plus légers ou moins chers que les matériaux traditionnels. Ils sont déjà fortement utilisés dans les industries aéronautique, maritime et ferroviaire, l'aérospatiale, les industries du sport et des loisirs (ski et snowboard, raquettes, club de golf, perche de saut, cadres de vélo, mats et coques de bateaux, carrosserie de voitures de sport, canne à pêche, coques de piscines et toboggans...). A titre d'exemple, les matériaux composites représentent plus de la moitié de la masse d'un Boeing 787 (**Figure 1**). Le bâtiment utilise également des tonnes de matériaux composites comme le ciment ou le béton armé.



**Figure 1** – Pourcentage massique attribué aux composites d'avions commerciaux et composition détaillée d'un Boeing 787 (issu de Jane's All the World's Aircraft, NASA, Boeing Company)

### 1.1. Pourquoi faire des composites ?

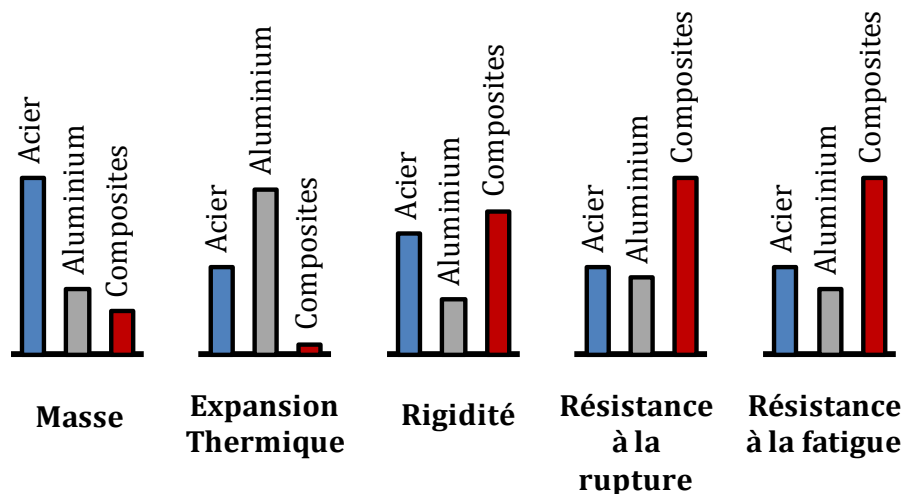
Contrairement aux alliages, les matériaux constituant un composite conservent leur identité propre mais ils peuvent interagir pour former un matériau qui présentera des propriétés significativement différentes des composants pris séparément.

Le bois est probablement le premier composite à avoir été utilisé alors que le terme n'existait pas encore. Il s'agit d'un composite naturel de fibres de celluloses imprégnées dans une matrice de lignine. Il a inspiré la fabrication d'autres matériaux composites. Ainsi, le noir de carbone, mélangé au caoutchouc permet d'augmenter la résistance à l'usure des

pneumatiques depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Le béton armé, inventé à la même époque, est constitué de granulats (sable et graviers) ajoutés au ciment et à l'asphalte pour limiter la propagation des fissures et augmenter leur résistance. C'est à partir des années 1960 que les recherches dans le domaine connaissent un essor considérable afin de mettre au point des matériaux plus durs, plus résistants et plus légers notamment pour l'aérospatiale et l'aviation. Le cahier des charges des performances requises a dépassé les propriétés que les matériaux traditionnels pouvaient offrir. Le développement des matériaux composites permet de satisfaire ces attentes en jouant sur la nature et la quantité des constituants.

L'avantage principal des matériaux composites sur les matériaux homogènes est l'excellent rapport performances/poids qu'ils peuvent atteindre. La **Figure 2** schématise les améliorations possibles des propriétés mécaniques de matériaux conventionnels tels que l'aluminium et l'acier s'ils sont remplacés par des composites. Ainsi, ajouter des fibres de verre dans du béton ou une matrice polymère permet de fabriquer un matériau comparable ou supérieur à l'acier mais allégé de 30%. De même, des fibres céramiques conféreront une meilleure résistance aux chocs thermiques.<sup>1</sup>

Les charges peuvent non seulement renforcer mécaniquement les matrices mais également en modifier les propriétés optiques et de conduction comme c'est le cas notamment pour les composites de graphène<sup>2</sup> ou de nanotubes de carbone.<sup>3,4</sup> Les charges peuvent également améliorer les propriétés d'isolation thermique ou acoustique. Cette liste, loin d'être exhaustive, permet d'avoir un aperçu des avantages proposés par les matériaux composites et explique le nombre croissant d'études réalisées afin de les développer.<sup>5-10</sup>



**Figure 2** – Schéma représentant les améliorations potentielles des propriétés physiques en remplaçant des matériaux conventionnels comme l'acier ou l'aluminium par des composites (adapté de Cha<sup>8</sup>)

## 1.2. Charges et renforts

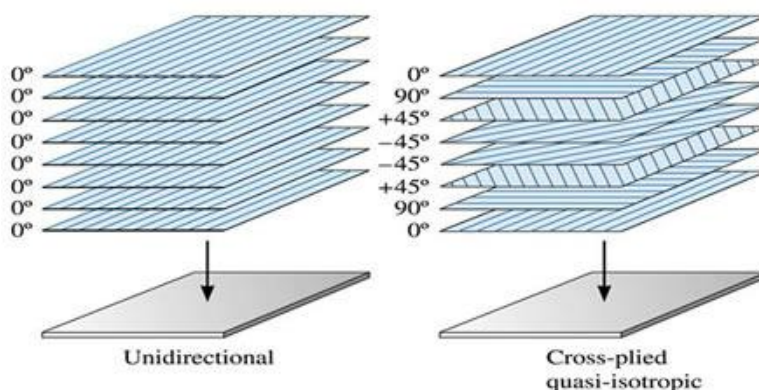
Le terme *matériau composite* fait référence à des arrangements de fibres, les *renforts*, imprégnés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, et permet également de transmettre

les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et anisotropes.

Un matériau composite peut également contenir des *charges* en addition ou en remplacement des renforts. Il convient de différencier *charges* et *renforts* : les charges sont des éléments fragmentaires (particules, feuilletts), des poudres ou des liquides qui modifient une propriété majeure de la matière à laquelle on l'ajoute comme par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, le comportement au feu... Les renforts, sous forme de fibres, contribuent uniquement à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de la pièce dans laquelle ils sont incorporés.

### 1.2.1. Les fibres

Les matériaux composites contenant des fibres ont été largement développés dans l'industrie en comparaison des autres types de composites. La raison en est simple : la plupart des matériaux sont plus solides et plus rigides sous forme de fibres, et conduisent donc le plus souvent à un renfort mécanique plus important que les charges. Néanmoins, contrairement aux composites renforcés par des particules, le matériau obtenu n'est pas isotrope car le renforcement est principalement effectif dans le sens des fibres et très peu transversalement. Les fibres peuvent alors être organisées dans des réseaux à deux voire trois dimensions mais il faut s'orienter vers des structures *sandwich* ou stratifiées, où chaque strate présente une orientation différente des fibres, pour avoir des composites vraiment isotropes (**Figure 3**).



**Figure 3** – Matériaux composites stratifiés : orientation des fibres

Le choix d'une fibre dépend des propriétés mécaniques recherchées (**Tableau 1**). Les fibres de verre (composées de silice et d'oxydes inorganiques) sont très fréquemment utilisées en tant que renforts du béton ou de matières plastiques utilisées dans l'industrie du bâtiment. Elles sont peu chères et conduisent à de bonnes propriétés de renforcement mécanique et d'isolation. Les fibres d'aramide (par exemple le Kevlar) et de polyéthylène de forte masse molaire ont une bonne résistance à l'abrasion et à la traction. Elles sont utilisées dans les cordages (pêche, voile...) et dans les équipements militaires (gilets pare-balles, casques, gants anti-coupure...).

Les fibres plus coûteuses sont réservées aux applications à hautes performances (sport, armée...). Ainsi, les fibres de carbone sont recherchées pour leur faible densité, leur flexibilité et leur résistance élevée à la traction, à la compression, à la chaleur et aux produits chimiques. L'avantage principal des fibres de bore est leurs relativement bonnes propriétés en compression en comparaison aux autres fibres du marché.

Les fibres énumérées ci-dessus ne sont pas biodégradables. Les fibres naturelles issues de plantes, comme le bambou, le jute, la fibre de coco, de sisal ou d'ananas, peuvent être utilisées en remplacement des fibres usuelles dans certaines applications. Elles sont abondantes mais contiennent de l'eau, ce qui les rend peu compatibles avec les matrices hydrophobes et nécessite des traitements de surface. L'industrie automobile en utilise de plus en plus afin de répondre aux contraintes environnementales de recyclage.

Renforts	Diamètre du filament (µm)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité longitudinal (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (traction) MPa	Allongement à rupture %	Coefficient de dilatation thermique °C <sup>-1</sup>
	d	Mv	E	G	k	C <sub>r</sub>	A	α
Verre E	16	2 600	74 000	30 000	0,25	2 500	3,5	0,5*10 <sup>-5</sup>
Verre R	10	2 500	86 000		0,2	3 200	4	0,3*10 <sup>-5</sup>
Carbone HM	6.5	1 800	390 000	20 000	0,35	2 500	0,6	0,08*10 <sup>-5</sup>
Carbone HR	7	1 750	230 000	50 000	0,3	3 200	1,3	0,02*10 <sup>-5</sup>
Kevlar 49	12	1 450	130 000	12 000	0,4	2 900	2,3	-0,2*10 <sup>-5</sup>
Bore	100	2 600	400 000			3 400	0,8	0,4*10 <sup>-5</sup>
Silicate d'alumine	10	2 600	200 000			3 000	1,5	
Polyéthylène		960	100 000			3 000		

**Tableau 1** - Caractéristiques physiques de renforts utilisés dans les composites (extrait de C.A.R.M.A.<sup>11</sup>)

### 1.2.2. Les charges

Les charges sont des substances inertes, minérales ou végétales qui, ajoutées à un polymère de base, permettent de modifier de manière sensible ses propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer son aspect de surface ou bien, tout simplement, de réduire son prix de revient. Les matières thermodurcissables contiennent fréquemment des charges de nature et de forme variées (sphérique, cubique, feuillet...), à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en masse.

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Cependant, d'une manière générale, les charges utilisables doivent d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences : compatibilité et mouillabilité avec la matrice de base, granulométrie, coût. En voici quelques exemples :

- charges organiques: cellulose (peu chère et de basse densité), farines (bois, écorces de fruits et noyaux), fibres végétales (feuilles de palmier), amidon...

- charges minérales: craies et carbonates comme retardateurs de flamme, silices pour le renforcement (détaillées dans la deuxième partie), talcs pour l'isolation thermique et la résistance à l'eau, argiles...
- oxydes et hydrates métalliques: alumine, oxydes de zinc, de magnésium, de titane et d'antimoine sont utilisés sous forme de poudres fines comme charges du polypropylène, des compositions polyvinyliques, des résines époxydes, des polyesters insaturés. Tous permettent de diminuer le prix de revient et d'augmenter la densité de plastiques. Les céramiques améliorent la résistance à la compression et aux chocs.
- verre: sous forme de poudre (résistance à l'abrasion des thermodurcissables), billes creuses, microsphères (réduction de la masse de pièces notamment dans l'automobile).
- noir de carbone: il s'agit d'une des formes amorphes et élémentaires du carbone ; il est présent dans les suies ou existe sous forme de carbone colloïdal. Les différents noirs de carbone se présentent sous forme de poudres constituées de particules sphériques de 10 à 500 nm, qui forment des agrégats de 100 à 800 nm ; ces agrégats peuvent former des agglomérats de 1 à 100 µm ou être transformés en granules de 0,1 à 1 mm. Il est utilisé comme pigment (encre de Chine, toner), charge de renforcement dans les caoutchoucs, et confère une résistance aux ultra-violets à certains polymères.

### 1.3. Matrices

La matrice a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques aux renforts. Elle assure aussi la protection de ces derniers vis-à-vis des diverses agressions extérieures. Elle permet également de donner la forme voulue au produit final. Les matériaux composites sont généralement classés en trois familles selon la nature de leur matrice :

- les composites à matrices céramiques: ils sont réservés aux applications de très haute technicité utilisées à haute température ;
- les composites à matrices métalliques ;
- les composites à matrices organiques qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.

Les trois types de matrice et leurs applications seront présentés succinctement, la suite de l'étude bibliographique étant focalisée sur les composites à matrice polymère.

#### 1.3.1. Matrices métalliques

Les métaux sont réputés pour leur solidité et leur capacité à se déformer à chaud. Les matrices métalliques sont le plus souvent des métaux légers type aluminium, magnésium, titane et leurs alliages. Combinés à des charges de céramique, elles forment des matériaux métalliques légers utilisés surtout dans l'aérospatiale et les industries automobiles et électroniques. Les avantages de ces matrices vis-à-vis des matrices organiques sont leur

tenue supérieure en température et au feu ainsi qu'au vieillissement. La masse des pièces reste cependant importante et leur coût est plus élevé.

### 1.3.2. Matrices céramiques

Les matériaux céramiques sont constitués d'un ou plusieurs métaux combinés à des atomes d'oxygène, de carbone ou d'azote. Les liens covalents dans un réseau céramique sont très forts et ont très peu de liberté de mouvement. Le matériau est donc cassant, avec une faible contrainte à la rupture en comparaison avec les métaux et peu résistant aux chocs mécaniques et thermiques. Son module d'Young est cependant élevé, sa densité basse et sa résistance thermique et à l'oxydation excellente. L'ajout de fibres permet de remédier au caractère très cassant des céramiques.

### 1.3.3. Matrices polymères

Les propriétés des polymères déterminent les domaines d'application dans lesquels ils peuvent être utilisés. Ils ont l'avantage d'être peu onéreux, facilement mis en forme, présentent une bonne résistance chimique et sont peu denses. D'un autre côté, leurs contraintes à la rupture et leurs modules d'Young sont faibles, la gamme de température pour leur utilisation reste étroite en comparaison avec les métaux et les céramiques. Les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères sont les trois grandes variétés de matrices organiques.

#### ✓ Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou branchés qui présentent de fortes liaisons intramoléculaires mais des liaisons entre chaînes faibles. Ils peuvent être remis en forme par élévation de la température et ont une structure amorphe ou semi-cristalline.

Les thermoplastiques les plus utilisés sont le polyéthylène, le polystyrène, les nylons, le polycarbamate, les polyamides, les polyéthers... Parmi ceux-ci, les polyamides présentent une bonne tenue au choc, une résistance à la fatigue et aux hydrocarbures. Les polytéréphtalates éthyléniques et butyléniques sont très utilisés car ils sont rigides et ont une bonne ténacité. Le polypropylène est peu onéreux et assez stable en température, mais est combustible. Les thermoplastiques thermostables comme le polyamide-imide et le polyéther-imide conservent de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 200°C.

Un renforcement à l'aide de fibres courtes leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle.



✓ Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères réticulés par des liaisons covalentes ce qui leur confère une meilleure tenue en température que les thermoplastiques. Ils ne fluent pas au chauffage. Une fois réticulés, ils ne peuvent donc pas être remis en forme.

Les thermodurcissables les plus fréquents sont les résines époxy, les polyesters, les silicones, les polyimides...

✓ Les élastomères

Les élastomères sont des réseaux polymères réticulés présentant des propriétés viscoélastiques. Le caoutchouc naturel, le polyisoprène synthétique, le polybutadiène, les caoutchoucs siliconés sont des exemples d'élastomères. Le caoutchouc, naturel ou de synthèse, est un élastomère habituellement réticulé par vulcanisation.

Ils ont généralement un module d'Young faible (de l'ordre du MPa) à température ambiante, au-dessus de leur température de transition vitreuse. Les élastomères sont donc amorphes et déformables. Ils sont utilisés pour la fabrication des joints, des adhésifs et d'objets flexibles.

Le choix de la matrice dépend évidemment de l'application visée, les thermoplastiques et les thermodurcissables présentant chacun des avantages et des inconvénients (**Tableau 2**).

Matrices	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Etat de base	solide prêt à l'emploi	liquide visqueux à polymériser
Stockage	illimité	réduit
Mouillabilité renforts	difficile	aisée
Moulage	chauffage + refroidissement	chauffage continu
Cycle	court	long
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite	bonne
Chutes et déchets	recyclables	perdus ou recyclés en charges
Conditions de travail	propreté	émanation pour "méthode humide"

**Tableau 2-** Comparaison des caractéristiques des thermoplastiques et des thermodurcissables (tableau extrait de C.A.R.M.A.<sup>11</sup>)

#### 1.4. Importance de l'adhésion entre les renforts/les charges et la matrice polymère

L'efficacité du transfert de charge entre la matrice et les renforts ou les charges dépend fortement de la force de l'adhésion à l'interface.<sup>6,12,13</sup> Même si le renfort présente d'excellentes propriétés mécaniques, le renforcement effectif peut être médiocre si l'adhésion entre sa surface et le polymère est faible. Or, les charges et fibres inorganiques

sont le plus souvent incompatibles avec les résines polymères. Un traitement chimique préalable de la surface des renforts ou des charges est alors nécessaire.

Renforts: Les fibres subissent un ensimage avant d'être insérées dans la matrice polymère. L'ensimage consiste à immerger les fibres dans une dispersion aqueuse comportant un agent collant, un agent pontant (ou de couplage) et des agents antistatiques, dont le rôle est :

- d'augmenter la compatibilité de l'interface fibre/matrice
- d'assurer la cohésion interfilamentaire (raideur du fil) pour qu'il soit manipulable
- de protéger les fibres contre l'abrasion générée par la mise en œuvre
- d'éliminer les charges électrostatiques dues aux frottements
- d'améliorer le mouillage des fibres au cours de l'imprégnation.

L'ensimage est spécifique pour une résine et un procédé donnés.

Charges: Les propriétés mécaniques et thermiques des élastomères courants peuvent être améliorées par l'ajout d'une grande quantité de charges inorganiques. Selon la nature et la quantité de particules introduites, il est possible d'augmenter le module, la dureté et la résistance à la rupture ainsi que de modifier les propriétés rhéologiques des composites formés.<sup>14-16</sup> Les propriétés mécaniques de ces composites dépendent de plusieurs facteurs de la charge tels que sa nature chimique,<sup>17-21</sup> sa taille,<sup>15,22-26</sup> son rapport de forme,<sup>12,27</sup> sa quantité, la qualité de son état de dispersion et la nature de son adhésion avec la matrice.<sup>28-31</sup>

Les propriétés aux grandes déformations sont fortement impactées par l'état de dispersion et la taille des particules, les agrégats micrométriques étant des défauts qui peuvent affaiblir les matériaux.<sup>32</sup> De manière générale, pour un même taux de charge, plus les particules seront petites, meilleur sera le renforcement.<sup>15,24,25,28</sup> Fonctionnaliser les particules afin d'augmenter leur compatibilité avec la matrice permet d'améliorer à la fois l'état de dispersion et la force de l'adhésion.<sup>13,33-36</sup> Ainsi, greffer des chaînes polymères sur leur surface permet de limiter l'agrégation des charges par stabilisation stérique. Une autre méthode largement utilisée est l'ajout d'un agent de couplage qui interagit d'une part avec la surface minérale et d'autre part avec le polymère, et peut même permettre de les lier de manière covalente. Ces différentes techniques seront illustrées avec les charges de silice dans la deuxième partie de ce chapitre.

## 1.5. Problème de recyclage des matériaux composites à matrice polymère

L'hétérogénéité, nature même des matériaux composites, en fait leur intérêt majeur mais les rend également difficiles à recycler. Les efforts de recyclage se sont principalement concentrés sur les composites à matrice thermodurcissable. Ces composites représentent en effet plus de 95 % des composites utilisés dans l'industrie. Les composites dits "thermoplastiques" commencent à se développer car ils présentent un avantage non

négligeable : chauffée, la matrice peut être fondue et de nouveau mise en forme. Ceci permet aux matériaux d'être réparés ou d'avoir une seconde vie, ce qui est impossible pour les thermodurcissables. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de séparer la matrice des fibres ou des charges, le problème est plus ou moins identique pour les deux types de matrice.

Les composites étant de plus en plus utilisés, par exemple dans l'aéronautique ou l'automobile, leur recyclage est devenu un problème majeur. Ainsi, les nouveaux avions contiennent plus de 50 % en masse de matériaux composites résine époxy-fibres de carbone et d'ici à 2025, 7200 avions de la première génération devront être démantelés chez Airbus. De plus, les politiques environnementales sont de plus en plus sévères en matière de recyclage. Ainsi, la réglementation française stipule que tous les véhicules automobiles mis sur le marché depuis 2005 doivent atteindre un taux de recyclage de 85 % et un taux de valorisation de 95 % pour obtenir l'homologation.

Actuellement, les composites sont traités de plusieurs façons selon leurs constituants. Le broyage des pièces composites en fin de vie permet de récupérer la matière sous forme de poudre. Dans certains cas, cette matière peut être réinjectée pour faire des pièces techniques, par exemple dans le domaine de la plasturgie. Mais dans le cas général, ces poudres sont utilisées pour faire du volume à bas coût dans les bétons par exemple, en remplacement du sable ou du talc notamment. L'incinération est une autre technique en plein développement. Il ne s'agit pas de recyclage à proprement parler, mais de valorisation, puisqu'en brûlant les matériaux broyés, l'énergie calorifique de la matrice issue du pétrole est récupérée. Les cimenteries, dont les fours chauffent à 2 000 °C, en sont de grands consommateurs. Néanmoins, la gamme de composites valorisables est restreinte par des exigences sur la granulométrie et la composition chimique. Au final, 90 % des matériaux composites envoyés en décharge en 2010 n'ont pas été recyclés et ont été enfouis. Ce constat désastreux explique les efforts déployés actuellement pour parvenir au recyclage le plus complet possible des composites.

De nouvelles techniques cherchent à isoler les fibres des composites en détruisant la matrice.<sup>37,38</sup> Elles s'appliquent principalement à des composites de fibres longues et à haute valeur ajoutée, comme les fibres de carbone, imprégnées d'une résine thermodurcissable (polyester, polyvinyle, polystyrène), ou thermoplastique (polyétheréthercétone ou PEEK, polyamide). La démarche de recyclage consiste à dissoudre la résine pour en extraire les fibres et les réutiliser ultérieurement. Deux technologies sont privilégiées. La thermolyse consiste à carboniser la résine mais présente un bilan carbone peu satisfaisant. La solvolysse est une hydrolyse de la matrice réalisée à haute pression (200 bars) et chauffée à haute température (400 °C). Airbus et Véolia travaillent conjointement au développement de cette technique à l'échelle industrielle.

## **2. La silice : une charge largement utilisée dans les matrices polymères**

Parmi la longue liste de charges actuellement disponibles pour renforcer les matériaux polymères, nous avons décidé de nous intéresser plus particulièrement à la silice.

La croûte terrestre est composée à plus de 60 % de silice,<sup>39</sup> présente dans la nature dans un état libre de formule chimique SiO<sub>2</sub> ou dans un état combiné sous forme de silicates. La silice existe sous de nombreuses formes cristallines, parmi lesquelles le quartz, et amorphes comme dans le verre. C'est un matériau complexe qui peut être produit synthétiquement, d'où l'existence de nombreuses silices commerciales (verres de quartz, cristaux, silices pyrogéniques, gels de silice, aérogels...) aux caractéristiques variées (taille de pore, diamètre des particules, structure...). La silice présente l'avantage d'être relativement stable thermiquement et inerte à de nombreuses substances chimiques. Elle est solubilisée en présence de base forte type ions hydroxyde ou d'ions fluorure C'est également un matériau possédant une bonne tenue mécanique et qui est peu cher. Les domaines d'applications de la silice sont donc nombreux et variés incluant notamment la microélectronique, l'industrie alimentaire, les pneumatiques, les revêtements anti-rayures, les dentifrices... Elle est également utilisée comme abrasif ou comme substrat en catalyse ou en chromatographie.

Les silices utilisées comme agent de renforcement des matrices polymères organiques sont des silices amorphes synthétiques. La suite de cette introduction bibliographique sur la silice sera axée sur ces dernières. Elle présentera notamment les différentes voies de synthèse existantes, la chimie de surface de la silice amorphe et les voies de fonctionnalisation des surfaces par des groupements organiques afin d'en contrôler les propriétés chimiques et/ou physiques. Enfin, nous étudierons le caoutchouc vulcanisé renforcé par de la silice afin d'illustrer les problématiques liées à l'élaboration d'un tel composite.

## 2.1. Les silices de synthèse

Les différentes silices amorphes de synthèse possèdent des structures et des propriétés diverses principalement imposées par la voie de fabrication choisie. La **Figure 4** est un diagramme adapté d'Iler<sup>40</sup> présentant le type de silice obtenue selon le procédé de synthèse utilisé. Plusieurs types de silices colloïdales sont disponibles dans le commerce, sous forme notamment de dispersions stables ou de poudres. Ces dernières peuvent être des xérogels, des aérogels, des précipités ou des coacervats séchés.

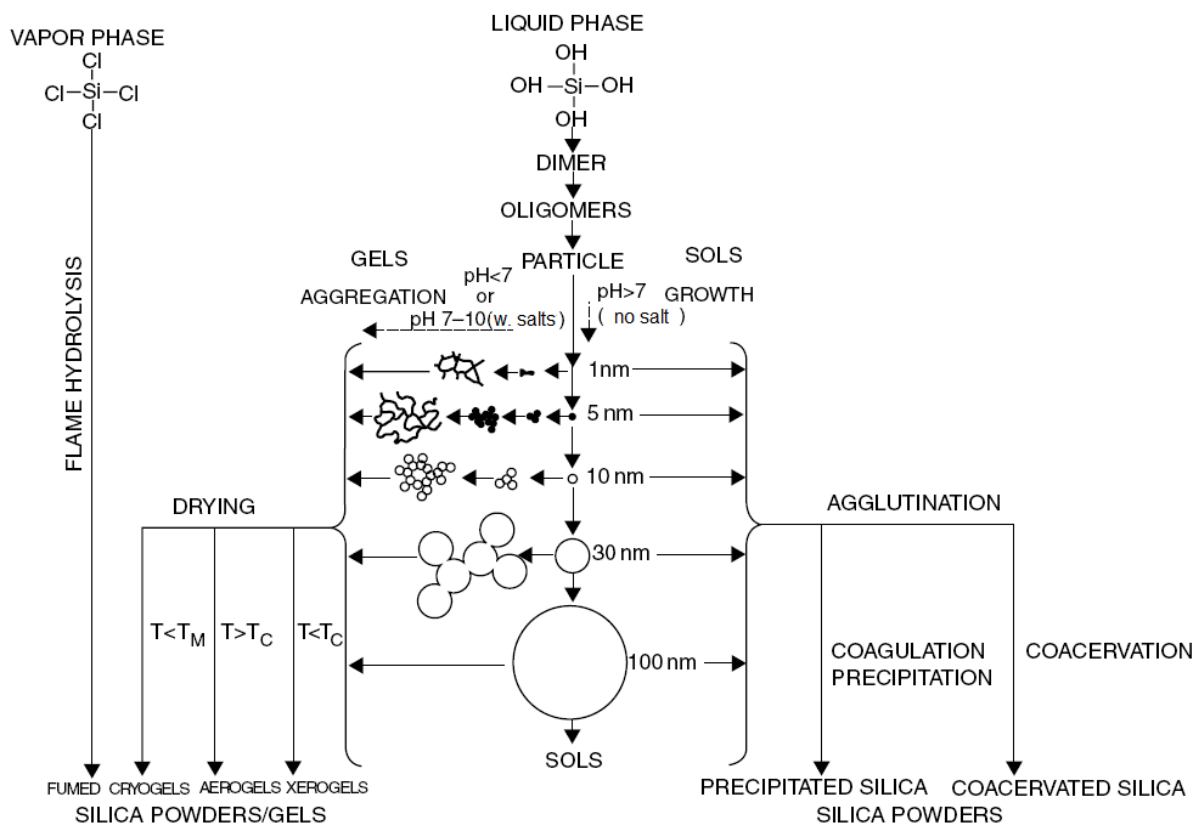


Figure 4 – Préparation de silices de synthèse (extrait de Bergna<sup>41</sup>, adapté de Iler)

### 2.1.1. Silices pyrogénées

Ces silices très pures sont produites à partir de tétrachlorure de silicium à très haute température dans une flamme ou par vaporisation de quartz à 3000°C dans un arc électrique. Les gouttes microscopiques de silice amorphe formées fusionnent en formant des chaînes puis des agrégats tridimensionnels, et finalement des poudres de très faible densité et de grande surface spécifique. Les particules élémentaires ont une taille comprise entre 5 et 50 nm. La structure tridimensionnelle particulière de ces silices leur confère des bonnes propriétés d'agent épaississant et de charge de renforcement.

### 2.1.2. Fumée de silice

Sous-produit de la métallurgie et de la fabrication de silicium, elle est utilisée sans étape de purification supplémentaire, dans la formulation de divers bétons, comme additif dans des dispositifs de filtration ou encore dans les semelles de chaussures.

### 2.1.3. Silices obtenues par voie liquide (procédé sol-gel ou chimie douce)

Les propriétés des silices obtenues par voie liquide dépendent des conditions d'hydrolyse et de condensation du précurseur de silice (silicates de sodium,

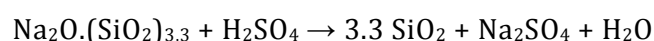
tétraéthoxysilane (TEOS)...) ainsi que de la technique de séchage (**Figure 4**). Selon la force ionique et le pH, la polymérisation du précurseur neutre  $\text{Si}(\text{OH})_4$  conduit à la formation d'un sol (une dispersion colloïdale stable), d'un gel ou d'un précipité.

La gélification et la floculation sont deux phénomènes bien distincts, bien qu'elles fassent intervenir toutes les deux des particules colloïdales ou des polymères qui se lient pour former des réseaux tridimensionnels. Iler a identifié quatre types d'agrégation possibles pour des particules colloïdales.

- *Gélification* : les particules sont liées entre elles sous forme de chaînes branchées qui occupent la totalité du volume du sol sans gradient de concentration. Le volume entier se rigidifie et forme un réseau cohérent de particules qui retient le liquide par capillarité.
- *Coagulation* : les particules se regroupent en paquets denses et précipitent. Les agrégats sont compacts et un dépôt de silice post-coagulation au niveau des joints de grains peut venir consolider l'assemblage.
- *Floculation* : la floculation peut avoir lieu naturellement ou peut être accélérée par l'ajout d'un floculant comme par exemple un polymère. Les particules s'agrègent sous forme de *flocs* très poreux et peu denses.
- *Coacervat* : il s'agit d'une phase liquide concentrée en particules colloïdales suspendues dont la cohérence par rapport au liquide environnant est assurée par les forces hydrophobes du contenu.

#### ✓ Silice de précipitation

La silice de précipitation est obtenue par acidification d'une solution de silicate de sodium par un acide minéral type acide sulfurique suivant la réaction suivante :



La vitesse d'agitation, la vitesse d'addition des réactifs, la température, la concentration et le pH ont un impact sur les propriétés de la silice obtenue. L'utilisation de ces silices est très répandue notamment comme agent de renforcement du caoutchouc, agent abrasif dans les dentifrices ou agent anticoagulant dans l'industrie alimentaire.

#### ✓ Dispersion de particules de silice colloïdales

De nombreuses études utilisent des particules sphériques de silice entre autres comme support de nanocatalyseur<sup>42-44</sup> (cf. chapitre 6) ou comme charge modèle pour comprendre le renforcement des polymères (cf. chapitre 3).<sup>45,46</sup> L'une des voies de synthèse les plus courantes consiste à réaliser l'hydrolyse suivie de la condensation d'un alcoxysilane du type tétraéthylorthosilicate (TEOS).<sup>47</sup> La synthèse et les propriétés physico-chimiques de ces particules de silice seront présentées en détails dans le chapitre 2.

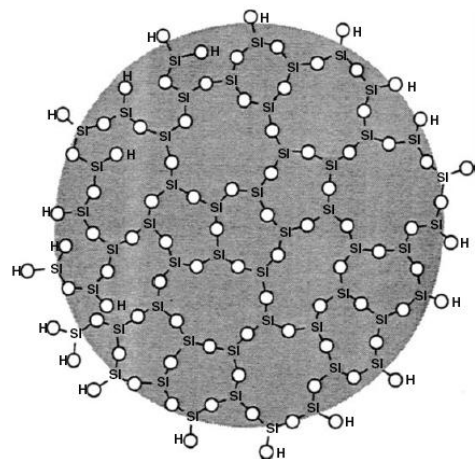
## 2.2. Chimie de la silice

La silice et les silicates sont composés de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  liés entre eux par les sommets, les atomes d'oxygène, l'atome de silicium occupant le centre du tétraèdre. Les similarités de composition entre la silice cristalline et la silice amorphe permettent de mieux comprendre la structure de cette dernière. Dans la silice amorphe, les tétraèdres sont assemblés de manière aléatoire conduisant à la formation d'une structure non périodique et moins dense.<sup>41</sup>

Les propriétés d'une silice amorphe (adsorption, adhésion, propriétés catalytiques...) sont déterminées en grande partie par sa surface spécifique et le type de groupes fonctionnels présents à sa surface. La physico-chimie de cette surface a donc été étudiée en détails.<sup>40,41,48</sup> Des expériences de thermogravimétrie et de spectroscopie infrarouge combinées à des techniques d'échange avec de l'eau lourde ont permis d'en apprendre plus sur la nature des groupes fonctionnels présents en surface.

### 2.2.1. Groupes chimiques présents en surface

La présence de groupes silanol ( $\text{Si-OH}$ ) à la surface de la silice, comme schématisé en **Figure 5**, a été évoquée pour la première fois par Hofman en 1934.<sup>49</sup> Les études expérimentales qui ont suivi ont confirmé ce postulat et ont montré que la surface de la silice comporte non seulement plusieurs sortes de groupes silanol mais aussi des ponts siloxane et de l'eau adsorbée. En milieu aqueux, les atomes de silicium localisés en surface cherchent à garder une configuration tétraédrique et complètent leurs lacunes par des groupes hydroxyle, qui forment ainsi des fonctions silanol. A la surface de la silice, on peut donc observer les groupes chimiques suivants (**Figure 6**) :



**Figure 5** – Vision simplifiée de la structure d'une particule de silice (extrait de Bergna<sup>41</sup>)

- silanols libres, aussi nommés silanols isolés
- silanols géminaux
- silanetriols : peu nombreux mais observés<sup>50</sup>
- silanols vicinaux interagissant par liaison hydrogène
- ponts siloxane
- molécules d'eau adsorbées interagissant par liaison hydrogène avec les silanols.

Ces différents groupes sont formés au cours de la synthèse de la silice, soit lors de l'hydrolyse/condensation de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , soit après des traitements hydrothermaux ultérieurs conduisant à la réhydroxylation/déshydroxylation de la silice. Les différents types de silanols peuvent être identifiés en RMN du solide  $^{29}\text{Si}$  et en spectroscopie infrarouge car ils

présentent des signatures spécifiques. En RMN, la terminologie  $Q^n$  est utilisée pour qualifier la nature d'un groupe silanol,  $n$  correspondant au nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome de silicium considéré. La spectroscopie infrarouge, technique plus accessible, est très largement utilisée pour caractériser la silice notamment dans la gamme  $3750\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H des silanols.

Les silanols isolés ( $Q^3$ ) sont des silanols séparés des autres groupes silanols d'une distance suffisante pour qu'aucune liaison hydrogène ne s'établisse. Ils présentent une bande fine à  $\nu = 3747\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge. Les silanols vicinaux, également  $Q^3$  en RMN, interagissent par liaisons hydrogène. Leur fréquence d'élongation O-H est par conséquent diminuée, dépendant de la force de la liaison hydrogène et donc de la distance entre les groupes silanol. Avec une seule liaison hydrogène, la vibration d'élongation apparaît vers  $3720\text{ cm}^{-1}$  mais vers  $3660\text{ cm}^{-1}$  quand deux liaisons hydrogène sont établies pour un même silanol. Le domaine du proche infrarouge permet de différencier les silanols isolés et vicinaux ( $\approx 7330\text{ cm}^{-1}$  et  $\approx 7250\text{ cm}^{-1}$  respectivement).<sup>51</sup> Les silanols géminaux sont des sites  $Q^2$  possédant deux groupes hydroxyle sur un même atome de silicium. Les ponts siloxane  $Q^4$  sont observables à des nombres d'ondes inférieurs à  $1200\text{ cm}^{-1}$  (vibrations de déformation et d'élongation de Si-O).<sup>52</sup>

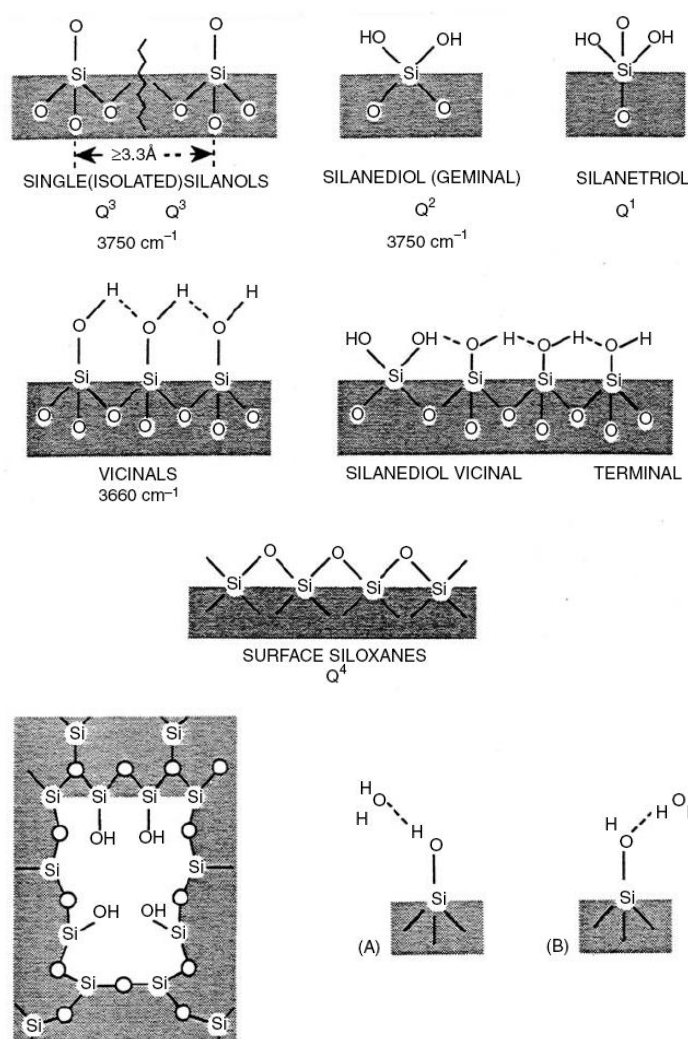


Figure 6 – Diversité des groupes fonctionnels présents à la surface de la silice et silanols internes (images extraites de Bergna<sup>41</sup>)



Des groupes silanols sont aussi présents à l'intérieur de la silice, les *silanols internes*. Le taux de silanols internes dans une silice colloïdale dépend des conditions de synthèse. Ces groupes fonctionnels ne sont pas accessibles par les techniques de détection basées sur un échange avec de l'eau lourde mais doivent être pris en compte en analyse thermogravimétrique par exemple.

Selon les conditions de température et d'humidité, les silanols de surface et internes peuvent se condenser, réversiblement ou non, en ponts siloxane.<sup>48,53</sup> La condensation des silanols internes commence à 600-800°C, tandis que les silanols de surface, plus accessibles, se condensent à partir de 200°C. En dessous de 500°C, la majorité des ponts siloxane formés sont tendus et ne se stabilisent qu'à des températures plus élevées ( $\approx 800^\circ\text{C}$ ). Ils sont très réactifs et se réhydratent facilement en présence d'eau,<sup>54-57</sup> tandis que les ponts siloxane stables se réhydratent plus lentement.<sup>48</sup>

Les silanols de surface permettent une forte adsorption de molécules d'eau à la surface de la silice par liaisons hydrogène. Selon Zhuravlev, deux types d'eau peuvent être distingués : l'eau physisorbée, en multicouches à la surface et faiblement liée, et l'eau chimisorbée, plus fortement liée en monocouche à la surface et en interaction directe avec les silanols.<sup>48,58</sup>

### 2.2.2. Quantification des silanols

Les silanols de surface étant les fonctions réactives de la silice, il est important de pouvoir les quantifier. Il existe trois grandes catégories de techniques : méthodes de caractérisation chimiques, physiques, et calculs théoriques. Chaque technique présentant des difficultés et des limitations, il est essentiel de garder un œil critique sur les résultats obtenus.

Les méthodes chimiques consistent à faire réagir les silanols de surface accessibles avec d'autres espèces chimiques puis à doser la quantité fixée en surface. Cependant, le taux de greffage mesuré peut être faussé par l'encombrement stérique de l'espèce chimique choisie. Les réactifs couramment utilisés sont le trichlorure de bore, le tétrachlorure de titane,  $\text{LiAlH}_4$  ou des organosilanes. Le titrage acido-basique direct des silanols a aussi été effectué : Sears a ainsi déterminé une relation directe entre la quantité de soude consommée pour faire passer une suspension de silice de pH 4 à pH 9 et la surface spécifique des particules colloïdales.<sup>59</sup>

Le taux de groupes hydroxyle (internes et de surface) ainsi que la déshydratation, la déshydroxylation et la réhydroxylation de la silice amorphe ont été largement étudiés par Zhuravlev.<sup>48</sup> En 1957, Zhdanov et Kiselev avaient suggéré que le nombre de groupes OH d'une silice amorphe déshydratée mais complètement hydroxylée était une constante physicochimique indépendante de l'origine et des caractéristiques structurales de la silice. Zhuravlev a établi cette constante à 4.6 OH par nanomètre carré de surface en étudiant 231 échantillons de silice de natures et de structures différentes (**Figure 7**), par échange deutéré avec de l'eau lourde qui, dans certaines conditions, permet de distinguer les silanols de surface des silanols internes. On notera que les groupes OH de surface contenus dans les ultramicropores ne sont pas accessibles par cette méthode. La constante de

Zhuravlev est en accord avec celle déterminée de façon théorique à partir de la concentration en ions silicium de surface de la  $\beta$ -cristobalite cristalline, dont la densité et l'indice de réfraction sont proches de la silice amorphe.<sup>60</sup> Dans le cas des silices amorphes, le taux de silanols de surface peut être estimé à partir de la surface spécifique mesurée par porosimétrie à l'azote ou à l'argon,<sup>61</sup> en faisant les hypothèses d'une distribution homogène des hydroxyles en surface et d'une distance moyenne de 5 Å entre deux fonctions silanols.<sup>62,63</sup> Il est cependant largement admis que la structure de la surface d'une silice obtenue sans étape de réhydratation dépend fortement de la technique de synthèse. Ainsi les silices pyrogénées présentent 2 à 4 silanols par nm<sup>2</sup> de surface contre 7 à 8 pour des silices de précipitation.<sup>53,61</sup> Les gels de silice se situent plus autour de 3 à 5 OH/nm<sup>2</sup>. Ces valeurs ne sont qu'indicatives et dépendent bien entendu des traitements thermiques et du taux d'humidité.

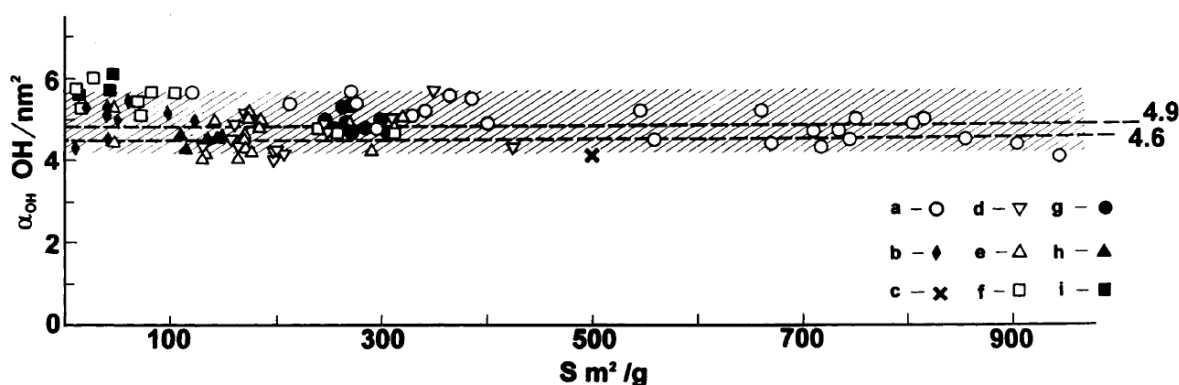


Figure 7 - Dispersion des résultats de densité des silanols de surface déterminés par Zhuravlev sur 231 échantillons de silice amorphe<sup>48</sup>

Les méthodes physiques les plus utilisées pour quantifier les silanols sont la spectroscopie infrarouge dans la zone du proche infrarouge,<sup>64,65</sup> la spectroscopie Raman,<sup>66</sup> l'analyse thermogravimétrique et la RMN du <sup>29</sup>Si,<sup>61</sup> comme exposé au paragraphe précédent.

### 2.2.3. Réactivité de la surface de la silice

La réactivité de la surface de la silice dépend avant tout de la nature des groupes fonctionnels et de leur accessibilité. Les silanols isolés et géminaux sont plus réactifs que les silanols vicinaux participant à des liaisons hydrogène.<sup>65</sup> Les ponts siloxane sont inertes vis-à-vis de la plupart des réactifs, mais des traitements radiatifs peuvent induire la rupture du lien siloxane en créant des radicaux libres très réactifs.<sup>61</sup>

Le point isoélectrique de la silice étant situé dans la gamme de pH 1-4,<sup>40</sup> elle est généralement chargée négativement en solution aqueuse (**Figure 8**). Le pKa des silanols varie avec le nombre de fonctions hydroxyles présents sur l'atome de silicium.<sup>67</sup> Les silanols libres ou géminaux (Q<sup>3</sup>, un seul hydroxyle) ont un pKa entre 2 et 4.5 alors que les silanols vicinaux Q<sup>2</sup> ont un pKa plus élevé vers 8.5. Le pKa de la première déprotonation de Si(OH)<sub>4</sub> est de 9.8 (Q<sup>0</sup>).<sup>40</sup> Dans le cas de la silice pyrogénée, une étude a montré que 81% des silanols de surface sont vicinaux Q<sup>2</sup> contre 19% pour le type Q<sup>3</sup>.<sup>68</sup> Ainsi, en jouant sur le pH

d'une dispersion de silice, il est possible de modifier la concentration des charges en surface et donc son acidité.

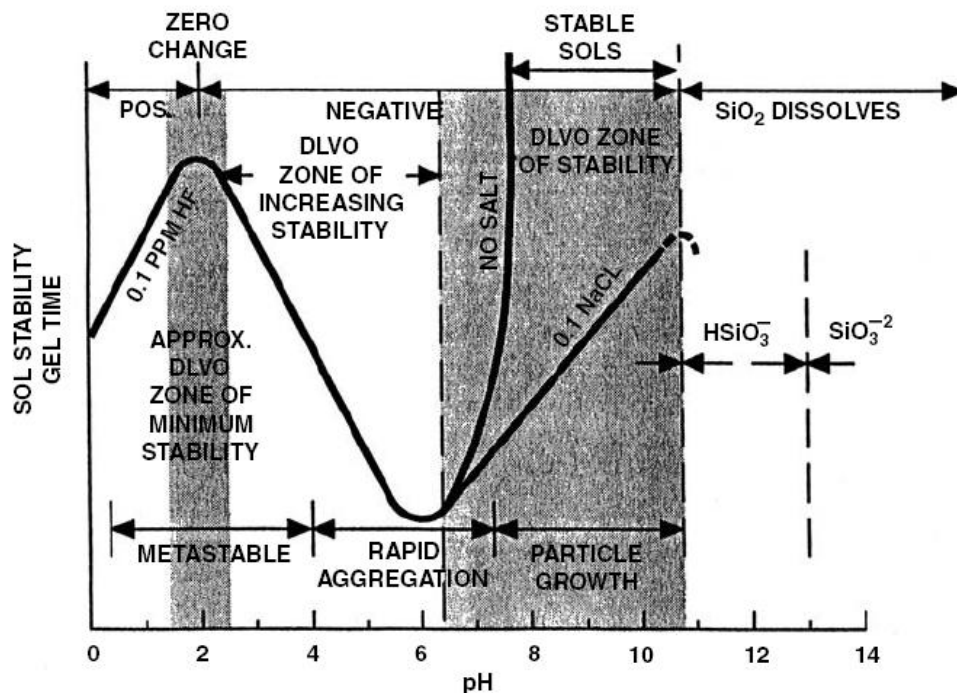


Figure 8 - Effet du pH sur le système eau/silice colloïdale (extrait de Iler<sup>40</sup>)

### 2.3. Interactions à l'interface silice/polymère

La force de l'adhésion à l'interface silice/polymère dépend de l'affinité chimique entre le polymère et la surface de la silice, la présence des groupes silanol la rendant hydrophile. Une bonne interaction entre les deux est possible si des liaisons covalentes ou des liaisons plus faibles de type liaison hydrogène s'établissent entre la matrice polymère et les particules de silice. C'est notamment le cas des polymères contenant des fonctions polaires et/ou hydrophiles comme les dérivés N-alkylacrylamide,<sup>69,70</sup> l'hydroxypropyl méthylcellulose,<sup>71</sup> ou le polyéthylène glycol.<sup>72</sup> A titre d'exemple, l'adhésion entre le poly(N,N-diméthylacrylamide) (PDMA) et la silice est tellement bonne qu'il est possible de former des hydrogels réticulés uniquement par les nanoparticules de silice, et qui présentent d'excellentes propriétés mécaniques.<sup>73,74</sup> De plus, cette excellente adhésion permet de coller deux portions d'hydrogels de PDMA purs en appliquant des nanoparticules de silice sur une des deux surfaces à encoller.<sup>75</sup>

Néanmoins, dans la plupart des cas, les charges minérales ne sont pas compatibles avec les polymères. Cette faible affinité conduit à l'agrégation des charges et résulte en de mauvaises propriétés mécaniques du composite. Afin d'améliorer l'adhésion aux interfaces et favoriser la dispersion des charges au sein de la matrice polymère, des agents de modification de surface sont donc souvent requis. Divers termes sont employés pour les qualifier : agent de recouvrement, agent de couplage, greffon...

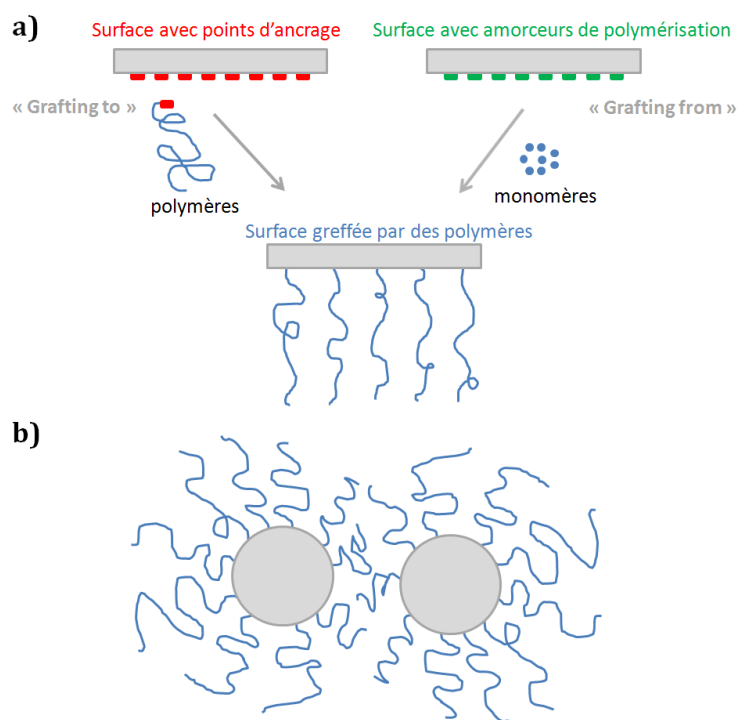
### 2.3.1. Modifier la polarité de surface

Certaines petites molécules peuvent présenter une interaction avec la surface de la silice et s'adsorber (ionique, liaison hydrogène...). Choisies correctement, elles permettent d'adapter la polarité de la surface à la matrice polymère. C'est le cas notamment des glycols, du glycérol, de la triéthanolamine, des amines secondaires, du diphényl guanidine (DPG) ou encore du Di-o-tolylguanidine (DOTG). Le groupement polaire de ces molécules interagit (liaison non covalente faible) ou réagit (liaison covalente forte) avec les fonctions de surface de la silice tandis que leur partie moins polaire est dirigée vers la matrice polymère avec laquelle elle interagit par des liaisons faibles de type van der Waals.

### 2.3.2. Stabilisation stérique

Il est possible d'améliorer la dispersion des charges dans une matrice polymère organique par *stabilisation stérique*. Cette technique consiste à contrer les interactions entre particules de silice en adsorbant ou en greffant à leur surface des macromolécules qui vont induire des forces de répulsion supplémentaires entre les particules et limiter ainsi leur agrégation.

Par adsorption, on utilise des polymères amphiphiles, à blocs le plus souvent incompatibles.<sup>76,77</sup> Leur partie hydrophile s'adsorbe à la surface des particules de silice par interaction simultanée de plusieurs unités monomères avec les silanols. Bien qu'une interaction individuelle soit faible (énergie d'une liaison hydrogène de l'ordre de 5 à 50 kJ/mol), le nombre de points d'interaction rend l'adsorption du bloc irréversible. Le ou les blocs hydrophobes, compatibles avec la matrice polymère, s'étirent loin de la surface, éloignant ainsi les particules les unes des autres.



**Figure 9 - a)** Fonctionnalisation grafting-onto et grafting-from sur un substrat. **b)** Schéma de principe de la stabilisation stérique de colloïdes par des chaînes polymères greffées en surface.

Les chaînes polymères réactives représentent le cas idéal du précédent avec un contact minimum, mais fort (covalent), entre la surface et la chaîne polymère. Les homopolymères monofonctionnels peuvent alors être efficaces (voie *grafting-onto*, **Figure 9a**). Si la densité de chaînes polymères à la surface est faible, les chaînes forment des pelotes, mais si elle devient importante, les pelotes se recouvrent, et par interaction de volume exclu, les chaînes s'étirent (**Figure 9b**), formant ainsi une barrière stérique à la floculation des particules.<sup>36,78,79</sup> Il est également possible de polymériser la chaîne directement depuis la surface, il s'agit de la polymérisation *grafting-from* (**Figure 9a**).<sup>80</sup>

Greffer des oligomères ou des polymères change de manière importante l'énergie de surface de la silice et la rend similaire à celle du polymère limitant ainsi l'agrégation des charges. Cette technique permet d'améliorer efficacement l'état de dispersion des charges en diminuant les interactions entre particules. Néanmoins cette approche est rarement utilisée lorsque la charge est rajoutée à des fins de renforcement car l'adhésion entre la surface et la matrice reste faible.

### 2.3.3. Liaison covalente charge/matrice

Enfin, une manière d'obtenir une dispersion stable et efficace des charges est de les lier par des liens covalents à la matrice. Dans ce cas, l'adhésion à l'interface est forte et les propriétés mécaniques à la rupture sont améliorées grâce à un meilleur transfert de contraintes entre la matrice polymère et les particules.<sup>6</sup> Le greffage d'organosilanes réactifs avec la matrice polymère considérée est très souvent utilisé pour attacher les charges, notamment dans les pneumatiques.<sup>58,81</sup>

## 2.4. Les organosilanes fonctionnels

Les organosilanes sont très couramment utilisés en tant qu'agent de couplage entre des charges inorganiques et une matrice organique. Ils ont été utilisés pour la première fois en 1940 dans des composites polyesters contenant des fibres de verre. En effet, en l'absence d'agent de couplage, la résistance à la rupture de ces matériaux diminue rapidement avec le temps, la mauvaise adhésion à la surface des fibres provoquant une délamination. Les organosilanes sont susceptibles de réagir à la fois avec des composés organiques et inorganiques : leur partie hydrolysable (silane) se greffe sur la surface inorganique tandis que la fonction organique réagit avec la matrice organique (**Figure 10**). L'ajout d'une faible quantité de ces molécules améliore durablement l'adhésion à l'interface et conduit ainsi à de meilleures propriétés aux grandes déformations. Ils sont maintenant utilisés dans de nombreuses applications comme les peintures, les encres, les revêtements, le renforcement et la réticulation de matériaux plastiques et caoutchoucs, les adhésifs et dans les traitements de surfaces.

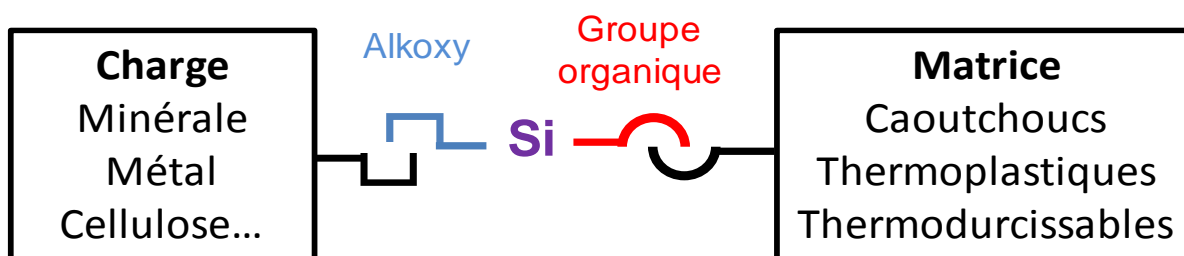


Figure 10 – Couplage entre un substrat et une matrice polymère par le biais d'un organosilane (adapté de Dow Corning<sup>82</sup>)

#### 2.4.1. Structure chimique des organosilanes

Les organosilanes sont des molécules contenant un atome de silicium lié à au moins un carbone et de formule chimique générique  $R_nSi(X)_{4-n}$  ( $n=1,2$  ou  $3$ ) où  $X$  est un groupement hydrolysable du type alkoxy, halogénure ou carboxylate et  $R$  un groupement non hydrolysable porteur éventuellement d'une fonction réactive utile. Nous nous limiterons dans cette étude aux alcoxysilanes de formule  $R_nSi(OR')_{4-n}$  (Figure 11). Le nombre de fonctions hydrolysables définit la fonctionnalité de l'organosilane.

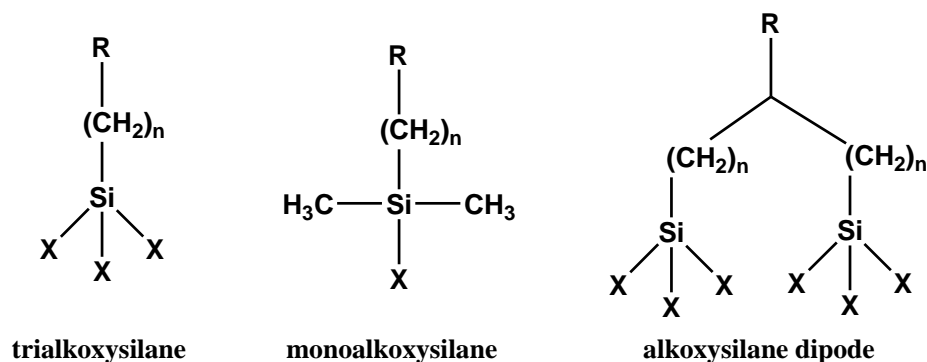


Figure 11 – Quelques alcoxysilanes ( $X = OR'$ )

#### 2.4.2. Hydrolyse et condensation des organosilanes

La réactivité des organosilanes a été très largement étudiée.<sup>83-89</sup> En présence d'eau, les groupes alkoxy sont hydrolysés en hydroxyles (fonctions silanol), qui permettent aux silanes de se condenser soit par homopolymérisation, soit sur une surface minérale de structure chimique proche de celle de la silice (silice, silicate, alumine, borate...). Les vitesses d'hydrolyse et de condensation sont très dépendantes des conditions opératoires. Dans des conditions optimales, l'hydrolyse est assez rapide (quelques minutes) alors que la condensation peut prendre jusqu'à plusieurs heures.<sup>85</sup>

L'hydrolyse est une réaction de substitution du type  $SN_2$  d'un groupement  $OR'$  par un groupement  $OH$  (Figure 12). La première étape est l'attaque du silane par une molécule d'eau conduisant à un état de transition avec un atome de silicium pentavalent. Cette étape peut être catalysée par un acide ou une base. Alors qu'elle est favorisée en milieu acide, elle entre en compétition avec la condensation en milieu basique, les pH optimaux des deux

réactions étant différents. Les conditions de greffage doivent donc être adaptées d'une part pour répondre au mieux au compromis hydrolyse/condensation, et d'autre part, pour ne pas altérer la fonction réactive éventuellement portée par le groupement R (**Figure 13**). Les effets inductifs, mésomères ou stériques des groupements R et R' facilitent ou limitent l'attaque nucléophile de la molécule d'eau. Ainsi, l'encombrement stérique de l'état de transition pentavalent ralentit l'hydrolyse : la molécule  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  s'hydrolyse plus lentement que  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ .<sup>90</sup>

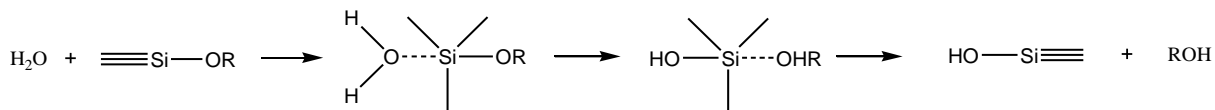


Figure 12 - Mécanisme de l'hydrolyse d'un alkoxy silane<sup>90</sup>

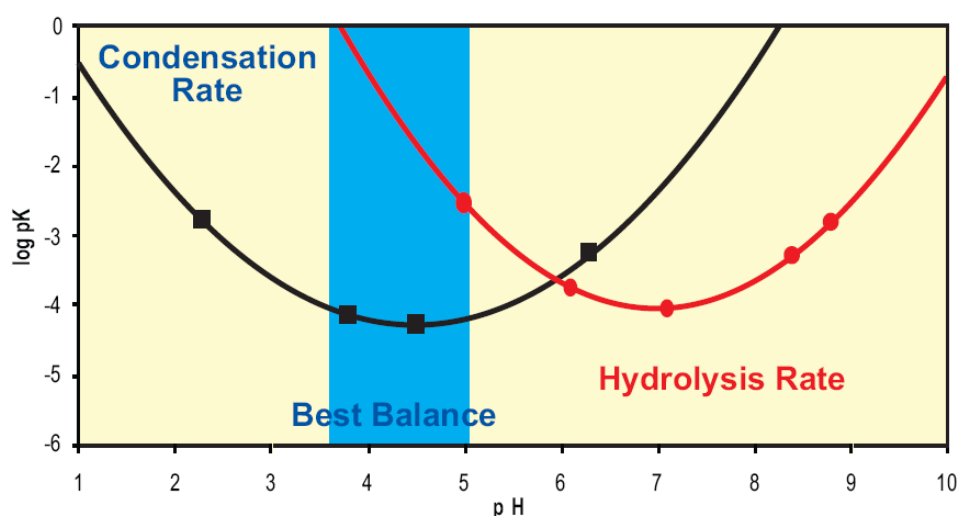


Figure 13 - Evolution de la vitesse de condensation et de la vitesse d'hydrolyse du  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (extrait de Dow Corning<sup>82</sup>)

La condensation des silanes obtenus par hydrolyse a lieu entre deux fonctions silanols ou entre un silanol et un alkoxy. Le mécanisme, similaire à celui de l'hydrolyse, s'accompagne de la libération d'une molécule d'eau dans le premier cas et d'un alcool dans le second.

#### 2.4.3. Mécanisme de greffage sur une surface de silice (ou apparentée)

Lorsque l'on cherche à fonctionnaliser une surface, un recouvrement optimal par les agents de couplage est le plus souvent souhaité. Dans la plupart des cas, le greffage de l'organosilane se fait *via* une interaction préalable avec un ou plusieurs groupes silanol de surface. Cependant quelques études ont montré qu'un greffage était également possible par ouverture de ponts siloxane.<sup>91,92</sup> Le mécanisme de l'hydrolyse suivie de la condensation d'un trialkoxysilane sur une surface est présenté en **Figure 14a**. Après hydrolyse, le silane peut se condenser sur un autre alkoxy silane ou s'adsorber par liaison hydrogène à la surface. La condensation en surface a alors réellement lieu lorsque l'eau formée est éliminée par traitement thermique entre 80°C et 150°C.<sup>58</sup> Ce traitement thermique permet

donc non seulement d'augmenter le degré de condensation entre silanes voisins mais aussi d'obtenir un recouvrement résultant de liaisons chimiques avec la surface et non plus d'une adsorption.

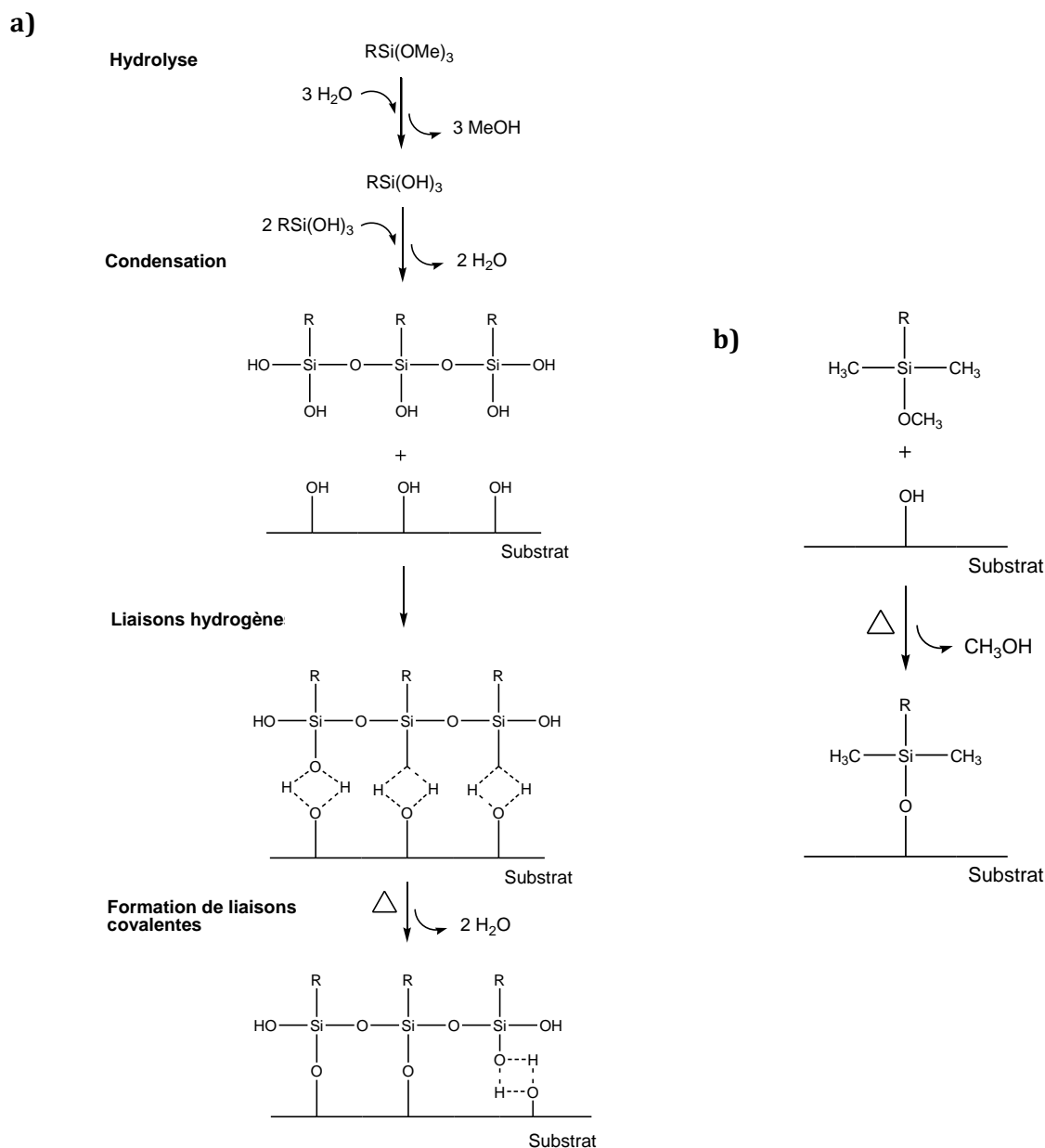


Figure 14 - Greffage **a)** en présence d'eau (adapté de Arkles<sup>83</sup>) et **b)** en absence d'eau.

L'eau nécessaire à l'hydrolyse peut venir soit du solvant quand la fonctionnalisation est réalisée en voie liquide, soit directement de la surface de la silice en cas de mélange à sec. En voie solvant, les organosilanes peuvent selon les conditions opératoires employées former des structures anarchiques en surface à cause de la compétition entre homopolymérisation et adsorption, on parle alors de *polymérisation verticale*.<sup>93-95</sup> Lors de la fonctionnalisation à sec, voie la plus courante dans l'industrie,<sup>58,96</sup> l'hydrolyse ne peut avoir lieu qu'à proximité de la surface, et on observe une *polymérisation horizontale* des silanes qui réticulent les uns aux autres en formant une monocouche de greffons.<sup>97-99</sup> Le taux d'hydratation de la silice et notamment la quantité d'eau fortement adsorbée en surface,



joue un rôle fondamental sur le mécanisme de greffage. En absence totale d'eau, l'organosilane peut se condenser directement sur les silanols de surface sans passer par une étape d'hydrolyse (**Figure 14b**).<sup>58</sup>

Dans la plupart des cas, un trialkoxysilane ne peut se lier à la silice que par deux fonctions silanol maximum. En effet, pour des raisons stériques et compte tenu de la densité des silanols de surface, la condensation avec un troisième silanol est fortement improbable.<sup>100-102</sup>

#### 2.4.4. Paramètres influençant le greffage

Le greffage est affecté par de nombreux paramètres tels que la concentration en organosilane, la température, le pH ou le taux d'eau adsorbée en surface de la silice (dans le cas d'un greffage en voie sèche).

Les solvants utilisés pour le greffage sont le plus souvent organiques, comme l'éthanol et le toluène, car ils permettent de contrôler de manière précise l'étape d'hydrolyse et d'éviter ainsi la polycondensation des silanes avant greffage. La nature du solvant est déterminante<sup>92</sup> : sa constante diélectrique et son encombrement stérique influencent la réaction d'hydrolyse-condensation en jouant sur la solubilité et la diffusion des espèces hydrolysées.

Augmenter la quantité de silane en solution permet d'augmenter le taux de greffage. Un large excès n'est cependant pas nécessaire : la concentration optimale correspond à l'encombrement stérique maximal de la surface qui peut être calculé en tenant compte de l'encombrement stérique du greffon et de la surface spécifique des particules.<sup>103</sup>

En voie sèche, la quantité d'eau adsorbée sur la surface de la silice est un paramètre primordial. En comparant une même silice à différents taux d'humidité, Hunsche et al. ont montré que l'efficacité de la réaction est largement réduite lorsqu'il y a peu d'eau en surface.<sup>104</sup> De même, les vitesses de réaction sont diminuées.<sup>105</sup> Néanmoins, lorsque le taux d'eau surfacique atteint 6% en masse, l'ajout d'eau n'influence plus la cinétique de réaction.

Comme nous l'avons vu précédemment, les acides et les bases facilitent le greffage, car ils catalysent les réactions d'hydrolyse et de condensation. D'autres catalyseurs nucléophiles (fluorures, amines) sont également connus pour accélérer la polymérisation des organosilanes.<sup>106,107</sup> Enfin, les réactions d'hydrolyse et de condensation sont favorisées à plus haute température. Ainsi, en mélangeur, une température élevée accélère la réaction et améliore le degré de silanisation.

#### 2.4.5. Détermination du taux de greffage

De nombreuses techniques permettent de quantifier le taux de greffage ainsi que d'identifier le mode d'ancrage des greffons sur la surface.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de remonter à la masse de silanes greffés en connaissant la température de dégradation de ces molécules. Il est également possible

de quantifier le greffage par analyse élémentaire en comparant les ratios Si/C avant et après greffage. Cette technique ne permet cependant pas de discriminer l'homopolymérisation du greffage.

Les techniques de caractérisation spectroscopiques, comme la RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$  et l'infrarouge, permettent à la fois de quantifier le greffage (en mesurant le taux de silanols ayant réagi par rapport aux silanols libres) et de déterminer la structure des espèces présentes à la surface.<sup>40,61</sup> Cependant, compte tenu de leurs limites de détection, ces deux techniques ne permettent une mesure quantitative que pour des taux de greffage relativement importants.

## 2.5. L'exemple du caoutchouc renforcé

Le caoutchouc naturel ou de synthèse peut être renforcé en ajoutant des particules finement divisées de noir de carbone ou de silice présentant des surfaces spécifiques élevées. Pour un caoutchouc, le terme *renforcement* peut avoir de nombreuses significations. Il peut s'agir d'augmenter son module ou d'améliorer sa résistance à la rupture, au gonflement ou à l'abrasion.

### 2.5.1. Silice vs noir de carbone

Le noir de carbone, obtenu par décomposition thermique de composés carbonés, est la charge historiquement utilisée pour renforcer les premiers caoutchoucs. Parmi les charges non noires, comprenant la silice, le carbonate de calcium et l'argile, la silice est celle qui présente les meilleures propriétés d'agent de renforcement. Les autres sont plutôt utilisées pour réduire le coût des matériaux finis. La silice amorphe, et surtout la silice de précipitation, sont des charges très largement utilisées pour renforcer des élastomères dans de nombreuses applications. La silice de précipitation et le noir de carbone présentent des morphologies similaires mais des activités de surface très différentes relatives à leurs groupes chimiques de surface. Ces deux charges réagissent donc très différemment avec les élastomères.

Sans traitement chimique préalable, la silice de précipitation est une charge très polaire. Elle présente donc une faible affinité avec le caoutchouc hydrophobe, ce qui conduit à de moins bonnes propriétés de renforcement que le noir de carbone, charge peu polaire (**Tableau 3**). Dans les caoutchoucs apolaires, le noir de carbone se disperse plus facilement et l'adhésion à l'interface charge/matrice est plus forte. En comparaison avec un noir de carbone présentant une surface spécifique similaire et à même taux de charge, la silice se disperse mal. Elle forme des agrégats fortement liés par liaisons hydrogène, l'adhésion interfaciale avec la matrice est donc très faible. Or, cette adhésion est très importante dans le cas d'applications dynamiques, comme la résistance à l'abrasion.

La silice présente cependant des avantages sur le noir de carbone. Elle permet par exemple d'atteindre une résistance au roulement plus faible, grâce à une valeur abaissée de  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ), et donc de faire une économie de carburant. De plus, l'accumulation de la

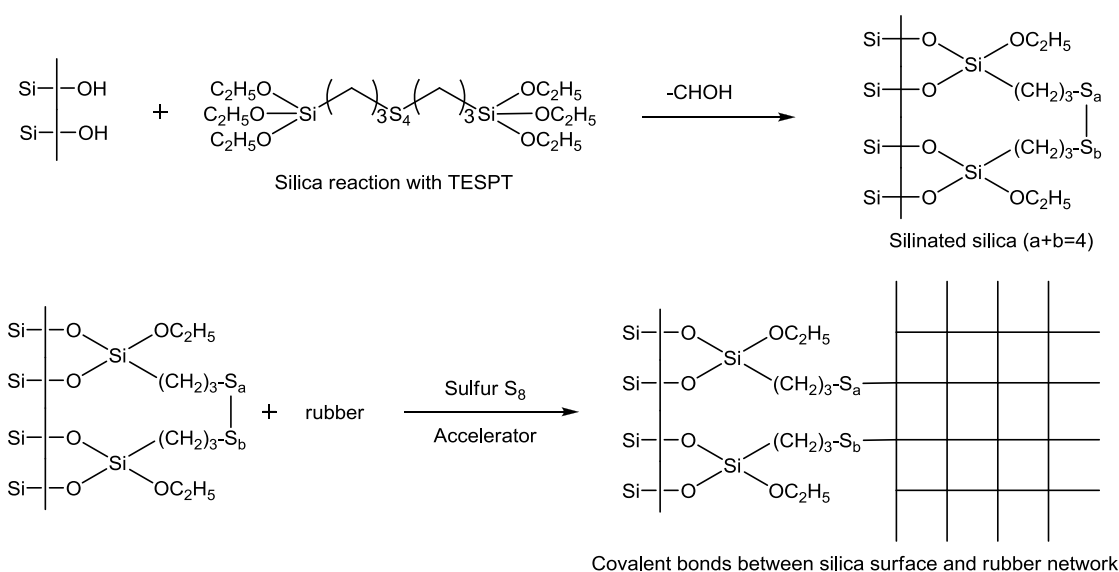
chaleur étant moins importante, la durée de vie des pneumatiques contenant de la silice est allongée. Enfin, la silice de précipitation a l'avantage d'être incolore une fois dispersée. Ces propriétés ont poussé l'industrie du pneumatique à trouver des solutions pour améliorer l'adhésion à l'interface silice/caoutchouc.

Physical property	Carbon black	Silica	Comment
Hardness	Lower	Higher	Higher level of filler aggregation in silica, comparable results can be obtained by using silane coupling agent
Tensile strength	Comparable		Using silane coupling agent it may increase
Elongation at break	Lower (superior)	Higher (inferior)	Lower level of polymer-to-filler bonding in silica-filled compound. Comparable results can be obtained by using silane coupling agent
Modulus at 300% elongation	Higher (superior)	Lower (inferior)	
Compression set	Lower (superior)	Higher (inferior)	
Tear strength	Lower (inferior)	Higher (superior)	Using silane coupling agent it may reduce
Cut growth resistance	Lower (inferior)	Higher (superior)	
Abrasion resistance	Lower (superior)	Higher (inferior)	
Loss modulus	Higher (inferior)	Lower (superior)	Comparable results can be obtained by using silane coupling agent or "zinc-free" cure system
tan δ	Higher (inferior)	Lower (superior)	Less deformation energy requires to disrupt the silica structure than the permanent structure of carbon black
Heat buildup	Higher (inferior)	Lower (superior)	
Solvent swelling	Lower (superior)	Higher (inferior)	Comparable results can be obtained by using silane coupling agent
Aging resistance	Lower (inferior)	Higher (superior)	Using silane coupling agent it further improves
Color of final product	Dark (inferior)	Transparent (superior)	Any desired color can be obtained using pigments and dyes

**Tableau 3** - Comparaison des propriétés physiques de deux composites de caoutchouc réticulé contenant un taux identique de charges (noir de carbone ou silice amorphe) (extrait de Sabu et al.<sup>108</sup>)

### 2.5.2. Avantages liés à l'ajout d'un agent de couplage

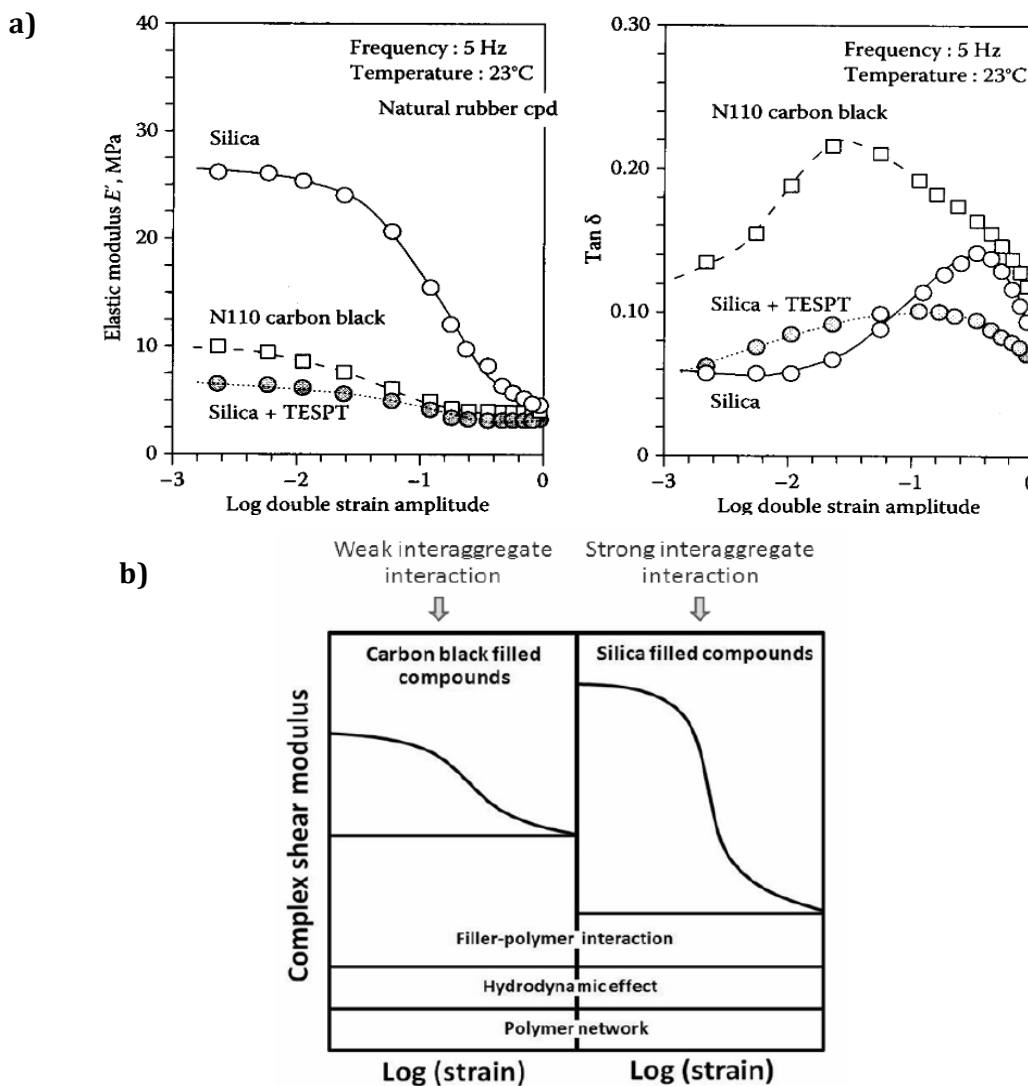
La silice seule n'atteint pas les performances souhaitées. En revanche, en présence d'un agent de couplage, les élastomères renforcés ont des propriétés très intéressantes. Les organosilanes les plus utilisés contiennent une fonction réactive soufrée (thiol, pont disulfure) ou vinylique.



**Figure 15** - Agent de couplage TESPT liant la silice au caoutchouc

Le TESPT (*bis*-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide) est probablement le plus connu des agents de couplage utilisés dans les caoutchoucs vulcanisés des bandes de roulement.<sup>109</sup> Son mode d'ancrage et sa structure chimique sont présentés en **Figure 15**.

En liant la silice à la matrice, l'agent de couplage réduit les interactions entre agrégats de silice et améliore son état de dispersion. Ceci est illustré par la diminution de *l'effet Payne*.<sup>110-114</sup> L'effet Payne fait référence à la dépendance des propriétés viscoélastiques d'un élastomère renforcé soumis à des déformations cycliques au-delà de la température de transition vitreuse. A fréquence fixe, le module de conservation diminue d'une valeur-palier à très faible déformation (0.01%) à une autre valeur-palier aux grandes déformations (de l'ordre de 20% mais dépendant fortement du système) (**Figure 16a**). Cet effet est généralement attribué à plusieurs phénomènes (**Figure 16b**) tels que le désenchevêtrement des chaînes, l'adsorption-désorption de chaînes à la surface de la charge et la rupture des liaisons faibles au sein du réseau de charges (interactions entre agrégats de silice par exemple).



**Figure 16 – a)** Evolution de  $E'$  et  $\tan \delta$  en fonction de l'amplitude de déformation pour un caoutchouc renforcé au noir de carbone, à la silice non fonctionnalisée et fonctionnalisée TESPT (extrait de Wolff<sup>115</sup>) et **b)** Schéma illustrant la diminution de module pour une déformation croissante (effet Payne) et la contribution relative de divers effets sur ce phénomène (extrait de Leblanc<sup>116</sup>).

La silice de précipitation a un fort impact sur le comportement statique et dynamique des élastomères. Un renforcement maximal est atteint pour un bon état de dispersion des charges et des interactions chimiques ou physiques fortes entre la matrice et les charges. L'amélioration des propriétés mécaniques des caoutchoucs dues à la présence des charges est attribuée à au moins quatre effets qui s'additionnent<sup>108</sup> :

- l'augmentation du taux de réticulation apparent du réseau polymère dans le cas où les interactions matrice/charges sont fortes
- un effet hydrodynamique induisant une augmentation de la viscosité du caoutchouc renforcé non vulcanisé et une augmentation du module du caoutchouc renforcé réticulé
- les interactions charges/matrice
- les interactions entre charges (théorie de la percolation).

La forte amélioration des interactions entre les charges et le caoutchouc due à l'utilisation d'un agent de couplage, conduit à une meilleure résistance au roulement, à l'abrasion et au gonflement en solvant. Le temps de cuisson des matériaux est réduit et la résistance à la compression améliorée. Cet exemple illustre bien l'impact de la force de l'adhésion charges/matrice sur les propriétés du produit fini. Afin d'obtenir un composite présentant des propriétés optimales pour l'application souhaitée, il sera donc important de bien choisir la charge, la matrice polymère, l'agent de couplage permettant d'améliorer leur compatibilité et le procédé de préparation.

### 3. Chimie réversible et vitrimères

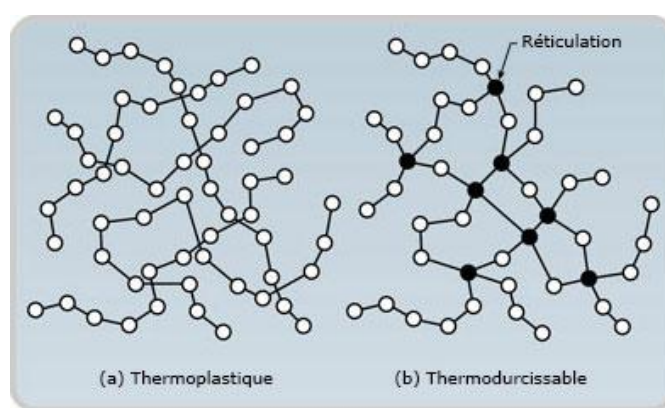
Cette dernière partie présente un matériau polymère hors du commun. Découverts en 2011 par Leibler *et coll.*,<sup>117</sup> les *vitrimères* sont des réseaux polymères réticulés par des liens échangeables. Ils présentent à la fois des propriétés propres aux thermodurcissables puisqu'ils sont insolubles en solvant inerte et présentent une stabilité dimensionnelle et des propriétés propres aux thermoplastiques car ils peuvent être remis en forme à chaud.

#### 3.1. Thermodurcissables et thermoplastiques

Les matières plastiques sont très présentes dans notre quotidien. Des emballages alimentaires à l'automobile en passant par les vêtements et le sport, elles sont partout. Parmi les matériaux polymères, deux grandes catégories se distinguent : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Leur différence réside dans la nature des liens qui s'établissent entre les chaînes polymères.

La plupart des plastiques de notre entourage sont des thermoplastiques car ils présentent l'avantage de pouvoir être remis en forme par simple chauffage et sont donc recyclables. Il s'agit de chaînes macromoléculaires de très grande masse molaire non liées les unes aux autres mais enchevêtrées (**Figure 17**). Sous sa forme solide, un

thermoplastique peut être amorphe ou semi-cristallin. Lorsque le matériau est chauffé au-delà de la transition vitreuse  $T_g$ , les chaînes peuvent bouger les unes par rapport aux autres et l'ensemble s'écoule. Au sein des zones amorphes, l'agitation thermique est suffisante pour rompre les liaisons faibles entre chaînes, mais il faut atteindre la fusion des zones cristallines, supérieure à la  $T_g$ , pour les semi-cristallins. Au delà de la  $T_g$ , et éventuellement de la  $T_f$  quand elle existe, ces matériaux peuvent donc être mis en œuvre facilement par extrusion, injection ou moulage. Le choix du procédé de mise en forme dépendra essentiellement de la viscosité du fondu : les polymères amorphes de forte masse molaire, donc visqueux, sont extrudés tandis que ceux de faibles masses peuvent être injectés. Cette dépendance du comportement en température est l'avantage premier de ces matériaux mais également leur inconvénient principal car ils ne peuvent être utilisés pour des applications à haute température. De plus, les chaînes n'étant pas liées entre elles, ces matériaux présentent une faible résistance aux solvants.



**Figure 17** - Structure schématique des thermoplastiques et des thermodurcissables

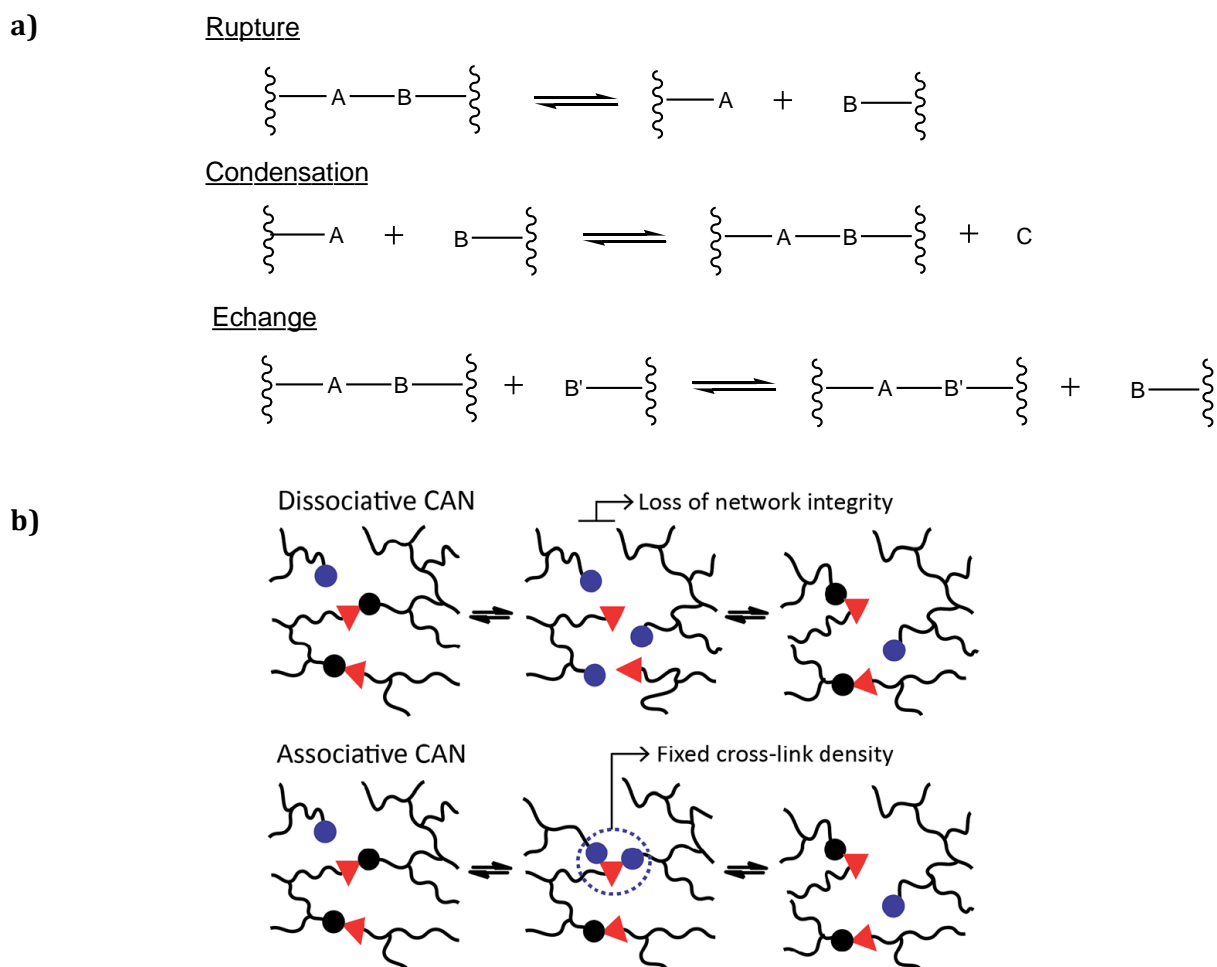
Les thermodurcissables sont des réseaux tridimensionnels résultant de la réticulation irréversible de chaînes polymères linéaires ou de la polymérisation d'un mélange de monomères dont la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2. Avant réticulation, ils se présentent souvent sous forme de résines semi-liquides qui réagissent à la chaleur ou par ajout d'un réactif déclenchant la polymérisation. Après réticulation, le matériau est un solide, le plus souvent rigide, infusible donc non transformable, ce qui empêche son recyclage. En revanche, grâce aux liens chimiques irréversibles entre les chaînes, il présente une résistance accrue aux solvants et autres produits chimiques ainsi qu'une bonne stabilité thermomécanique. Les matériaux thermodurcissables sont donc généralement plus résistants que les matériaux thermoplastiques.

Plus généralement, les deux familles diffèrent par leur mise en œuvre. Pâteux à température ambiante, les thermodurcissables sont faciles à manipuler, mais ils doivent être conservés au froid, quelques mois au maximum, pour prévenir toute réaction de réticulation. Solides, les thermoplastiques nécessitent un chauffage de 200°C à 400°C pour être mis en œuvre mais ils se conservent indéfiniment, et les pièces ayant servi à leur façonnage peuvent être nettoyées sans solvant ni composés organiques volatils. Ainsi, pour une application donnée, il sera préférable si possible de choisir un thermoplastique. En effet, la possibilité de reprendre ces matériaux par chauffage limite le taux de rebut et permet d'envisager leur recyclage, argument décisif pour le développement de produits à

faible impact environnemental potentiel. Cependant, les applications industrielles requérant des conditions plus contraignantes (hautes température, produits chimiques), ne peuvent faire appel qu'à des thermodurcissables.

### 3.2. Réseaux covalents adaptables (covalent adaptable networks, CANs) : un compromis permis par la chimie covalente réversible

Trouver un compromis pour allier les avantages des deux grands types de matériaux polymères est une problématique actuelle. Les thermodurcissables sont des réseaux présentant une forme permanente imposée par les points de réticulation entre chaînes. Ils s'utilisent très couramment sous forme de résines en tant que matériau structurant des revêtements et des pièces de composites. Ces matériaux, généralement non déformables, ne sont pas recyclables, ce qui limite leur utilisation malgré leurs avantages certains sur les thermoplastiques, notamment en terme de résistance et de coût. Rendre les thermodurcissables "recyclables" est donc un défi que bon nombre de chercheurs ont choisi de relever.



**Figure 18 - a) Rupture/condensation et réaction d'échange et b) réseaux covalents adaptables basés sur un mécanisme d'échange associatif ou dissociatif : schéma illustratif extrait de Denissen et al.<sup>118</sup>**

Récemment, de nouveaux réseaux ont fait l'objet d'une attention particulière : les *réseaux covalents adaptables* ou CANs. Dans ces réseaux, de nombreux liens covalents réversibles sont localisés, soit aux points de réticulation, soit dans la structure même des chaînes polymères. Les réactions réversibles sont déclenchées par un stimulus externe comme un changement de température ou une irradiation. Sous l'application du stimulus et d'une contrainte, la topologie des CANs peut se réarranger par le biais de réactions d'échange (mécanisme associatif, **Figure 18**) ou de phénomènes de ruptures/condensations de liaisons (mécanisme dissociatif). Ces réarrangements permettent une relaxation des contraintes, voire un écoulement macroscopique, de matériaux qui en étaient considérés comme incapables jusqu'ici. Les CANs créent donc un pont entre thermoplastiques et thermodurcissables.

### 3.2.1. Chimie covalente réversible

La notion de *chimie covalente réversible* fait référence à des réactions chimiques réversibles pour lesquelles plusieurs espèces sont à l'équilibre. La plupart des réactions covalentes non-réversibles sont sous contrôle cinétique, c'est-à-dire que c'est la différence d'énergie libre entre les états de transitions possibles qui détermine les proportions relatives des produits. En revanche, les réactions covalentes dynamiques subissent un contrôle thermodynamique : la distribution des produits dépend uniquement de la stabilité relative des différentes espèces chimiques dans des conditions données (**Figure 19**). Un des avantages majeurs de la chimie covalente réversible est la possibilité de pouvoir ajuster la distribution des produits dans un mélange à l'équilibre en changeant leur environnement comme le milieu réactionnel (le solvant, le pH, ajout d'un stabilisateur...) ou des facteurs physiques (la température, un stimulus lumineux, électrique ou une contrainte mécanique...). Elle offre de nouvelles opportunités qui ont permis de mettre au point des systèmes novateurs. Actuellement, de nombreuses études dans le domaine se concentrent sur les différentes réactions, les catalyseurs et les applications de ces liens réversibles « sur commande ».<sup>119-122</sup>

Pour qu'une réaction réversible soit utilisable dans un CAN notamment, plusieurs facteurs sont à prendre en compte. Tout d'abord le temps de vie du lien covalent : il est le plus souvent compris entre 1 milliseconde et 1 minute. En effet, s'il est trop court, une structure tridimensionnelle ne pourra pas être formée car les liens ne sont pas assez stables. En revanche, s'il est trop long, les propriétés dynamiques sont moins bonnes.<sup>123</sup> Ensuite, il est préférable que les conditions de réaction soient douces afin qu'elles n'endommagent pas d'autres groupes fonctionnels éventuellement présents dans le réseau. La plupart des réactions covalentes réversibles requièrent l'utilisation d'un catalyseur pour permettre la réversibilité des liens dans un temps raisonnable. C'est le cas par exemple de la transestérification.<sup>124,125</sup> Enfin, le processus d'échange doit pouvoir être stoppé temporairement et déclenché en appliquant un stimulus externe (élévation de température, changement de pH...). Quelques réactions covalentes réversibles types sont présentées en **Figure 20**.



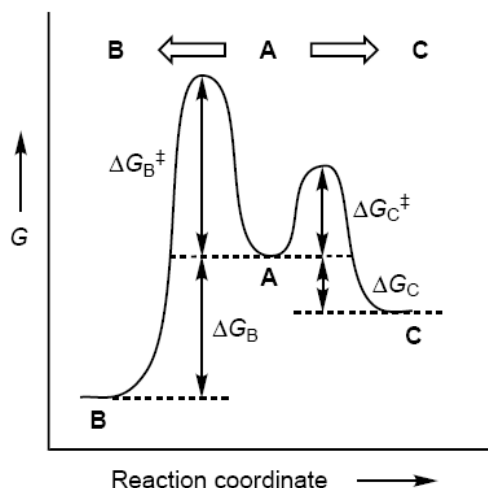
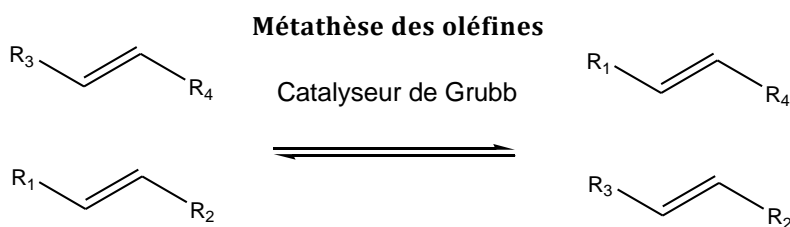
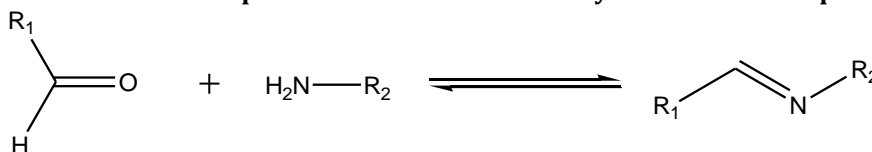


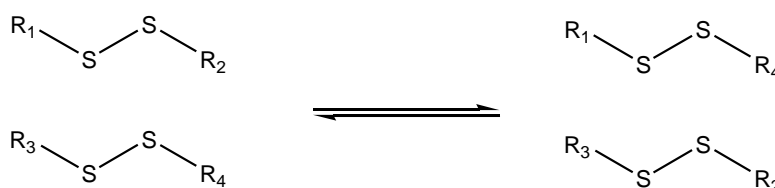
Figure 19 - Profil d'énergie libre opposant la distribution de produits selon un contrôle cinétique ( $A \rightarrow C$ ) à un contrôle thermodynamique ( $A \rightarrow B$ ). Extrait de Rowan.<sup>126</sup>



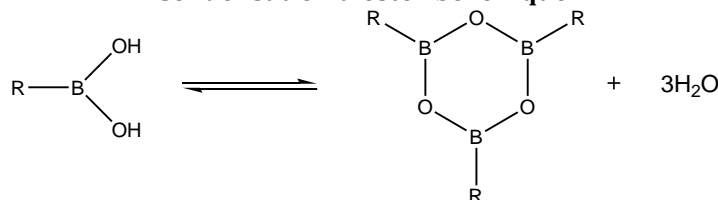
**Formation d'une imine par réaction entre un aldéhyde et une amine primaire**



**Echange de ponts disulfures**



**Condensation d'ester boronique**



**Réaction de Diels Alder**

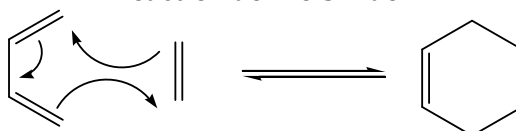
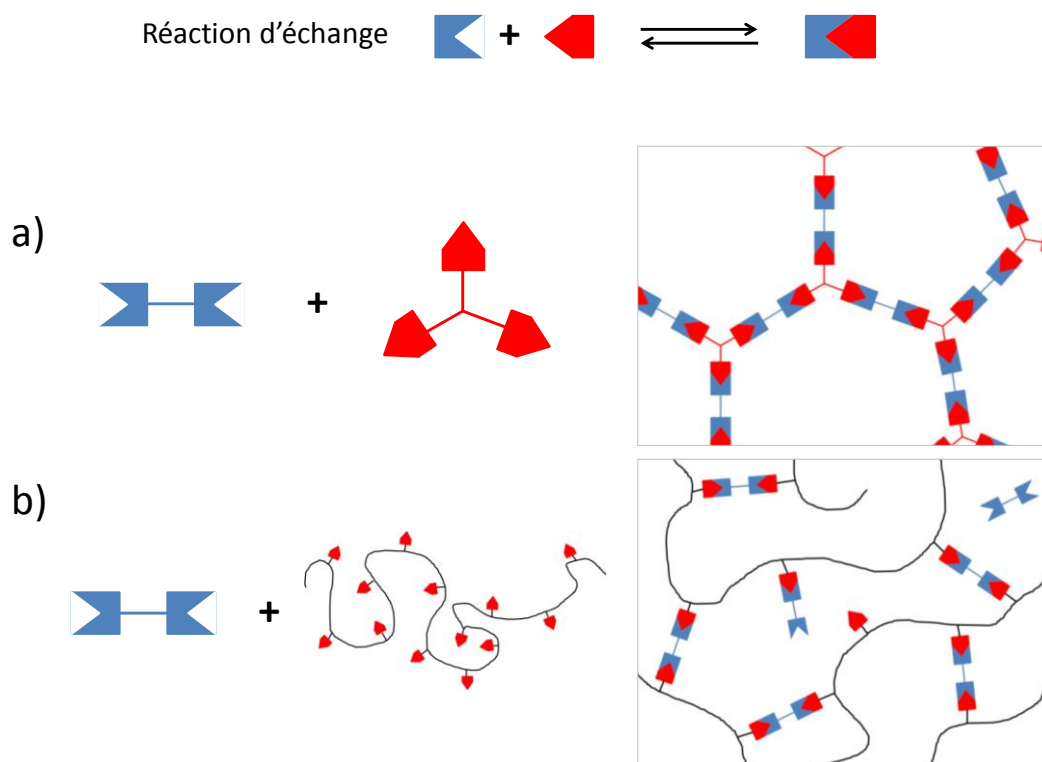


Figure 20 - Exemples de réactions covalentes réversibles

### 3.2.2. Structure des réseaux

Comme pour un réseau covalent classique, le CAN peut être obtenu soit par polymérisation de monomères dont la fonctionnalité est supérieure à 2, soit par réticulation de chaînes polymères pré-formées portant des fonctions pendantes réactives (**Figure 21**). La polymérisation de monomères conduit à des matériaux très riches en liaisons réversibles. Dans le second cas, la concentration en liens échangeables est directement liée à la densité des points de réticulation dans le réseau qui dépend, entre autres, du nombre de fonctions pendantes par chaîne.

Des chaînes polymères contenant des groupements fonctionnels pendants peuvent être mélangées à d'autres chaînes présentant le motif complémentaire pour former le réseau. Une autre technique consiste à ajouter un agent de réticulation qui peut lier deux fonctions pendantes réactives.



**Figure 21** – Schéma de la formation **a)** d'un réseau moléculaire et **b)** d'un réseau par réticulation de chaînes polymères portant des groupements fonctionnels.

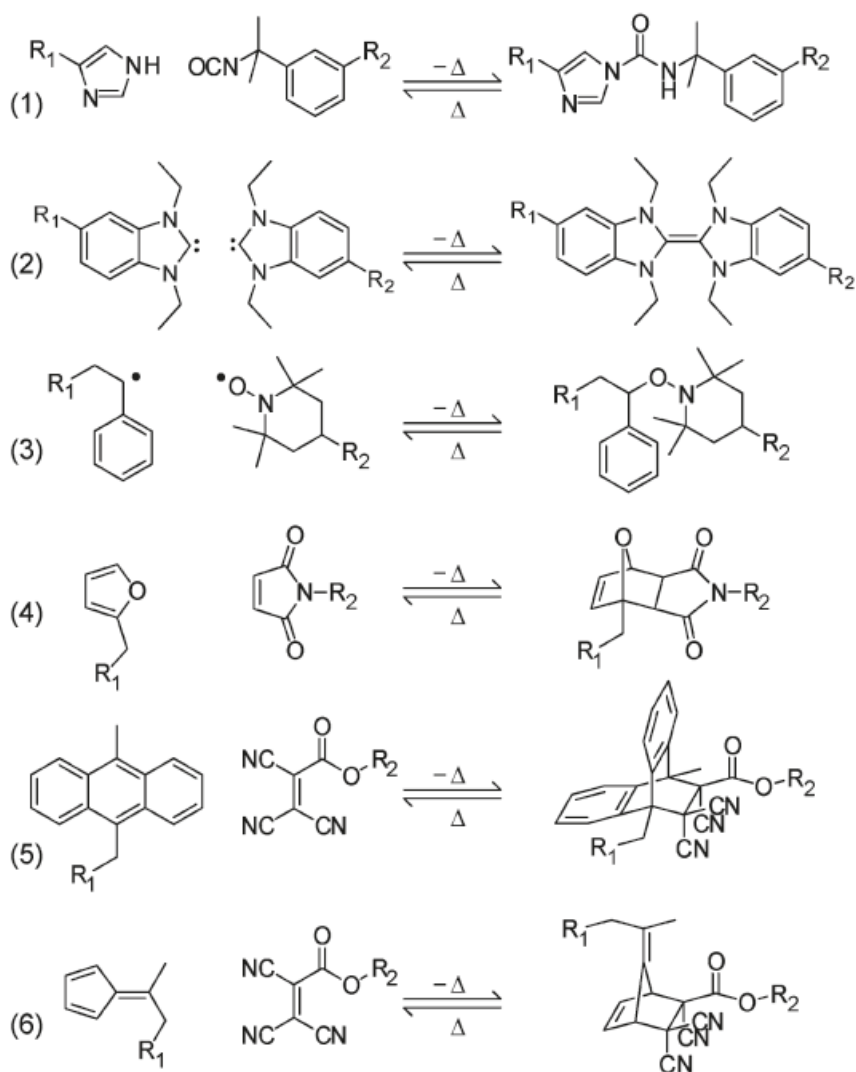
La densité de fonctions échangeables a une importance cruciale car le temps de réponse d'un CAN en dépend. Pour une réaction donnée, plus le nombre de liens réversibles est important, plus la réponse sera courte.

### 3.2.3. Réseaux adaptables par rupture/condensation de liaisons (mécanisme dissociatif)

A température ambiante, les motifs sont associés et le matériau est solide comme un réseau réticulé classique. Par élévation de la température, la réaction de condensation

devient réversible. Les liaisons se font et se défont mais le taux de réticulation total diminue car l'élévation de température favorise la forme dissociée. Grâce à cette diminution de la connectivité du réseau, le matériau peut se réarranger à l'échelle macroscopique et fluier. Il en résulte une chute de viscosité similaire au comportement des thermoplastiques. Il s'agit en effet d'une transition sol-gel inversée. Après refroidissement, la forme associée redevient préférentielle, le matériau retrouve ses propriétés initiales de réseau thermodurcissable telles que la dureté et le caractère insoluble.

Les liens réversibles permettent donc la remise en forme du réseau réticulé. Quelques exemples de réactions covalentes réversibles utilisées pour mettre au point des CANs de ce type sont présentés en **Figure 22**.



**Figure 22** – Sélection de réactions d'addition réversibles : 1) addition nucléophile entre un isocyanate et un imidazole, 2) dimérisation d'un carbène, 3) couplage radical réversible entre TEMPO et un radical styryle, 4) addition entre un furane et un maléimide, 5) anthracène et tricyanoacrylate et 6) fulvène et tricyanoacrylate (extrait de Kloxin et al.<sup>127</sup>)

L'exemple le plus connu dans cette catégorie repose sur la réaction covalente réversible de Diels-Alder entre des fonctions furane et maléimide.<sup>128</sup> Chen *et al.*<sup>129</sup> ont ainsi mis au point un matériau se comportant à température ambiante comme une résine époxy

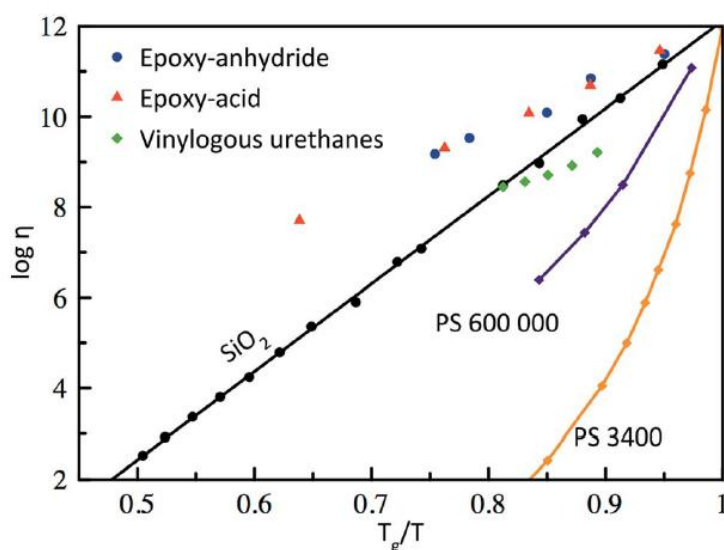
classique. A 120°C, 30% des liens sont rompus de manière réversible et se reforment au refroidissement. Le matériau peut alors être réparé (fissures) plusieurs fois sans ajouter ni catalyseur, ni monomère, et sans traitement spécial de la surface fracturée.

Le caractère dynamique des ponts disulfure a été longuement étudié notamment dans les caoutchoucs vulcanisés. Les ponts disulfure peuvent réagir de diverses manières. Ils peuvent être réduits en fonctions thiol qui, à leur tour, peuvent reformer un pont disulfure<sup>130</sup> : dans ce cas le mécanisme est dissociatif comme pour Diels-Alder. De même, les ponts peuvent s'ouvrir sous l'action de la chaleur ou d'UV et former des radicaux thiol très réactifs. Cependant, en présence de fonctions thiol libres, les ponts disulfure peuvent réagir par un mécanisme d'échange associatif.<sup>131</sup>

Ces matériaux présentent des propriétés très intéressantes : similaires aux thermodurcissables à la température d'utilisation, ils peuvent être réparés et remis en forme par chauffage comme les thermoplastiques. Néanmoins, la chute drastique de viscosité engendrée par le chauffage peut s'avérer problématique, notamment lors de la réparation d'une fissure, où la forme de l'objet doit rester intègre, ce qui est difficile à assurer lorsque le taux de réticulation diminue fortement.

### 3.2.4. Réseaux adaptables par réactions d'échange (mécanisme associatif)

Cette deuxième catégorie de CANs repose sur des réactions d'échanges. Ces matériaux ne présentent donc pas de dépolymérisation au chauffage, le taux de réticulation restant constant puisque la formation de nouveaux liens covalents s'accompagne d'un même nombre de ruptures d'autres liens. Les premiers réseaux réticulés dynamiques de cette catégorie étaient basés sur des réactions d'échange faisant intervenir des radicaux.<sup>132,133</sup> Cependant, bien qu'ils présentent des propriétés intéressantes, les inévitables réactions de terminaison rendaient éphémère le caractère dynamique de ces systèmes.



**Figure 23** – Evolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température de la silice (noir), de deux thermoplastiques de masses différentes (échantillons de polystyrène : violet et jaune), et de trois réseaux vitrimères de la littérature de chimie différente (bleu, rouge et vert). Figure extraite de Denissen et al.<sup>118</sup>.

C'est en 2011 que l'équipe de Leibler a mis au point le premier réseau polymère réticulé pouvant relaxer les contraintes par réactions d'échange en gardant un nombre de liens constant à chaque instant.<sup>117</sup> La densité de réticulation ne variant pas, la diminution de la viscosité avec l'élévation de la température est graduelle et suit une loi d'Arrhénius, à l'image du verre.<sup>117,134</sup> C'est pourquoi ces matériaux ont été baptisés *vitrimères*. Cette propriété les distingue des autres CANs qui présentent une chute de viscosité au passage de l'état solide à l'état liquide suivant le modèle Williams-Landel-Ferry (WLF) généralement appliqué aux thermoplastiques (**Figure 23**).

### 3.3. Le cas des vitrimères

#### 3.3.1. Propriétés des vitrimères

Ces nouveaux matériaux sont des réseaux covalents dynamiques respectant des critères définis par Leibler et ses collaborateurs<sup>117,134</sup> Tout d'abord, un vitrimère doit relaxer les contraintes grâce à des réactions d'échange, qui permettent une réorganisation de la topologie du réseau mais sans changer le nombre de liens covalents constitutifs de celui-ci, c'est-à-dire sans dépolymérisation. La réaction covalente réversible dans un vitrimère doit donc forcément se faire selon un mécanisme associatif. Elle doit également être suffisamment rapide pour que, sous l'application d'un stimulus, le temps nécessaire à la relaxation des contraintes dans le matériau soit raisonnable. Le plus souvent, les réactions d'échange sont accélérées par chauffage à des températures supérieures à 100°C, mais ces conditions sont souvent propices à l'activation de réactions parasites qui diminuent les propriétés dynamiques du réseau. Les réactions d'échange doivent donc être accélérées pour diminuer le temps de chauffage nécessaire à la réparation ou à la mise en forme d'une pièce, et ainsi préserver l'intégrité du matériau. Elles sont donc fréquemment catalysées. Enfin, les vitrimères sont des réseaux permanents qui gardent une connectivité constante. Ils peuvent donc gonfler sans se dissoudre en solvant inerte vis-à-vis de la réaction réversible dynamique, et ce même à des températures où les réactions d'échange sont rapides.

Les vitrimères présentent un comportement viscoélastique. Aux températures où les réactions d'échange sont très lentes et/ou le matériau est en dessous de sa température de transition vitreuse, la topologie du réseau est figée. Le matériau se comporte alors comme un solide thermodurcissable. Au-dessus de la température de transition vitreuse et à une température où les réactions d'échange sont rapides, le matériau peut fluier et se comporte comme un liquide viscoélastique. Une deuxième température caractéristique,  $T_v$ , dépendant de la thermo-activation des réactions d'échange, a été définie par Leibler et collaborateurs. Elle correspond à la température où le matériau atteint une viscosité de  $10^{12}$  Pa.s (viscosité définie arbitrairement indiquant la transition de l'état solide à l'état liquide).<sup>135,136</sup>

La conception d'un vitrimère doit donc tenir compte des valeurs de  $T_v$  et de  $T_g$ , imposées par la chimie des chaînes et des réactions d'échange choisies. En effet, pour la plupart des applications, le réseau doit avoir un comportement de thermodurcissable à la température d'usage, et ne doit pas se déformer par fluage qu'il soit élastomère ou non. C'est

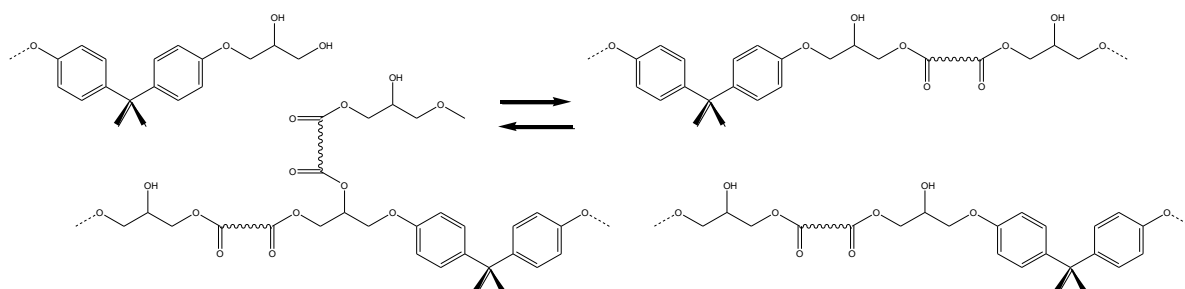
uniquement l'application du stimulus (augmentation de la température, éclaircissement, champ magnétique...) qui doit rendre le réseau dynamique, pour le réparer ou le recycler, comme c'est le cas du verre et des métaux.

### 3.3.2. Chimies répondant aux caractéristiques vitrimères

Plusieurs réactions covalentes dynamiques ont été exploitées afin de mettre au point des réseaux vitrimères. Elles sont regroupées dans la revue récente de Denissen *et al.*<sup>118</sup> En voici quelques exemples.

#### ✓ Transestérification

Les premiers réseaux vitrimères conçus sont des polyesters présentant des fonctions  $\beta$ -hydroxyester. Un catalyseur permet au réseau de réorganiser à chaud sa topologie par des réactions de transestérification favorisées par la présence des groupes hydroxyle (**Figure 24**). En variant la nature des monomères initiaux, un élastomère et une résine dure époxy vitrimères ont été mis au point. Les réactions d'échange dans ces matériaux présentent une énergie d'activation respectivement de 80 kJ/mol et 90 kJ/mol.<sup>117</sup> En changeant la nature du catalyseur, il est relativement aisé de déplacer la température  $T_v$  pour laquelle les échanges deviennent significatifs. La chimie de ces réseaux est simple et à bas coût.



**Figure 24** – Transestérifications entre liens  $\beta$ -hydroxyester

#### ✓ Transamination d'uréthanes vinylogues

Une autre stratégie a été développée par Denissen *et al.*<sup>137</sup> La réaction d'échange fait intervenir des amines et des uréthanes vinylogues (**Figure 25**). Cette réaction ne requiert pas de catalyseur et a une énergie d'activation de 60 kJ/mol permettant au réseau poly(uréthane vinylogue) de relaxer une déformation de 1% en 87s à 170°C. Ces réseaux présentent une bonne stabilité thermique permettant au matériau d'être recyclé plusieurs fois.

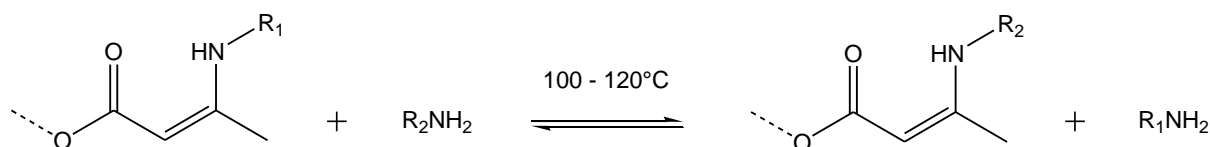


Figure 25 – Transamination d'uréthanes vinylogues

✓ Transalkylation de sels de triazolium

Ces réseaux polymères s'inspirent des poly(liquide ionique)s.<sup>138,139</sup> Les polymères obtenus par polyaddition d'un monomère  $\alpha$ -azide- $\omega$ -alkyne, sont réticulés par alkylation par des agents de réticulation difonctionnels.<sup>140</sup> Les réactions d'échange permises par élévation de la température sont des transalkylations de liaisons C-N entre les points de réticulation 1,2,3-triazolium et des bouts de chaînes portant un halogène (**Figure 26**).



Figure 26 – Transalkylation de sels de triazolium (figure extraite de Obadia et al.<sup>140</sup>)

## Conclusions

Les matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable sont très présents dans notre quotidien. Comme on l'a vu, ils présentent des propriétés mécaniques, et des résistances thermique et chimique très intéressantes et nécessaires dans de nombreuses applications. Cependant, ces composites sont issus d'un mélange intime de composants imprégnés dans une matrice réticulée de manière permanente. Ils sont par conséquent difficilement remis en forme ou recyclés.

Les vitrimères présentent des propriétés mécaniques et une résistance aux produits chimiques comparables aux thermodurcissables à la température d'usage. Ils ont cependant l'avantage de posséder des liaisons chimiques dont le caractère dynamique peut être déclenché par un stimulus externe. Les réactions d'échange permettent alors au réseau de réarranger sa topologie et de s'adapter à son environnement en fluant comme le verre. Le processus est réversible : à l'arrêt du stimulus externe, le matériau retrouve ses propriétés de thermodurcissable.

Ces thermodurcissables, dynamiques sur commande, sont donc d'excellents candidats pour le développement de matériaux composites polymères réticulés mais réparables, remodelables et recyclables. Si l'on espère une amélioration des propriétés propres aux composites classiques, notamment mécaniques, il est impératif de conserver les propriétés vitrimères de la matrice, même pour des taux élevés de charges. En effet, l'introduction d'une grande quantité de matière inorganique pourrait en gêner le dynamisme. Récemment, des matériaux composites résine époxy vitrimère / fibres de verre ont été élaborés.<sup>38,141</sup> Ces matériaux peuvent être réparés ou collés sur eux-mêmes par chauffage, mais leur remise en forme est limitée par les fibres. Des composites possédant une matrice similaire et à de faibles taux de nanotubes de carbone ont également été étudiés,<sup>142</sup> les nanotubes étant utilisés pour leur propriété photothermale et non pour leur caractère renforçant.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à réaliser des composites vitrimères avec des taux élevés de charges de silice. Nous avons étudié l'impact des charges non seulement sur les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice mais aussi sur ses propriétés vitrimères. Comme nous l'avons souligné, l'adhésion interfaciale entre les charges et la matrice est primordiale pour assurer une bonne dispersion des charges et un bon renforcement, même aux grandes déformations. Elle est souvent atteinte par l'ajout d'un agent de liaison entre charges et matrice. Nous verrons que la nature de l'agent de liaison et le type de silice sont deux paramètres importants pour concilier propriétés mécaniques et vitrimères.





## **Chapitre 2**

### **Synthèse de matériaux composites à base d'un réseau époxy-acide et de charges de silice**

---



<b>CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE MATÉRIEAUX COMPOSITES A BASE D'UN RESEAU EPOXY-ACIDE ET DE CHARGES DE SILICE .....</b>	<b>53</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>53</b>
<b>1. Chimie du réseau vitrimère époxy-acide .....</b>	<b>53</b>
1.1. Monomères constituant le réseau .....	53
1.2. Catalyseur et formulation .....	56
1.3. Topologie du réseau et réactions d'échange .....	57
<b>2. Charges de silice .....</b>	<b>58</b>
2.1. Particules de silice monodisperses .....	59
2.1.1. Synthèse des particules .....	59
2.1.2. Caractérisation de la silice monodisperse de 100 nm .....	61
2.1.3. Fonctionnalisation de surface par des organosilanes .....	67
2.2. Silice de précipitation industrielle .....	68
2.2.1. Synthèse et morphologie .....	69
2.2.2. Domaines d'utilisation .....	70
2.2.3. Caractéristiques physico-chimiques .....	71
2.2.4. Fonctionnalisation .....	71
<b>3. Préparation des composites .....</b>	<b>72</b>
3.1. Dispersion des charges dans la matrice .....	72
3.1.1. Dispersion des particules de silice monodisperses .....	72
3.1.2. Dispersion de la silice de précipitation .....	73
3.2. Importance du séchage des charges .....	74
<b>Conclusions .....</b>	<b>75</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>75</b>



# Chapitre 2 : Synthèse de matériaux composites à base d'un réseau époxy-acide et de charges de silice

## Introduction

Dans ce chapitre, des matériaux composites à base d'un réseau époxy-acide et de charges de silice sont présentés. La chimie et la dynamique de la matrice vitrimère époxy-acide sont décrites dans la première partie. La deuxième partie est consacrée aux charges de silice. Elles peuvent être fonctionnalisées par des organosilanes disponibles commercialement porteurs de fonctions réactives diverses, ce qui permet d'adapter la chimie de surface des charges au réseau polymère. Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente les différentes formulations des composites et met en avant l'impact du séchage des charges avant leur incorporation sur les propriétés mécaniques des matériaux obtenus.

## 1. Chimie du réseau vitrimère époxy-acide

### 1.1. Monomères constituant le réseau

Le réseau vitrimère utilisé dans cette étude est formé par la polyaddition entre des fonctions époxyde et des fonctions acide carboxylique au-delà du point de gel. Les monomères utilisés sont l'éther de diglycidyle et de bisphénol A, un diépoxyde abrégé DGEBA, et le Pripol™ 1040 (**Tableau 4**). Cette substance, souvent considérée comme un triacide carboxylique est en réalité un mélange de polyacides carboxyliques obtenus par dimérisation entre dérivés d'acides naturels insaturés partiellement hydrogénés (principalement les acides oléique et linoléique). Les données techniques du fabricant indiquent que le Pripol 1040 est composé à 77 wt.% de triacides et 23 wt.% de diacides. La fonctionnalité moyenne des polyacides est donc de 2,69. Il est communément accepté que ces polyacides ont une structure cycloaliphatique (saturée ou insaturée),<sup>143-145</sup> mais des isomères et des dimères aliphatiques peuvent également être présents.<sup>146-148</sup> La masse molaire moyenne annoncée par fonction acide est 296 g/mol. Les analyses par RMN (**Figure 27**) et FTIR (**Figure 28**) sont compatibles avec une structure de type cycloaliphatique et les données du fournisseur. La molécule de DGEBA utilisée est le grade commercial le plus pur disponible : la DER332, produite par Dow Chemicals et redistribuée par Sigma-Aldrich, elle est très faiblement homopolymérisée.

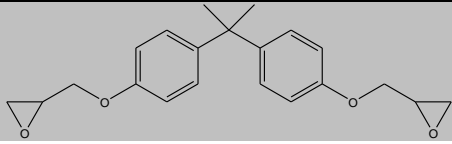
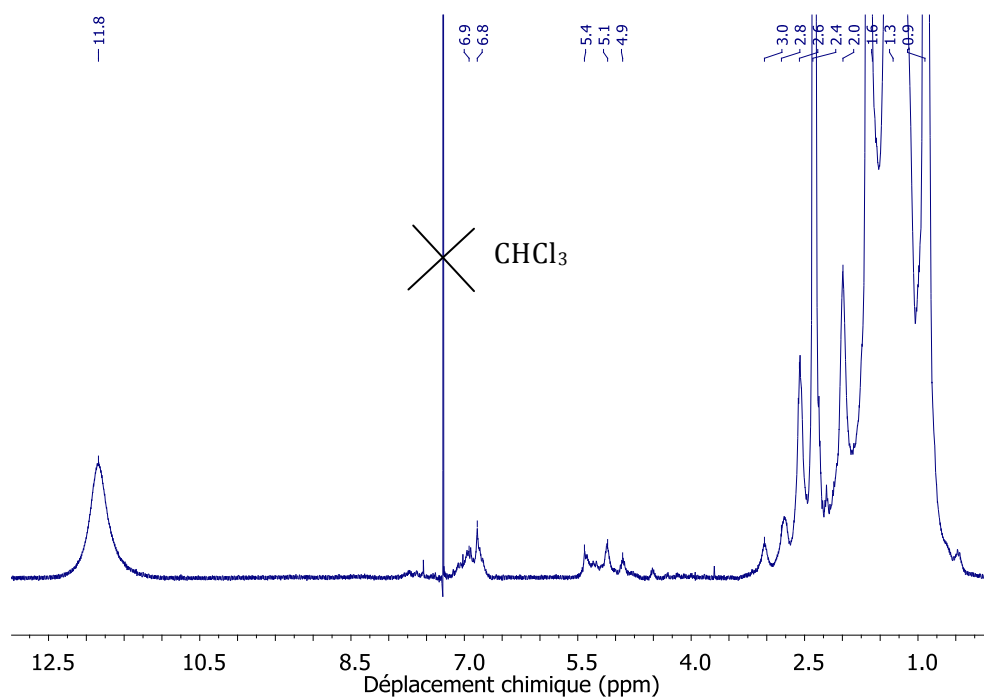
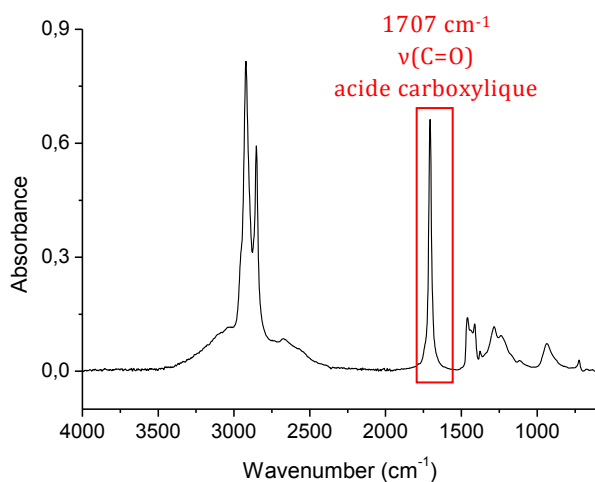
Nom	Structure	M (g/mol)	Fournisseur
DGEBA DER 332		174 g/mol époxyde	Sigma-Aldrich
Pripol™ 1040	Mélange de polyacides cycloaliphatiques (majoritaire dimères et trimères)	296 g/mol COOH	Croda

Tableau 4 - Monomères utilisés pour la formation du réseau époxy-acide



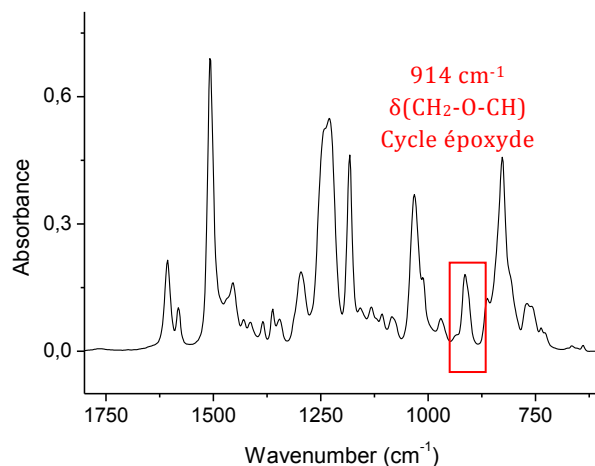
Déplacement chimique $\delta$ (ppm)	Attribution	Valeur intégration	Valeur attendue
0.81 (multiplet)	-CH- (cycle)		Dépend du taux d'hydrogénation
1.19 (multiplet)	-CH <sub>2</sub> -	69	d'hydrogénation des CH=CH
1.56 (multiplet)	-CH <sub>3</sub>		
2.27 (multiplet)			
2.46 (triplet)	-CH <sub>2</sub> -COOH	5.38	5.38
5.6-4.7 (multiplet)	-CH=CH- (non conjuguées)	0.40	Dépend du taux d'hydrogénation
7.1-6.67 (multiplet)	-CH=CH- (conjuguées, diène ?)	0.37	Dépend du taux d'hydrogénation
11.40 (singulet, large)	-COOH	1.74	2.69 (par rapport au triplet à 2.46)

Figure 27 - Analyse du spectre RMN <sup>1</sup>H du Pripol™ 1040 dans CDCl<sub>3</sub>



Nombre d'onde (cm-1)	Attribution	Commentaire
3400-2400	$\nu(O-H)$	Très large, LH fort (COOH)
2920	$\nu(a,CH_2)$ et $\nu(a,CH_3)$ (épaulement)	Antisymétrique
2852	$\nu(s,CH_2)$ et $\nu(s,CH_3)$ (épaulement)	Symétrique
1707	$\nu(C=O)$	Acide carboxylique
1459	$\delta(CH_2)$	
1412	$\nu(C-O) + \delta(OH)$	
1376	$\delta(s,CH_3)$	
1284	$\nu(C-O)$	
1239	$\nu(C-O)$	
937	$\delta(OH)$	Déformation hors-du-plan
724	$\delta(CH_2)_{multiple}$	Respiration 4CH <sub>2</sub> consécutifs

Figure 28 – Spectre d'absorption ATR-FTIR et attribution des vibrations du Pripol™ 1040



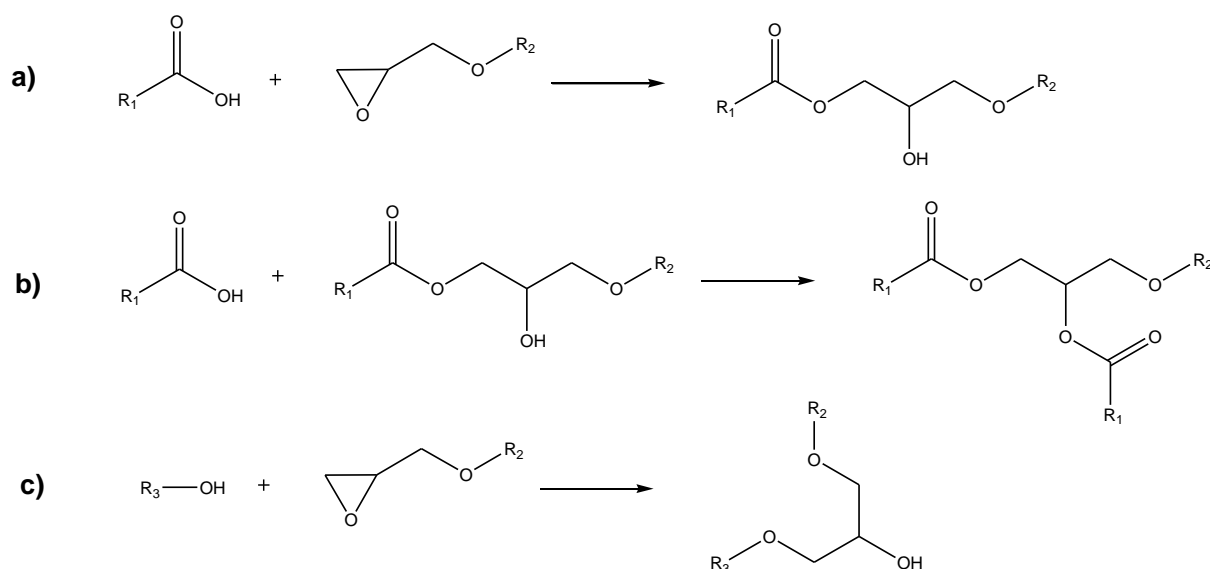
Nombre d'onde (cm-1)	Attribution	Commentaire
1607/1581/1507	$\nu(C=C-H)$	Cycle aromatique subs. para
1455/1362	$\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$	
1412	$\nu(C-O) + \delta(OH)$	
1296/1230/1182/1158	$\nu(-C-C-O-C-)$	
1032	$\nu(C-O-C)$	Ethers
914	$\delta(CH_2-O-CH)$	Asymétrique, cycle époxyde
827	$\Delta(s, Ar ring)$ et $\delta(C-O-C)$	Cycle ar. subs. para, oxirane

Figure 29 – Spectres d'absorption ATR-FTIR et attribution des vibrations de DGEBA (1800-600 cm⁻¹)



## 1.2. Catalyseur et formulation

La réaction entre époxydes et acides carboxyliques conduit à un réseau constitué de nombreux liens  $\beta$ -hydroxyester (**Figure 30**). Des réactions de transestérification peuvent avoir lieu mais sont cependant trop lentes, même à haute température, pour observer une modification de la topologie du réseau. Il est donc nécessaire d'ajouter un catalyseur de transestérification.

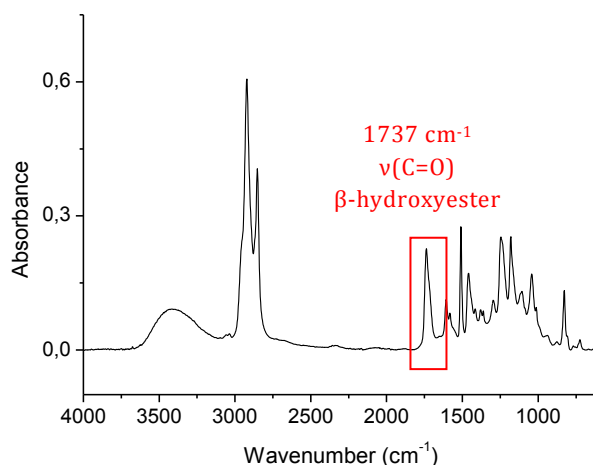


**Figure 30** – Réactions possibles lors de la formation d'un réseau à partir de diépoxydes et d'acides carboxyliques. La réaction a) est considérée être la réaction prédominante.

Les sels de métaux divalents accélèrent considérablement ce processus d'échange.<sup>149</sup> L'acétate de zinc a été choisi car il peut être solubilisé aisément dans le mélange d'acides gras. En effet, les acides gras s'échangent avec les ligands acétate, la réaction étant favorisée par leur départ sous forme d'acide acétique volatile. Cette étape peut être réalisée efficacement sans solvant, sous vide et à haute température ( $\sim 180^\circ C$ ). Par ailleurs, l'ion zincique  $Zn^{2+}$  est également un catalyseur de l'estérification. Il n'est donc pas nécessaire d'ajouter un autre catalyseur pour former le réseau, obtenu par réaction à  $130^\circ C$  du mélange d'acides gras contenant le catalyseur et du diépoxyde. Le mélange des réactifs est effectué à chaud afin de permettre la miscibilité des composants.

La réaction entre les fonctions époxyde et acide carboxylique peut être suivie par FTIR, où l'on observe la disparition de la bande d'élongation du carbonyle acide à  $1707\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de la bande d'élongation du carbonyle du  $\beta$ -hydroxyester formé à  $1737\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'élongation des O-H des acides carboxyliques est très large à cause des liaisons hydrogène. Elle disparaît au profit d'une bande moins large et centrée autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  après réaction, correspondant aux fonctions  $\beta$ -hydroxyle formées (**Figure 28** et **Figure 31**). La vibration de déformation du cycle époxyde ( $914\text{ cm}^{-1}$ , vibration de respiration du cycle) visible sur le spectre de DGEBA (**Figure 29**) n'apparaît plus sur le spectre du réseau (**Figure 31**), indiquant son ouverture.

La stœchiométrie choisie est d'une fonction époxyde pour une fonction acide carboxylique afin de maximiser le nombre de fonctions  $\beta$ -hydroxyle au sein du réseau. Le point de gel chimique est alors prédit à 81% de conversion par le modèle de Flory-Stockmayer.<sup>150,151</sup> La quantité de catalyseur de zinc est fixée pour toute cette étude à 10 mol.% par rapport aux fonctions acide carboxylique.



Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Commentaire
3500-3100	$\nu(O-H)$	Large, OH $\beta$ -hydroxyester
2920	$\nu(a,CH_2)$ et $\nu(a,CH_3)$ (épaulement)	Antisymétrique
2852	$\nu(s,CH_2)$ et $\nu(s,CH_3)$ (épaulement)	Symétrique
1737	$\nu(C=O)$	Ester
1707	$\nu(C=O)$ (épaulement)	Restes acides carboxyliques
1509/1459/1415	$\nu(C=C)$	Cycle aromatique subs. para
1296	} $\nu(C-O)$ $\nu(C-C)$	
1246		
1181		
1107/1042		
828	$\delta(hdp, C-H)$	Cycle aromatique subs. para
724	$\delta(CH_2)_{multiple}$	Respiration 4CH <sub>2</sub> consécutifs

Figure 31 – Spectre d'absorption ATR-FTIR et attribution des vibrations du réseau époxy-acide contenant 10 mol% de Zn, après cuisson à 130°C

### 1.3. Topologie du réseau et réactions d'échange

Dans le réseau époxy-acide, la présence du catalyseur permet de réaliser des échanges de transestérification entre liens  $\beta$ -hydroxyester qui conduisent à la formation de diols et de diesters (Figure 32). La fonctionnalité des molécules de diépoxydes n'est donc plus strictement de 2 (fonctionnalité attendue après ouverture de deux époxydes par des acides carboxyliques) mais comprise entre 0 et 4 à l'équilibre chimique (Figure 33), le nombre de fonctions hydroxyle et ester étant identiques dans le réseau.

Les réactions d'échange permettent un réarrangement de la topologie en fonction des contraintes appliquées au matériau. La vitesse des réactions d'échange dépend fortement de la température.<sup>117,152</sup> Ces réactions d'échange, tout en conservant un nombre de liens

ester constant à chaque instant, confèrent des propriétés remarquables à ce réseau réticulé qui seront présentées en détails dans le chapitre 3.

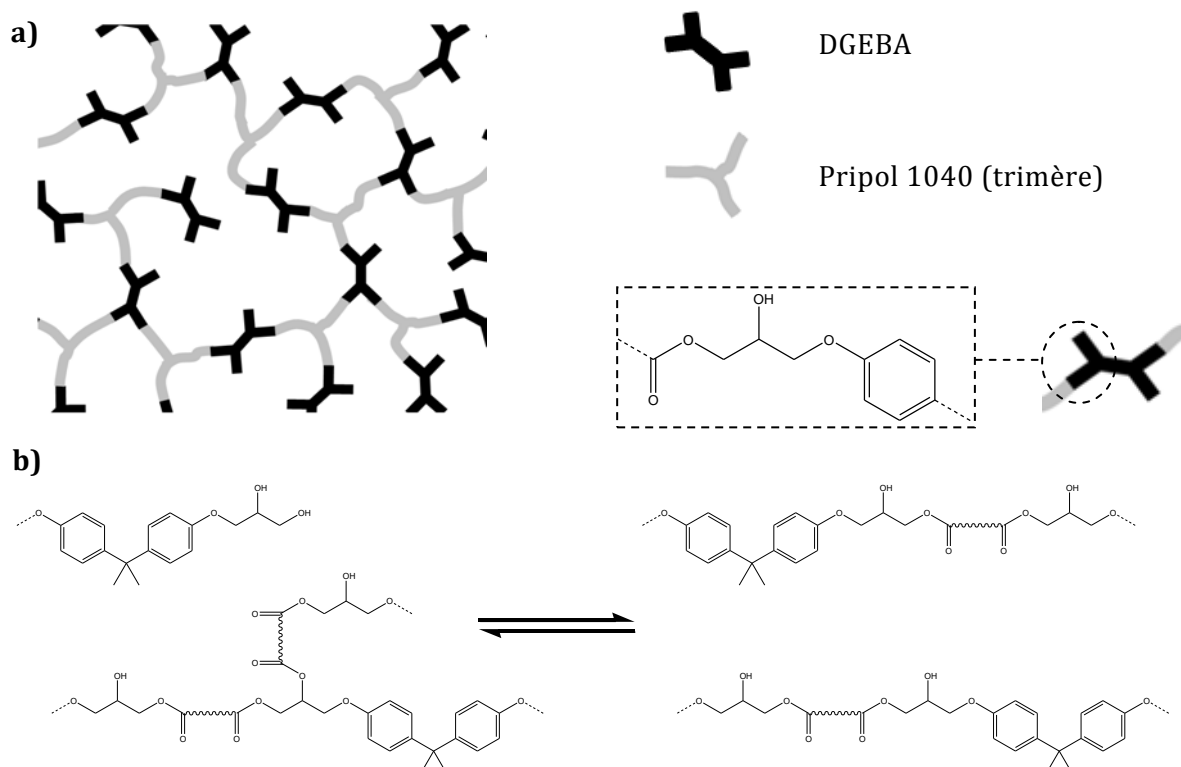


Figure 32 – Représentation schématique a) du réseau et b) exemple d'échange de transestérification (bas)

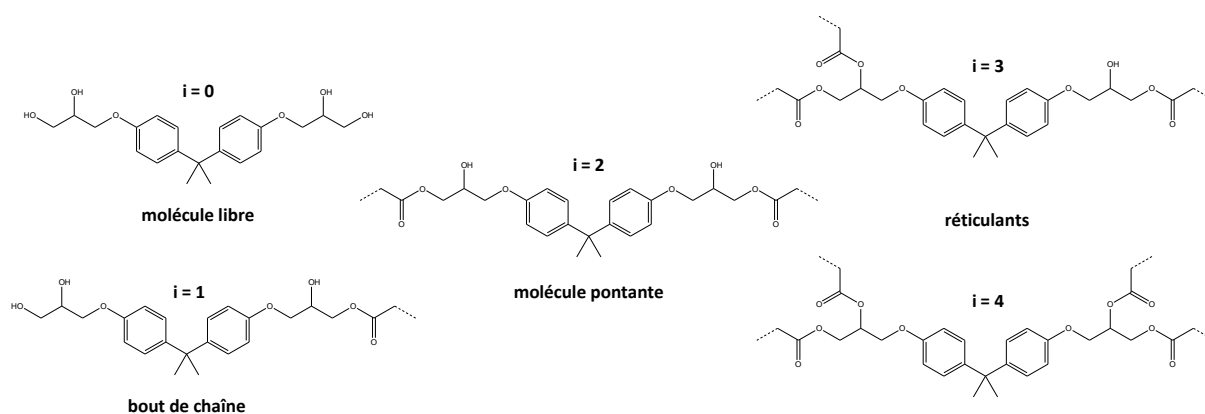


Figure 33 – Fonctionnalités  $i$  possibles pour la molécule de DGEBA dans le réseau après ouverture des époxydes et à l'équilibre chimique des transestérifications (Figure extraite de la thèse de Mathieu Capelot<sup>152</sup>)

## 2. Charges de silice

Dans cette partie sont présentées les diverses charges de silice qui seront utilisées pour préparer des composites époxy-acide/silice. Les voies de synthèse, les propriétés physico-

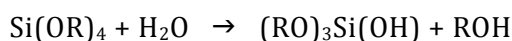
chimiques principales et le mode de fonctionnalisation de surface sont notamment rapportés.

## 2.1. Particules de silice monodisperses

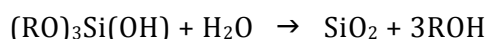
### 2.1.1. Synthèse des particules

L'hydrolyse et la condensation d'alkoxysilanes dans un mélange d'alcools de faible masse molaire, d'eau et d'ammoniaque utilisée comme catalyseur basique permettent d'obtenir des particules de silice amorphe de façon simple, efficace et peu onéreuse. Cette synthèse, appelée *procédé Stöber*, a été très largement étudiée et permet l'obtention de particules de de diamètre allant de 50 nm à 2  $\mu\text{m}$ .<sup>47</sup>

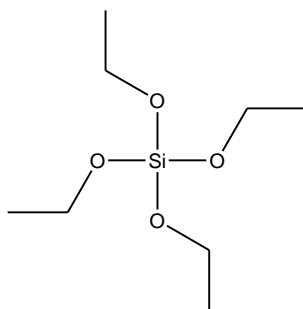
La première étape consiste à hydrolyser l'alkoxysilane  $\text{Si}(\text{OR})_4$  :



Cet intermédiaire réactionnel est instable et se condense pour former la silice suivant la réaction :



On notera cependant que ce schéma réactionnel est une vue simplifiée du processus réel de condensation qui conduit à la formation des particules de silice.<sup>153</sup> L'alkoxysilane le plus couramment utilisé est le tétraéthylorthosilicate, abrégé TEOS (**Figure 34**).



**Figure 34** - Tétraéthylorthosilicate (TEOS)

Dans leur publication de 1968,<sup>47</sup> Stöber et ses collaborateurs se sont principalement intéressés à l'influence de la nature du solvant et du précurseur de silice. Ainsi, ils ont montré que le diamètre moyen des particules augmente avec la masse molaire de l'alcool utilisé comme solvant, mais s'accompagne d'un élargissement de la distribution en taille des particules de silice formées. Des résultats similaires sont obtenus avec des précurseurs ayant des chaînes alkoxy plus longues. La réaction est cependant fortement ralentie en présence de longues chaînes, l'atome de silice du tétraalkoxysilane est plus encombré.

A la suite de ce travail pionnier, de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer l'influence de divers paramètres de synthèse et de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Sur ce dernier point cependant, les conclusions des différents auteurs divergent fortement. Ainsi, Matsoukas et Gulari proposent que la nucléation est gouvernée par la réaction de condensation entre deux monomères hydrolysés (modèle *particule-monomère*),<sup>154,155</sup> tandis que Bogush et Zukoski penchent pour un mécanisme d'agrégation de clusters de quelques nanomètres, formés tout au long de la synthèse et servant à faire croître les objets formés durant les premiers instants de la réaction (modèle *particule-cluster*).<sup>156,157</sup>

L'effet de la température et du solvant sur la production des particules de silice a été étudié par Tan *et al.*<sup>158</sup> Ils ont ainsi observé que l'augmentation du diamètre D des particules ne suit pas exactement celle de la masse du solvant puisque :

$$D(\text{méthanol}) < D(n\text{-propanol}) < D(\text{éthanol}) < D(n\text{-butanol})$$

D'autre part, pour un solvant donné, la taille finale des particules est d'autant plus grande que la température de réaction est faible. La valeur maximale de D (1.87  $\mu\text{m}$ ) est obtenue dans l'éthanol à  $-20^\circ\text{C}$ . On notera qu'à cette température, le *n*-butanol est très peu miscible avec l'eau et ne peut donc pas être utilisé. La taille finale des particules est en générale atteinte au bout de 3 à 10 h de réaction.<sup>159,160</sup>

En utilisant le TEOS comme précurseur, la taille des particules augmente avec la concentration en eau et en ammoniac jusqu'à 7M et 2M respectivement. Au-delà de ces concentrations, l'effet est inversé.<sup>160-162</sup> Au contraire, lorsque la concentration en TEOS augmente, la taille des particules tend à décroître et la déviation standard à croître. En conditions normales, moins de 5% des particules dévient de plus de 8% de la taille moyenne.<sup>162</sup>

Enfin, d'après Bogush et Zukowski, la présence d'électrolyte comme NaCl conduit à des tailles plus importantes.<sup>157</sup> En augmentant la concentration en sel de 0 à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, la taille des particules passe de 340 à 710 nm.

Les diagrammes de phase tertiaires TEOS-eau-éthanol réalisés pour différentes quantités d'ammoniaque<sup>163</sup> montrent que la taille des particules peut être contrôlée par ajout d'eau et d'ammoniaque. L'aire de la phase où les particules de silice sont effectivement formées (monodisperses et non agrégées) dépend principalement de la concentration en ammoniaque dans le système. Un plan d'expérience a été établi,<sup>164</sup> avec comme paramètres les concentrations en TEOS, en eau et en ammoniaque, la force ionique, le temps de réaction et la température. A l'exception de la température, et toutes choses étant égales par ailleurs, l'augmentation de l'un de ces paramètres entraîne une croissance de la taille moyenne des particules.

Forts de ces connaissances et de quelques expériences décrites en **annexe 2**, nous avons mis au point des protocoles de synthèse conduisant à la formation de particules de silice de taille allant de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$ . Dans cette thèse, les particules les plus utilisées sont des particules de silice de 100 nm de diamètre. Une image obtenue en microscopie à transmission (TEM) est donnée en **Figure 35**.

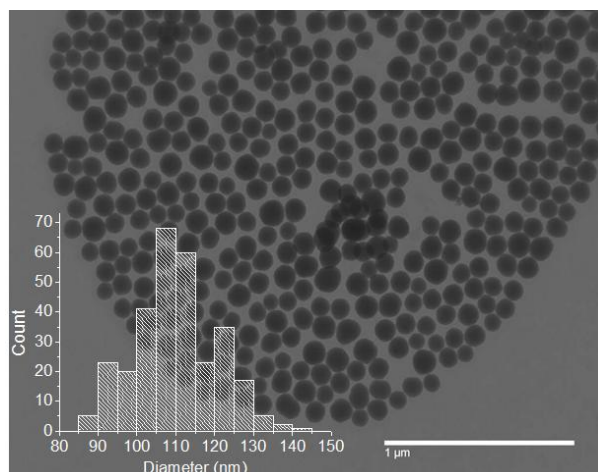
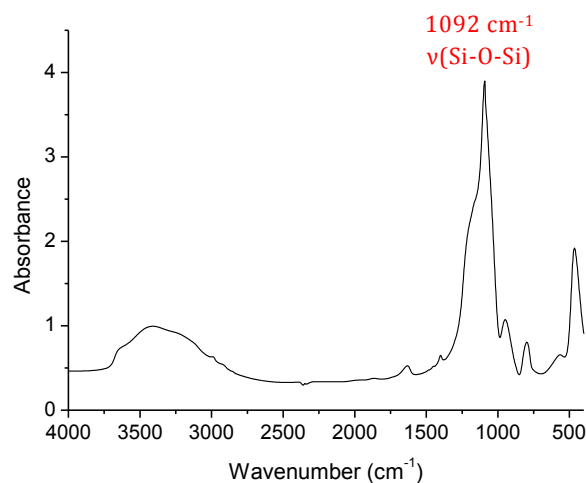


Figure 35 – Image TEM de particules de silice synthétisées selon le procédé Stöber

### 2.1.2. Caractérisation de la silice monodisperse de 100 nm

✓ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infrarouge de la silice monodisperse de 100 nm présente des vibrations caractéristiques<sup>53,165,166</sup> (Figure 36).



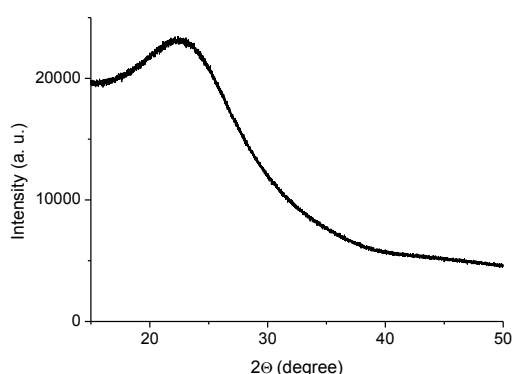
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Commentaire
3700-2900	$\nu(\text{OH})$	Molécules d'eau et Si-OH
1632	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	
1092	$\nu(\text{Si-O-Si})$	Asymétrique
949	$\delta(\text{Si-OH})$	
798	$\nu(\text{Si-O-Si})$	Symétrique
565	$\nu(\text{Si-O})$	
465	$\delta(\text{Si-O-Si})$	

Figure 36 – Spectre d'absorption FTIR mesuré en transmission de particules de silice

La bande très large entre 3700 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de groupements OH attribuées aux molécules d'eau provenant de la synthèse et aux groupes silanol en surface des particules. Les bandes en-dessous de 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes d'élongation et de déformation du réseau de  $\text{SiO}_2$ . La bande d'absorption la plus intense centrée à 1092  $\text{cm}^{-1}$  est le mode d'élongation anti-symétrique du groupement Si-O-Si.

✓ Diffraction des rayons X (DRX)

Le cliché de diffraction des rayons X réalisé sur la gamme d'angle  $2\theta$  15-50° présente une seule raie très large centrée sur 22,7°, caractéristique d'un matériau amorphe (**Figure 37**).



**Figure 37** – Cliché de diffraction des rayons X de la silice amorphe

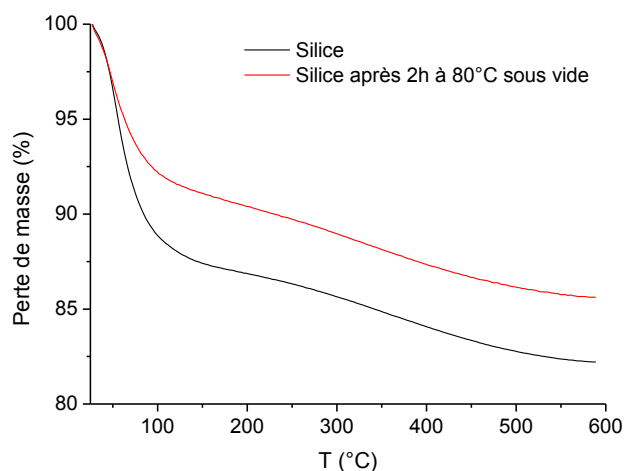
✓ Analyse thermogravimétrique (ATG)

La déshydratation de la silice se produit en trois grandes étapes.<sup>48,53</sup> En l'absence de traitement thermique particulier, la silice présente une couche d'eau physisorbée en surface, liée par liaisons hydrogène avec les silanols et silanolates de surface. Cette eau, peu retenue, est éliminée en grande partie au début du chauffage, dans la gamme 25-200°C. Au-delà de 200°C, les groupements silanols de surface commencent à se déshydrater en formant des ponts siloxanes Si-O-Si avec départ de molécules d'eau. Cependant, les températures de déshydratation dépendent de leur environnement.<sup>48</sup> Les silanols vicinaux sont les premiers à réagir dès 200°C. Les silanols géminaux commencent à réagir à 400°C et disparaissent vers 900°C. Les silanols isolés de surface commencent également à réagir vers 400°C mais persistent jusqu'à 1200°C. Enfin, les silanols internes, moins accessibles car enfouis sous la surface, se déshydratent entre 800 et 1200°C.<sup>53</sup> Au-delà de 1200°C, la silice est donc dans un état fortement déshydraté, proche de l'optimal, avec une surface quasiment recouverte de ponts siloxane.

La perte de masse de la silice monodisperse de 100 nm a été mesurée sur la gamme 25-600°C par ATG. Deux échantillons ont été comparés : un échantillon de silice séché une heure à 100°C juste après synthèse, et un échantillon ayant subi un séchage supplémentaire plus poussé de deux heures à 80°C sous un vide de 100 mbar (**Figure 38**). Sur la plage 25-200°C, la différence de perte de masse entre les deux échantillons est notable : -13 % pour

la première silice et -9,4 % pour la silice séchée sous vide. Cette première perte de masse correspond donc au départ de l'eau physisorbée et la différence enregistrée entre les deux échantillons montre que sa quantité dépend fortement du traitement thermique subi par la silice.

Au-delà de 200°C, les courbes sont très similaires (-4,8 % et -4,9 % respectivement sur la plage 200-600°C). La perte de masse correspond à la déshydratation des silanols de surface et n'est que très peu altérée par des traitements thermiques à une température inférieure à 200°C.

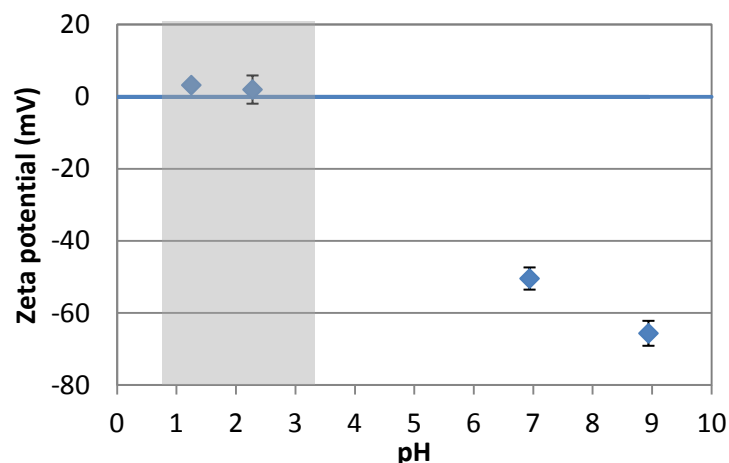


**Figure 38** – Pertes de masse mesurées par analyse thermogravimétrique comparant l'état d'hydratation de deux échantillons de silice, chauffage à 10°C/min sous flux d'oxygène (30 mL/min)

✓ Détermination du point isoélectrique par mesure de potentiel zêta

L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH d'une dispersion à 0.01 wt% en particules dans une solution de NaCl à 10 mM est représentée en **Figure 39**. Cette mesure permet de connaître l'état de charge des particules. Une description détaillée de la signification du potentiel zêta est disponible dans la littérature.<sup>167,168</sup> D'après ces mesures, le point isoélectrique, ou point de charge nulle, de la silice Stöber monodisperse synthétisée se situe dans la gamme de pH 1-3, ce qui est cohérent avec la littérature.<sup>40</sup> La valeur exacte du point isoélectrique est difficilement accessible à cause de la forte agrégation des particules à son voisinage.



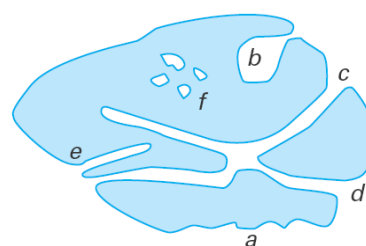


**Figure 39** – Evolution du potentiel zêta des particules en fonction du pH dans une solution de NaCl à 10 mM. Les barres d'erreur représentent la variabilité du potentiel à un pH donné.

✓ Détermination de la porosité par condensation capillaire

Les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution (**Figure 40**). On distingue trois types de pores :

- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm ;
- les mésopores avec un diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.



a irrégularité  
 b, c, d, e pores ouverts  
 f pore fermé  
 b, e pores borgnes  
 c, d pores en intercommunication

**Figure 40** – Schéma d'un grain poreux (extrait de Rouquerol et al.<sup>169</sup>)

Un matériau poreux est caractérisé par sa porosité  $\epsilon$  qui est définie par le rapport du volume poreux total  $V_{p,t}$  (correspondant à la somme des porosités ouverte, fermée et intergranulaire) au volume total apparemment occupé par le solide  $V_{p,t} + V_s$  (où  $V_s$  est le volume qui serait occupé par la matière si elle était dense, c'est-à-dire non poreuse) :

$$\epsilon = \frac{V_{p,t}}{V_{p,t} + V_s}$$

Une partie de la caractérisation des matériaux poreux consiste à évaluer la distribution de taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, qui peut être faite en considérant leur contribution, soit à la surface interne, soit au volume poreux.

Expérimentalement, la porosité d'un matériau divisé peut être mesurée par l'adsorption de diazote à sa température normale de liquéfaction. L'isotherme d'adsorption est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative  $p/p_0$ , où  $p$  est

la pression d'équilibre du gaz adsorbable et  $p_0$  sa pression de vapeur saturante à la température considérée. L'allure de l'isotherme d'adsorption renseigne sur les caractéristiques texturales du matériau étudié. L'isotherme d'adsorption obtenu pour la silice de 100 nm à une température de 77 K est rapportée en **Figure 41** (masse échantillon : 1,9 g). La quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre commence par augmenter progressivement. Aux pressions relatives élevées, l'isotherme atteint un palier de saturation. Cet isotherme d'adsorption, de type IV dans la classification de l'IUPAC, est caractéristique des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.<sup>170</sup> La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores ne se superpose pas à l'adsorption : on observe une hystérèse de la désorption par rapport à l'adsorption.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET),<sup>171</sup> dans la gamme de  $p/p_0$  comprise entre 0.05 et 0.35 où l'isotherme est linéaire, permet de déterminer une surface spécifique BET de 41,6 m<sup>2</sup>/g pour la silice de 100 nm. Dans le cas de sphères monodisperses, le diamètre  $D$  des particules et la surface spécifique  $S_{spé}$  sont liées par l'équation simple suivante :

$$S_{spé} = \frac{6}{\rho \cdot D}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau, soit 2.2 g/cm<sup>3</sup> pour la silice amorphe. Pour des particules de 100 nm lisses et denses, la surface spécifique devrait être de 27 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique BET des particules de silice Stöber dépend fortement du processus de lavage post-synthèse. La surface obtenue par BET est en accord avec un lavage des particules à l'éthanol et un séchage à 100°C.<sup>172</sup>

La méthode  $t$  de Lippens et Boer<sup>173</sup> permet de calculer la surface externe de l'échantillon à partir de la courbe de l'isotherme aux faibles pressions relatives : cette technique consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur un solide connu comme étant non poreux et pris pour référence. La variation de  $t$  en fonction de  $p/p_0$  a été déterminée à l'aide de la formule de Harkins et Jura :

$$t(nm) = \left( \frac{0,1399}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0,5}$$

La surface extérieure, obtenue par ajustement linéaire de la courbe transformée «  $t$  » dans la gamme d'épaisseur de film 0.35-0.5 nm, est de 36,4 m<sup>2</sup>/g (démarche illustrée en **Figure 42**). La différence entre la surface BET et la surface externe peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité. Cependant, elle n'est que de 5 m<sup>2</sup>/g, ce qui est très faible.

La courbe d'hystérèse présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est de type H1 dans la classification de l'IUPAC. La forme de l'hystérèse indique que la distribution des mésopores est très étroite. Il est ainsi possible d'estimer rapidement leur taille moyenne en supposant que les pores sont cylindriques à l'aide de l'équation suivante :

$$\bar{D}_p = 4 \frac{V_p}{S_{spé}}$$

où  $V_p$  est le volume de pores mésoporeux obtenu à la désorption et  $S_{spé}$  la surface spécifique déterminée par BET. La taille moyenne des pores obtenue est 29 nm. La méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH)<sup>174</sup> renseigne plus précisément sur la distribution des pores : elle est homogène et centrée sur une taille de pore de 35 nm (**Figure 43**), soit environ 1/3 de la taille des particules déterminée par analyse TEM (**Figure 35**). La mésoporosité observée dans notre échantillon n'est donc pas inhérente aux particules mais découle directement de l'empilement de celles-ci à l'état de poudre. Les particules de silice Stöber sont par conséquent peu poreuses et relativement denses. Ce résultat est cohérent avec la littérature.<sup>172,175</sup>

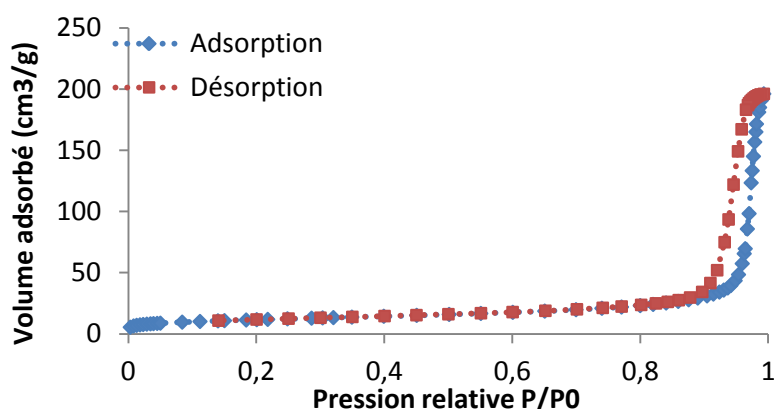


Figure 41 – Isotherme d'adsorption de  $N_2$  à 77 K par la silice de 100 nm

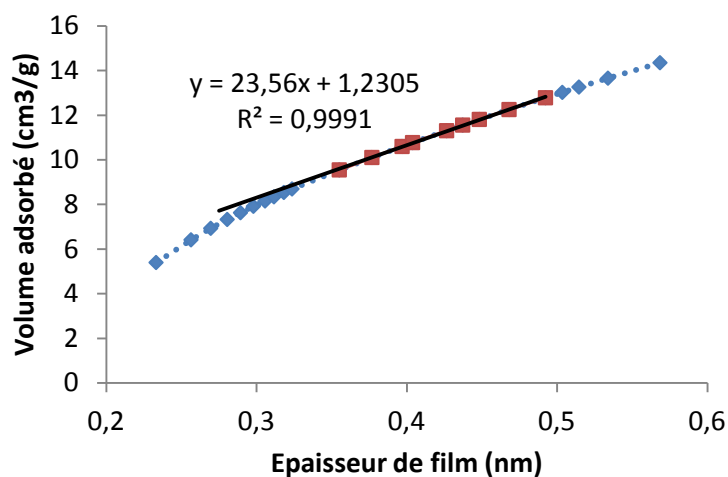


Figure 42 – Courbe transformée « t » de l'isotherme d'adsorption de la silice de 100 nm

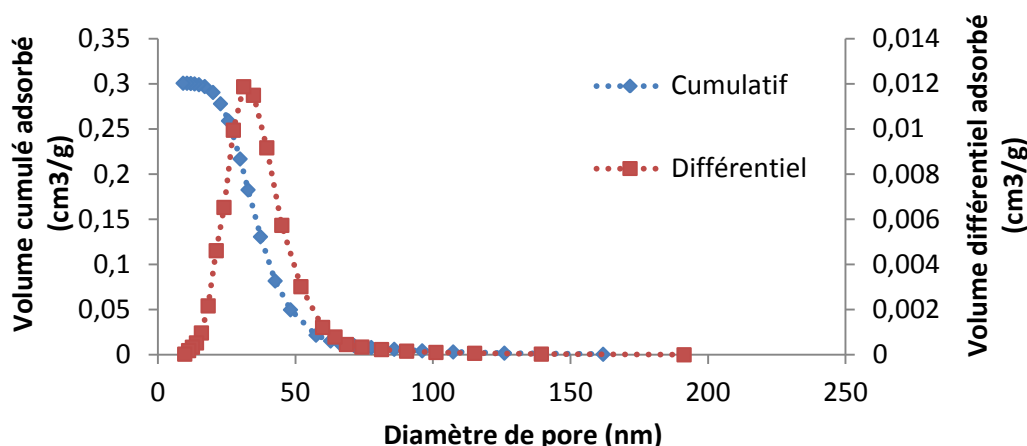


Figure 43 – Dispersion des diamètres de pore déterminée par la technique BJH

### 2.1.3. Fonctionnalisation de surface par des organosilanes

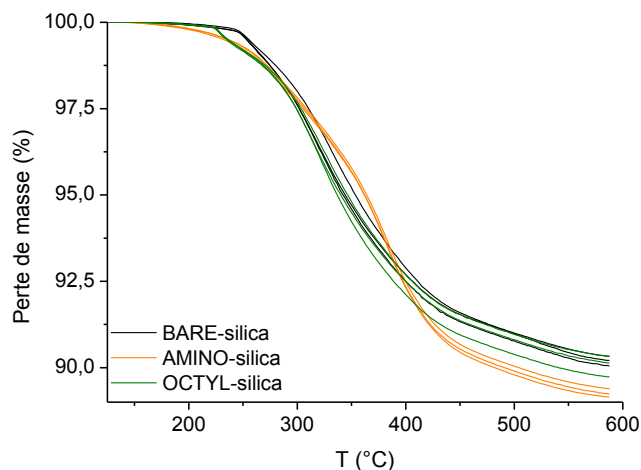
Dans le chapitre 1, nous avons vu que la silice parfaitement hydrolysée présente environ 4 groupes silanols par  $\text{nm}^2$  de surface.<sup>48</sup> Ces silanols sont réactifs vis-à-vis des organosilanes qui ont la capacité de s'absorber à la surface par réaction d'hydrolyse puis condensation accompagnée d'un dégagement d'alcool. Les acides et les bases catalysent l'hydrolyse des organosilanes.<sup>176-178</sup>

Le taux de greffage en surface peut être déterminé par comparaison des pertes de masse de particules de silice non fonctionnalisées et greffées dans la plage 150-600°C. En effet, sous flux d'oxygène, les parties carbonées d'un échantillon sont éliminées majoritairement autour de 300-400°C par combustion. La densité de greffage  $G_d$  en nombre de greffon/ $\text{nm}^2$  de surface est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$G_d = \frac{(\Delta m_G - \Delta m_B) N_A}{M_G S_{BET}}$$

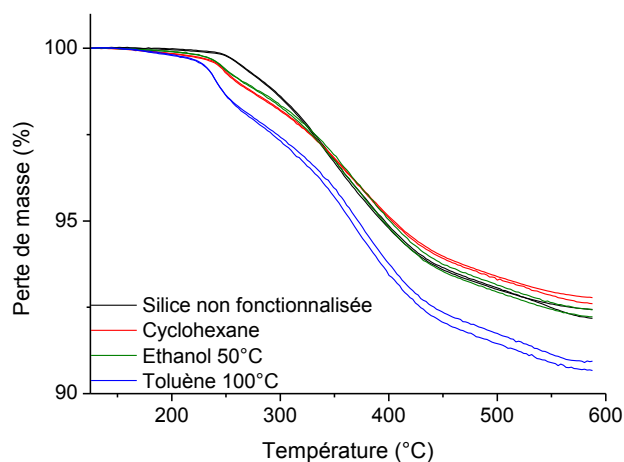
Où  $\Delta m_G$  et  $\Delta m_B$  sont respectivement la perte de masse entre 150°C et 600°C de la silice fonctionnalisée et non fonctionnalisée,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M_G$  la masse molaire de la partie organique du greffon et  $S_{BET}$  la surface spécifique de la silice non fonctionnalisée déterminée par BET.

Le greffage des organosilanes (3-aminopropyltriméthoxysilane) (AMINO) et n-octyltriéthoxysilane (OCTYL) a d'abord été réalisé directement dans le milieu réactionnel en large excès, soit 100 greffons par  $\text{nm}^2$  de surface. Le greffage dans le mélange éthanol/eau/ammoniaque est favorable à l'organosilane AMINO : le taux de greffage obtenu est de 0,16 mmol/g ou 2,2 greffons/ $\text{nm}^2$  (Figure 44, cf annexe expérimentale pour détails). En revanche, il n'y a pas de différence significative de perte de masse entre la silice OCTYL et la silice BARE dans ce cas. En effet, le milieu réactionnel n'est pas un bon solvant du greffon OCTYL. Lorsque le greffage est réalisé dans du toluène à 100°C, le taux de greffage atteint est de 2 greffons/ $\text{nm}^2$ .



**Figure 44** – Perte de masse des silices fonctionnalisées AMINO et OCTYL (la fonctionnalisation a été effectuée directement dans le milieu réactionnel)

Dans le cas de l’organosilane porteur d’une fonction époxyde terminale (GLYMO), le greffage ne peut être réalisé directement dans le milieu réactionnel car la fonction époxyde serait détériorée (ouverture de cycle). Le protocole de greffage doit donc être adapté. Différentes conditions de greffage (nature du solvant et température) ont été testées. Seul le greffage à chaud dans le toluène s’est avéré efficace avec un greffage de 0.13 mmol/g soit environ 2 greffons/nm<sup>2</sup> mesuré par ATG (**Figure 45**).



**Figure 45** – Perte de masse de la silice fonctionnalisée GLYMO en fonction des conditions de greffage

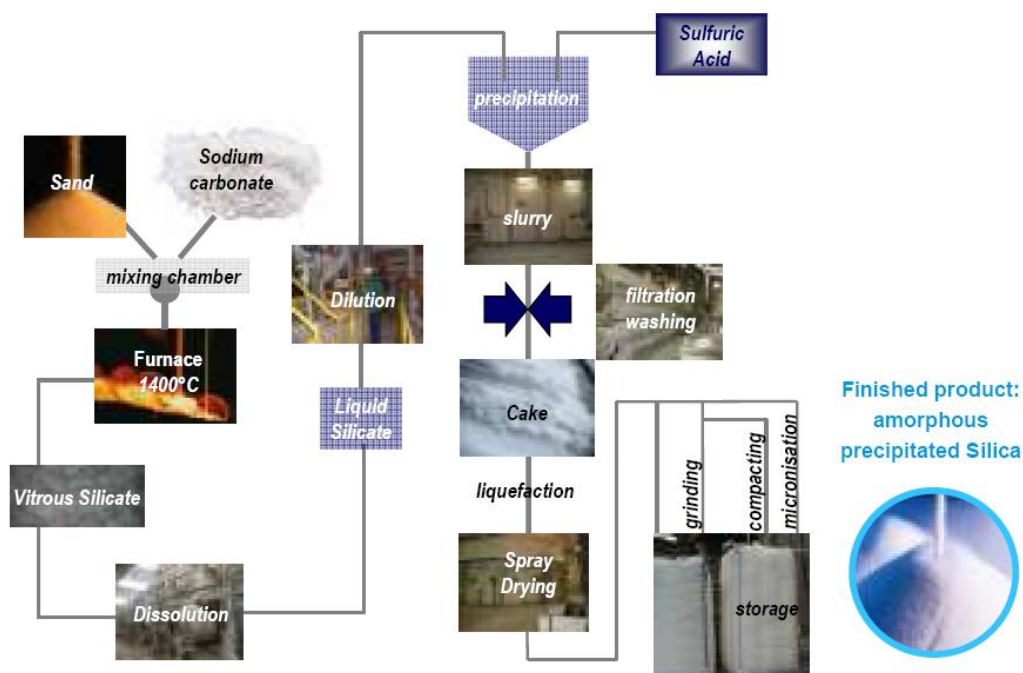
## 2.2. Silice de précipitation industrielle

Dans cette partie, la procédure de synthèse et les caractéristiques physico-chimiques de la silice de précipitation industrielle Zeosil® 1165MP sont détaillées à des fins de

comparaison avec la silice monodisperse synthétisée au laboratoire. Ces données sont issues de fiches techniques de Solvay disponibles en ligne et de la littérature.

### 2.2.1. Synthèse et morphologie

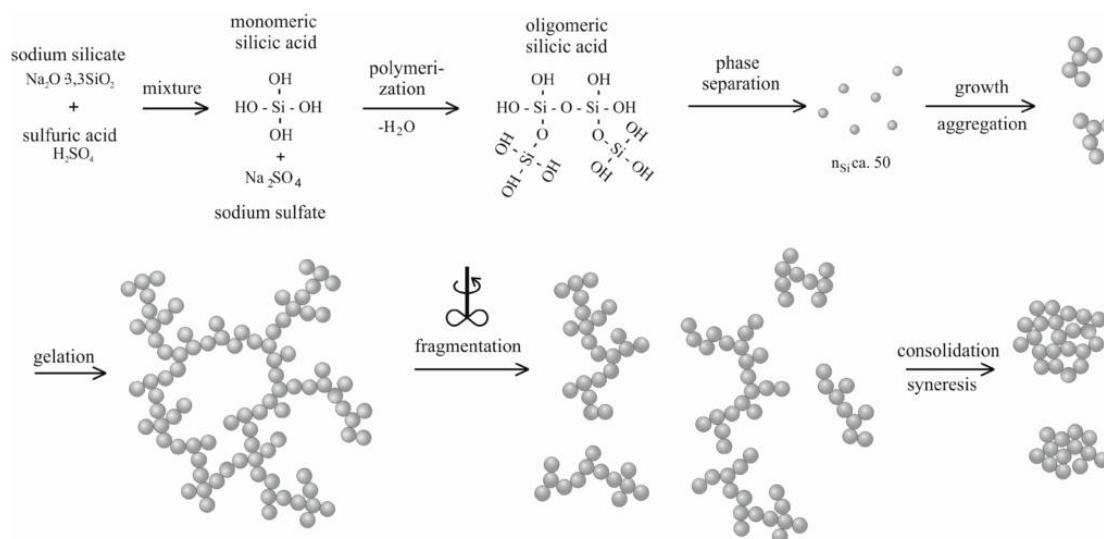
Le procédé de synthèse de la silice (**Figure 46**) débute par la préparation de silicate de sodium par fusion de sable très pur (sable de Fontainebleau composé à 99% de  $\text{SiO}_2$ ) dans des fours à haute température ( $1400^\circ\text{C}$ ). Les étapes suivantes de dissolution, de dilution, de précipitation, de filtrage et de séchage vont définir les propriétés physico-chimiques et morphologiques de la silice de précipitation. L'étape de précipitation détermine la morphologie des particules. La filtration permet de contrôler la pureté finale du produit par des lavages successifs et de diminuer la teneur en eau. Après filtration, un gâteau de silice est obtenu. Ce gâteau est délité et un agent fluidifiant est ajouté à la suspension avant séchage (aluminates, soude ou ammoniac) pour détruire le réseau à longue distance. Le séchage est réalisé par atomisation (pulvérisation en gouttelettes fines) de la suspension dans une chambre chaude. Cette étape conditionne certaines propriétés physico-chimiques du produit obtenu : morphologie (forme, porosité), cohésion et taux d'humidité.



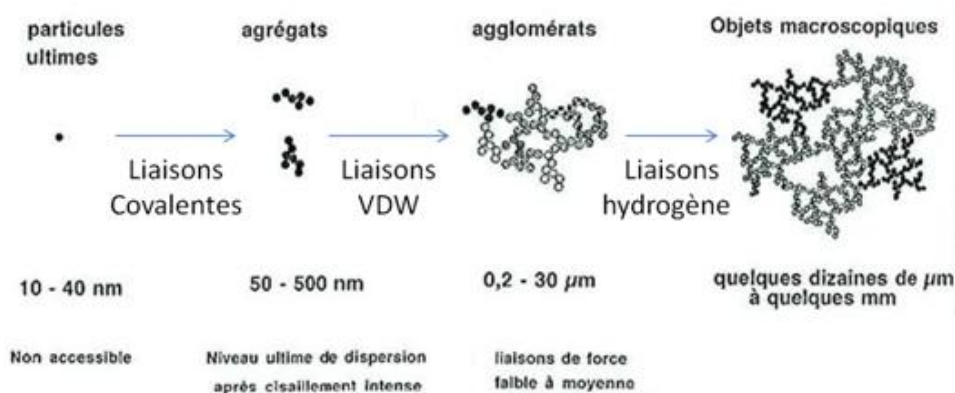
**Figure 46** – Procédé industriel de formation de la silice de précipitation (extrait de Guy<sup>179</sup>)

Les silices précipitées proviennent de la polymérisation en solution d'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (**Figure 47**). Communément, l'acidification à l'acide sulfurique de solutions aqueuses de silicate de sodium permet la formation d'acide silicique, qui se polymérise avec une déshydratation partielle intermoléculaire et conduit *in fine* à la silice  $\text{SiO}_2$ . Pendant cette étape de précipitation, les propriétés du produit peuvent être modifiées en changeant la composition, le temps de réaction, la température et la concentration afin de jouer, par exemple, sur la densité des groupes silanols de surface du produit final.

La technologie de séchage propre à Solvay permet d'obtenir des particules de silice sous forme de microperles, amas d'agglomérats, eux-mêmes composés d'un ensemble d'agrégats. Les agrégats sont formés de particules primaires liées irréversiblement. La **Figure 48** donne un aperçu des différentes entités décrites précédemment ainsi que de leurs tailles respectives.



**Figure 47** – Mécanisme de précipitation de la silice industrielle (extrait de Wilhelm et Kind<sup>180</sup>)



**Figure 48** – De la particule élémentaire à l'agglomérat (adapté de Bomal et al.<sup>181</sup>)

### 2.2.2. Domaines d'utilisation

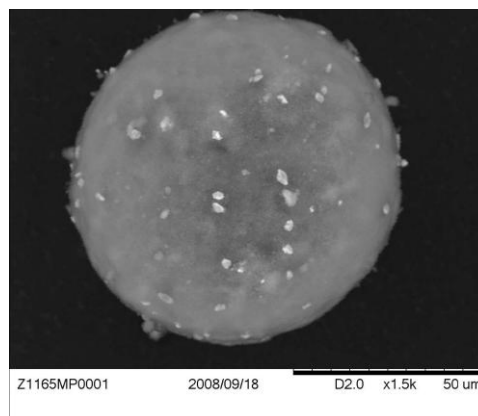
La silice précipitée est une charge minérale utilisée dans de nombreuses applications. Elle a trois fonctions principales :

- absorption : agent fluidifiant et agent anticoagulant dans l'alimentation humaine/animale et les poudres ;
- abrasion et épaissement : ingrédient actif dans les dentifrices, le papier, le ciment...

- renforcement : charge de renforcement dans l'industrie du caoutchouc (semelles de chaussures, pneumatiques : réduction de la résistance au roulement, amélioration de l'adhérence sur sol humide...).

### 2.2.3. Caractéristiques physico-chimiques

La silice de précipitation utilisée dans cette étude est un produit Solvay, la Zeosil® 1165MP (Z1165MP). Cette silice se présente sous la forme de microperles de 200 à 300 µm de diamètre, une image de microscopie à balayage (SEM) des ces microperles est donnée en **Figure 49**.



**Figure 49** – Image SEM d'une microperle de silice industrielle Z1165MP (extrait de Boudimbou<sup>182</sup>)

La Z1165MP, couramment utilisée dans l'industrie automobile, a été largement étudiée dans de nombreux travaux de thèse.<sup>182-185</sup> Les caractéristiques regroupées dans le **Tableau 5** sont issues de ces travaux et des fiches produits fournies par Solvay. Cette silice, qualifiée de hautement dispersible, a une surface spécifique BET de 160 m<sup>2</sup>/g.

Technique	Grandeur mesurée	Z1165MP
BET	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	165
Porosimétrie Hg	Diamètre moyen des pores (nm)	29
SAXS	Diamètre moyen des particules élémentaires (nm)	20
Pycnométrie He	Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm <sup>3</sup> )	2,19±0,004
ATG	Humidité (2h@105°C) (%)	7,6
Solubilité	Teneur en sels (%)	≤2
Solution aqueuse 5wt%	pH	6-7
	Nombre de OH/nm <sup>2</sup>	6-8

**Tableau 5** – Caractéristiques physico-chimiques de Z1165MP

### 2.2.4. Fonctionnalisation

Le greffage de la silice Z1165MP par un agent de recouvrement ou greffon (GLYMO/OCTYL/AMINO) a été réalisé en voie solvant dans du cyclohexane. Ce solvant est aprotique et apolaire. Il permet de limiter la condensation des silanes entre eux et favorise leur condensation à la surface de la silice.

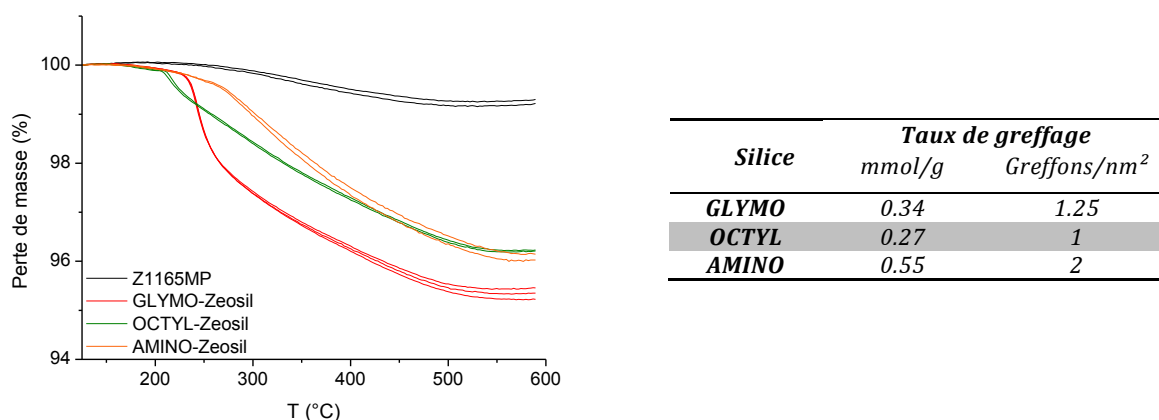
Le mode opératoire se décompose en plusieurs étapes (détaillées dans la partie expérimentale) :

- préparation d'une dispersion de microperles à 250 g/L dans du cyclohexane et ajout de l'agent de recouvrement (9-12 wt% selon la nature de l'organosilane) ;



- imprégnation du silane en surface de la silice par agitation mécanique de la dispersion à température ambiante ;
- chauffage à 50°C pour évaporer le solvant sous pression réduite (évaporateur rotatif) ;
- augmentation de la température à 90°C quand le solvant s'est évaporé pour permettre la condensation des silanes à la surface de la silice ;
- lavages au cyclohexane puis tétrahydrofurane et séchage une nuit sous vide à 80°C.

Le taux de greffage a été déterminé par analyse thermogravimétrique (**Figure 50**). Par comparaison avec la perte de masse de Z1165MP non fonctionnalisée entre 150 et 600°C, il est possible de remonter au taux de greffage des silices fonctionnalisées. Les taux de greffage varient entre 1 et 2 greffon/nm<sup>2</sup> selon la nature du greffon. L'organosilane AMINO présente un taux de greffage supérieur aux autres grâce à la présence de la fonction amine qui favorise la réaction.



**Figure 50** – Pertes de masse mesurées par analyse thermogravimétrique et taux de greffage correspondants pour de la silice Z1165MP fonctionnalisée par différents organosilanes.

### 3. Préparation des composites

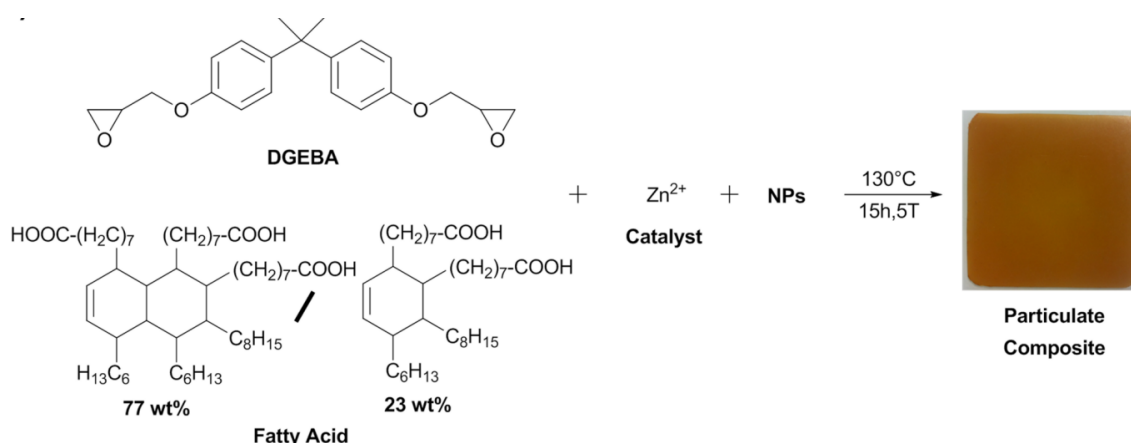
#### 3.1. Dispersion des charges dans la matrice

La mise en œuvre des composites a été optimisée sans solvant. La technique de dispersion a été adaptée à la nature de la charge : particules monodisperses ou silice de précipitation.

##### 3.1.1. Dispersion des particules de silice monodisperses

La silice monodisperse, fonctionnalisée ou non, est utilisée sous forme de poudre à un taux de charge de 25 ou 40 wt.%. La surface des particules est activée par un traitement

thermique : la silice est déshydratée sous vide par chauffage graduel de 25°C à 150°C en 30 minutes. Cette poudre est ensuite mélangée manuellement à DGEBA sous forme solide dans un mortier. Le mélange de poudres est placé à l'étuve pour faire fondre DGEBA et obtenir une pâte blanche (5 minutes, 130°C). Ce mélange visqueux est à nouveau broyé 5 minutes au mortier. La quantité ajoutée de Pripol 1040 + catalyseur (acides gras et diacétate de zinc) est ajustée pour assurer la stœchiométrie 1/1 en fonctions acide carboxylique et époxyde. Les composants sont mélangés manuellement sous pistolet chauffant jusqu'à ce que la viscosité du milieu diminue fortement et que son aspect soit visuellement homogène. Le mélange est alors versé rapidement dans un moule (entre deux plaques métalliques recouvertes de papier siliconé) et placé dans une presse chauffante sous 5 tonnes à 130°C pendant 15 heures. Le schéma réactionnel global est donné **Figure 51** :



**Figure 51** - Formulation des composites

### 3.1.2. Dispersion de la silice de précipitation

Dans le cas de la silice de précipitation, fonctionnalisée ou non, le mélange contenant les monomères et 25 wt.% de charges est suffisamment visqueux pour être mélangé dans un malaxeur (**Figure 53**).



**Figure 52** - Mélange avec silice Z1165MP ayant pris en masse après 10 min sous vide à 130°C

En sortie du malaxeur, le mélange est beaucoup plus visqueux que celui obtenu avec la silice Stöber et il est difficile de diminuer sa viscosité par chauffage au pistolet sans démarrer la réticulation du matériau. Le mélange contenant beaucoup d'air, de nombreuses bulles sont présentes dans les plaques si on le presse sans étape préalable de chauffage sous vide. 3 minutes sous vide à 130°C donnent des résultats acceptables. Une durée plus longue entraîne des risques de prise en masse avant pressage (**Figure 52**).

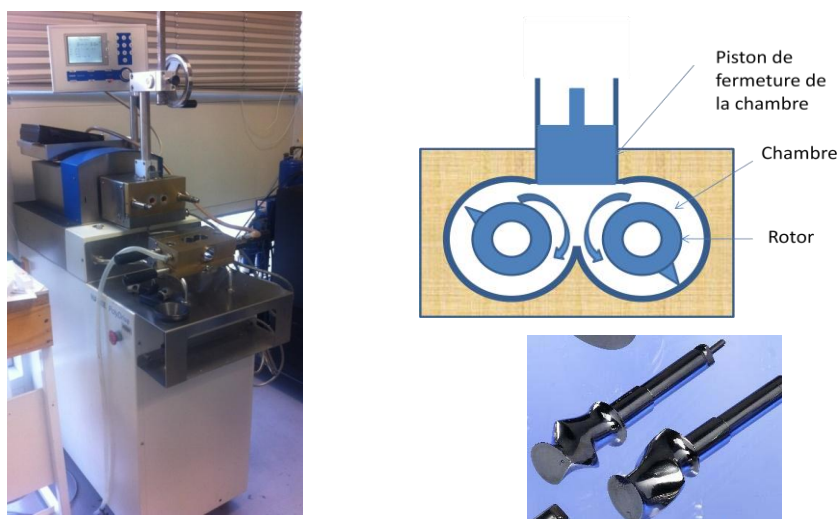


Figure 53 – Malaxeur Haake Polydrive et Rotors BanBury

### 3.2. Importance du séchage des charges

La synthèse des particules de silice monodisperses est effectuée dans l'éthanol et leur fonctionnalisation de surface par des organosilanes produit également un alcool (méthanol ou éthanol). Or, les molécules d'alcool sont des compétiteurs des fonctions époxyde lors de la formation du réseau. Ces molécules créent des bouts de chaînes et modifient donc le taux de réticulation du réseau. Il est donc primordial de procéder à une étape de séchage efficace des charges préalablement à la réalisation des composites. Sans cela, des modifications importantes peuvent être observées sur les propriétés mécaniques, telle qu'une diminution de la température de transition vitreuse du matériau et une diminution de son module (Figure 54).

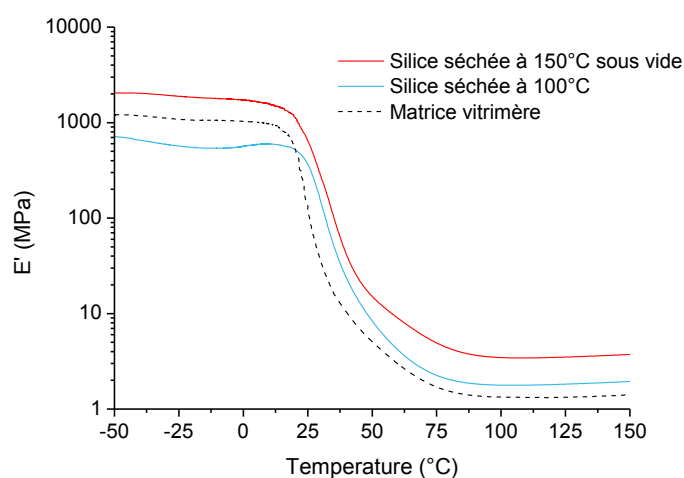


Figure 54 – Evolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température mesuré par analyse mécanique dynamique (DMA) en géométrie tension de film (1Hz, 3°C/min). Matrice vitrimère : témoin sans silice.

## Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré comment réaliser de façon simple et efficace des composites constitués d'une matrice vitrimère époxy-acide et de charges de silice.

La synthèse de particules de silice sphériques et monodisperses a été réalisée selon le procédé Stöber, par hydrolyse et condensation d'un orthosilicate en milieu basique. La taille des particules obtenues est contrôlée par la température, le solvant et les quantités relatives des différents réactifs.

La modification de surface des charges de silice est réalisée par greffage d'organosilanes, porteurs de groupes octyle, époxyde ou amine. Il est nécessaire d'adapter le protocole de fonctionnalisation à la nature de la fonction réactive de l'organosilane. Le taux de greffage peut être déterminé par analyse thermogravimétrique : 2 greffons/nm<sup>2</sup> pour la silice monodisperse et 1 à 2 greffons/nm<sup>2</sup> pour la silice de précipitation.

Des matériaux composites époxy-acide/silice ont été réalisés avec les deux types de silice, fonctionnalisées ou non, et ils sont visuellement homogènes. Les propriétés mécaniques de ces composites et l'étude de l'effet des charges sur les propriétés vitrimères seront présentées en détail dans le chapitre 3.

## Partie expérimentale

### Matériel

Tous les produits utilisés pour préparer les composites sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans étape de purification préalable. Le Pripol® 1040, un mélange d'acides gras contenant 23 wt.% de dimères et 77 wt.% de trimères (296 g/mol de fonction COOH) a été fourni par Croda. Le bisphénol A de diglycidyl éther (DGEBA, DER 332), le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (97%), le tétraéthylorthosilicate (TEOS, 98%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich, ainsi que les solvants. L'acétate de zinc dihydraté (ACS, 98.0-101.0%), n-octyltriéthoxysilane (95%) et le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (97%) ont été achetés chez Alfa Aesar. L'ammoniaque (35 wt% en NH<sub>3</sub>) vient de Fisher Chemicals. La silice de précipitation Z1165MP a été fournie par Solvay. L'eau provient d'un système de purification Millipore Milli-Q.

### Synthèses

#### ✓ Particules de silice monodisperses

Les particules de silice monodisperses ont été préparées en utilisant la méthode Stöber.<sup>47</sup> Pour obtenir des particules de taille moyenne de 100 nm, 800 mL d'éthanol absolu et 48 mL d'ammoniaque ont été mélangés sous agitation magnétique pendant 15 minutes à température ambiante. 24 mL de TEOS sont ensuite ajoutés rapidement et la solution

résultante est laissée sous agitation une nuit. Les particules de silice sont récupérées par centrifugation (8500 rpm, 45 minutes), lavées 4 fois avec 400 mL d'éthanol puis séchées une nuit sous vide à 80°C.

Pour obtenir des particules fonctionnalisées amine, l'organosilane AMINO (100 molécules par nm<sup>2</sup> de surface) est ajouté directement dans le milieu réactionnel après 7 heures de croissance des particules. Le mélange est laissé au moins 10 heures sous agitation à température ambiante puis les particules sont lavées et séchées suivant le même protocole que pour les particules non fonctionnalisées.

La fonctionnalisation avec GLYMO ou OCTYL est réalisée sur des particules lavées, séchées et redispersées dans du toluène (10 wt.% en particules, excès de 100 molécules par nm<sup>2</sup> de surface) à 100°C pendant 15 heures. Les particules sont lavées avec du toluène, de l'éthanol puis séchées une nuit sous vide à 80°C.

La silice non fonctionnalisée est nommée BARE-silica. Les silices fonctionnalisées sont nommées d'après le nom du greffon, par exemple GLYMO-silica.

Taux de greffage déterminés par ATG (cf annexe expérimentale pour détails) :

- GLYMO-silica : 2 greffons/nm<sup>2</sup>
- AMINO-silica : 2,2 greffons/nm<sup>2</sup>
- OCTYL-silica : 2 greffons/nm<sup>2</sup>

✓ Fonctionnalisation de Z1165MP

La silice de précipitation Zeosil® 1165MP (80g) est ajoutée à 320 mL de cyclohexane. L'organosilane 3-aminopropyltriméthoxysilane (9,5 wt.%, quantité équivalente à 2 molécules / nm<sup>2</sup>) est ensuite ajouté et le mélange est agité 30 minutes à température ambiante pour permettre l'imprégnation des microperles avec la solution. Le solvant est évaporé à 55°C sous pression réduite puis le chauffage est poussé à 90°C pendant 1 heure pour permettre la condensation de l'organosilane à la surface de la silice. La silice fonctionnalisée amine est enfin lavée avec 500 mL de cyclohexane puis 200 mL de THF pour éliminer les réactifs et séchée sous vide à 80°C pendant une nuit. Le taux de greffage déterminé par ATG est 2 molécules/nm<sup>2</sup>.

La silice non fonctionnalisée est nommée BARE-Zeosil. La silice de précipitation fonctionnalisée est nommée d'après le nom du greffon, par exemple GLYMO-Zeosil.

Taux de greffage déterminés par ATG :

- GLYMO-Zeosil : 1,25 greffons/nm<sup>2</sup>
- AMINO-Zeosil : 2 greffons/nm<sup>2</sup>
- OCTYL-Zeosil : 1 greffons/nm<sup>2</sup>

### **Formulation des composites**

Tous les composites ont été réalisés à partir de la même matrice vitrimère époxy-acide. La dispersion des charges a été réalisée sans solvant. Pour les deux types de charges

considérés (particules et silice de précipitation), une étape de séchage préalable à 150°C sous vide pendant 30 minutes a été effectuée pour « activer » la surface de la silice avant de les incorporer dans la matrice organique.

✓ Incorporation du catalyseur dans le mélange d'acides gras

Le Pripol™ 1040 (200 g) et l'acétate de zinc dihydraté (14.8 g, 10 mol% par rapport aux fonctions acides) sont versés dans un ballon à fond rond d'1 L. L'acétate de zinc est dissout par augmentation graduelle de la température jusqu'à 180°C. Le mélange est maintenu sous vide à 180°C jusqu'à ce que tout l'acide acétique formé par l'échange de ligands ait été éliminé (environ 24 h). Ce mélange est désigné dans la suite par Pripol 1040 + catalyseur.

✓ Formulation des composites contenant des particules de silice monodisperses

Les particules de silice (6.5 g, fonctionnalisées ou non) sont mélangées à DGEBA (7.14 g) au mortier jusqu'à homogénéisation visuelle (15 minutes). Le mélange est ensuite transvasé dans un bécher en PTFE et la quantité ajoutée de mélange Pripol 1040 + catalyseur est ajustée pour respecter une stœchiométrie 1/1 en fonctions époxyde et en fonctions acide. Le tout est mélangé et chauffé à 130°C puis versé dans un moule en laiton (10cmx10cmx0.15cm) placé entre deux feuilles de papier siliconé anti-adhésif. Le matériau est cuit sous presse sous 5 tonnes à 130°C pendant 15 heures. Des composites contenant 25 wt% et 40 wt% en particules, correspondant respectivement à 15 et 25 V/V%, ont été ainsi réalisés.

Ils sont désignés X wt% GREFFON-silica composite dans la suite du manuscrit, X étant le pourcentage massique de charges de silice et GREFFON pouvant signifier BARE, AMINO, OCTYL ou GLYMO.

✓ Formulation des composites contenant de la silice de précipitation

La silice de précipitation (fonctionnalisée ou non, 22.5 g), DGEBA (24.8 g) et le mélange Pripol 1040 + catalyseur (42.6 g) sont mélangés grossièrement avant d'être placés dans un malaxeur Haake Polydrive équipé de rotors BanBury. Après homogénéisation une heure à 25°C et 100 rpm, le mélange visqueux est étalé sur un papier siliconé anti-adhésif, chauffé 3 minutes sous vide à 130°C pour éliminer les bulles d'air issues du malaxage, et placé dans un moule en laiton (10cmx10cmx0.15cm) sous presse à 130°C sous 5 tonnes pendant 15 heures.

Ils sont désignés X wt% GREFFON-Zeosil composite dans la suite du manuscrit, X étant le pourcentage massique de charges de silice et GREFFON pouvant signifier BARE, AMINO, OCTYL ou GLYMO.



## **Chapitre 3**

### **Composites époxy-acide/silice : Influence de la nature des interactions charge/matrice sur les propriétés mécaniques, thermiques et vitrimères**

---





<b>CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA NATURE DES INTERACTIONS CHARGE/MATRICE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES, THERMIQUES ET VITRIMERES DE COMPOSITES EPOXY-ACIDE/SILICE .....</b>	<b>83</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>83</b>
<b>1. Vitrimère époxy-acide : un réseau chimique insoluble et malléable comme le verre .....</b>	<b>84</b>
1.1. Réseau permanent à basse température .....	84
1.2. Liquide viscoélastique à haute température .....	86
1.3. Propriétés remarquables .....	87
<b>2. Gonflement des composites en solvant : sonde de l'adhésion interfaciale .....</b>	<b>88</b>
2.1. Généralités sur le gonflement en solvant de réseaux polymères et de composites .....	88
2.2. Influence de l'affinité matrice/solvant sur le gonflement des composites .....	90
2.3. Influence de la nature des interactions avec la matrice et du taux de charge .....	91
<b>3. Composites époxy-acide/silice contenant de la silice monodisperse sphérique .....</b>	<b>93</b>
3.1. Dispersion des charges : une étude qualitative par microscopie électronique à transmission	93
3.2. Analyses thermiques .....	95
3.3. Résistance au solvant et relaxation de contraintes .....	96
3.4. Effet des charges sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations .....	98
3.5. Effet de la taille des particules de silice sur les propriétés .....	100
<b>4. Passage à la silice de précipitation .....</b>	<b>102</b>
4.1. Dispersion des charges et propriétés thermiques .....	102
4.2. Propriétés mécaniques aux grandes déformations .....	104
4.3. Propriétés vitrimères .....	104
<b>Conclusions .....</b>	<b>106</b>



## **Chapitre 3 : Influence de la nature des interactions charge/matrice sur les propriétés mécaniques, thermiques et vitrimères de composites époxy-acide/silice**

### **Introduction**

Les vitrimères sont des réseaux polymères réticulés chimiquement par des liens réversibles leur conférant une certaine malléabilité. La libre dynamique des échanges est primordiale. Ajouter des charges dans de tels réseaux doit permettre leur renforcement mais risque de limiter la mobilité des chaînes à proximité des interfaces charge/matrice.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'influence d'un taux important de charges inorganiques sur les propriétés mécaniques et vitrimères de la matrice époxy-acide décrite au chapitre 2. Notamment, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'impact de la nature des interactions à l'interface silice/réseau époxy-acide (électrostatiques, liaisons hydrogène, liaisons hydrophobes, liaisons covalentes permanentes ou réversibles...) sur ces propriétés. En effet, en choisissant soigneusement les organosilanes selon leur fonction chimique terminale, nous avons pu régler la nature et la force des interactions matrice/silice. Ainsi, pour améliorer l'adhésion charge/matrice tout en facilitant les réactions de transestérifications à proximité et en surface des particules, notre stratégie a été de lier particules et matrice par des liens covalents réversibles (**Schéma 1**).

Pour en démontrer la validité, nous avons également étudié des composites pour lesquels les charges ne sont pas liées chimiquement au réseau. Dans ce cas, les interfaces sont régies par des forces faibles qui dépendent de l'état de surface des particules : interactions majoritairement électrostatiques et liaisons hydrogène pour des particules de silice non fonctionnalisées (polaires) ou interactions de van der Waals pour des particules de silice rendues hydrophobes.

Dans une première partie, les propriétés vitrimères d'un réseau époxy-acide seront présentées. Dans une seconde partie, on montrera comment les tests de gonflement permettent de caractériser l'adhésion interfaciale entre la silice et la matrice. Les propriétés thermiques, mécaniques et vitrimères des composites de silice monodisperses seront ensuite étudiées en fonction de la nature de l'interface, du taux de charge et de la taille des charges. Enfin, nous montrerons dans une dernière partie, que le concept de renforcement de matrices vitrimères époxy-acide peut être transposé efficacement aux charges utilisées plus communément dans l'industrie.

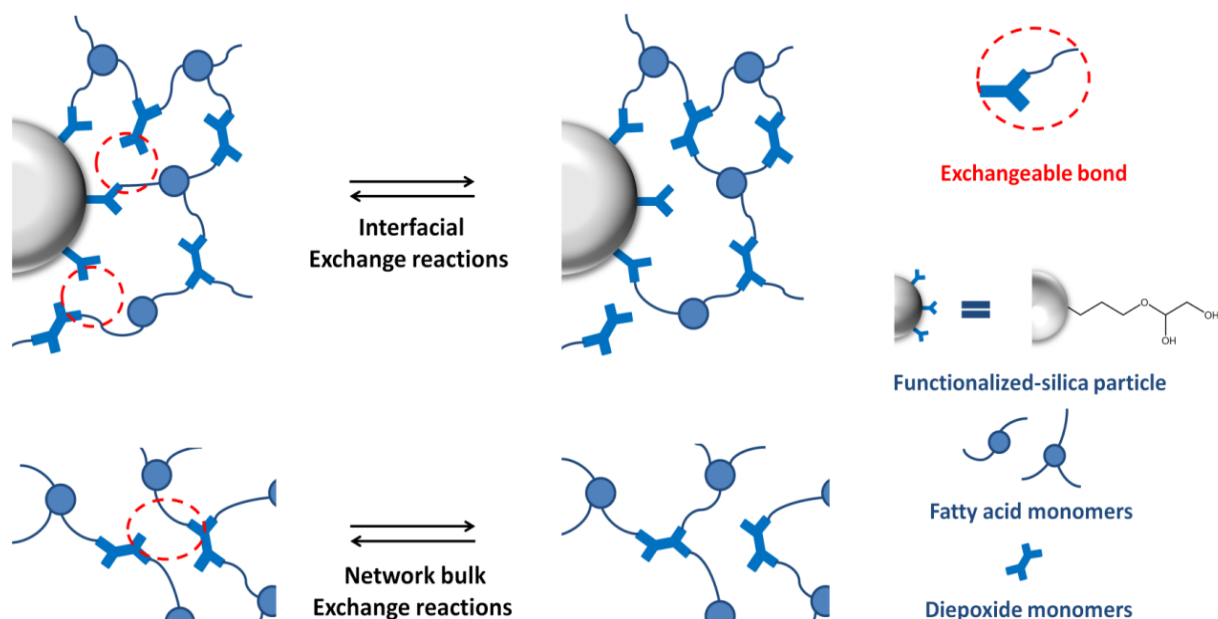


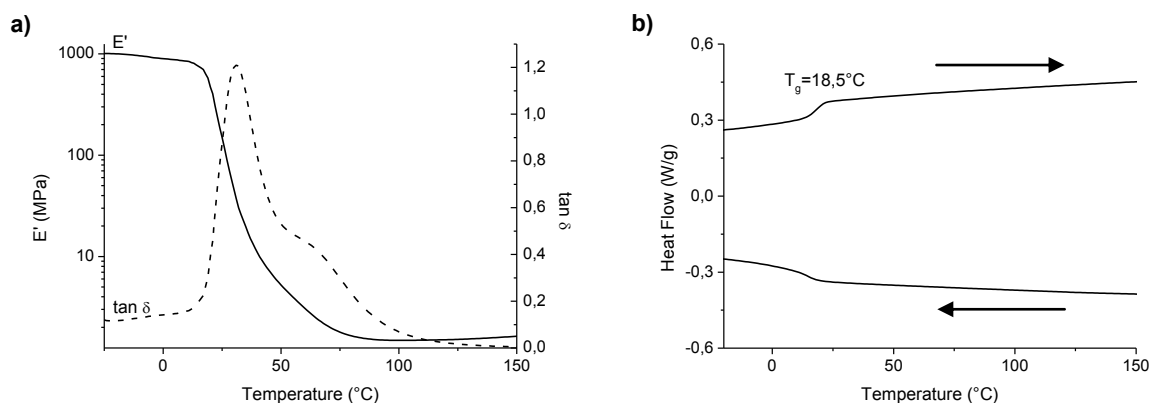
Schéma 1 – Réactions d'échange dans la matrice vitrimère et à l'interface charge/matrice

## 1. Vitrimère époxy-acide : un réseau chimique insoluble et malléable comme le verre

Cette partie rappelle le concept de vitrimère et présente les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice vitrimère époxy-acide utilisée pour la formation des composites époxy-acide/silice.

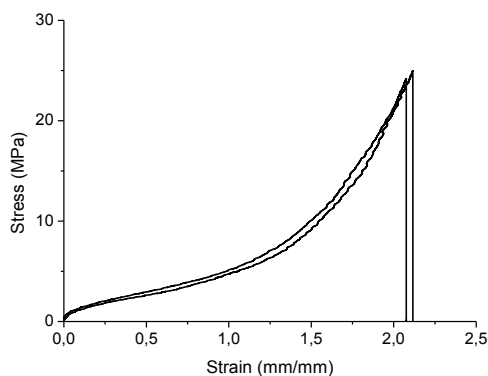
### 1.1. Réseau permanent à basse température

La réaction d'estérification, catalysée par des ions  $Zn^{2+}$ , entre le bisphénol A de diglycidyl éther et un mélange de triacides et diacides carboxyliques gras conduit à la formation d'un réseau permanent fortement réticulé à température ambiante. La quantité de zinc est fixée à 10 mol% par rapport aux acides tout au long de la thèse. Le réseau présente une température de transition vitreuse  $T_g$  de 18.5°C (DSC, **Figure 55b**). L'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température montre, qu'au-delà de  $T_g$ ,  $E'$  atteint une nouvelle valeur-plateau de l'ordre de 1-2 MPa (**Figure 55a**). L'épaule observé sur  $\tan\delta$  est causé par le fort taux de zinc employé. En effet, avec 5 mol.% en zinc, cet épaulement n'est plus visible. Il pourrait être dû à une hétérogénéité induite par des zones plus riches en zinc mais cela reste à démontrer.



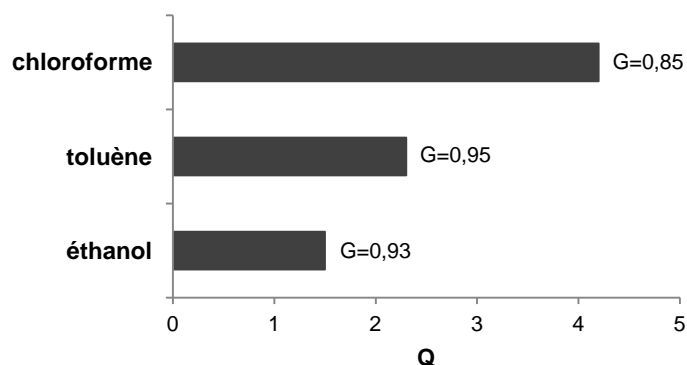
**Figure 55 – a)** Evolution de  $E'$  et  $\tan \delta$  ( $E''/E'$ ) en fonction de la température mesurés par DMA en géométrie tension de film (1Hz, 3°C/min) et **b)** thermogramme DSC (10°C/min) obtenu pour un réseau époxy-acide contenant 10 mol.% de zinc

Une expérience de traction permet d'obtenir le module d'Young et les propriétés à la rupture du réseau vitrimère. A 25°C, le matériau se comporte comme un élastomère : il présente une elongation à la rupture de 210% et une contrainte de 25 MPa (**Figure 56**). Le module d'Young, estimé par ajustement linéaire de la courbe de la contrainte pour une déformation comprise entre 1 et 3%, est de  $12 \pm 2$  MPa.



**Figure 56 –** Essais de traction réalisés à 25°C à 10 mm/min sur une éprouvette plane de 1-2 mm d'épaisseur et  $20 \times 5 \text{ mm}^2$  de surface

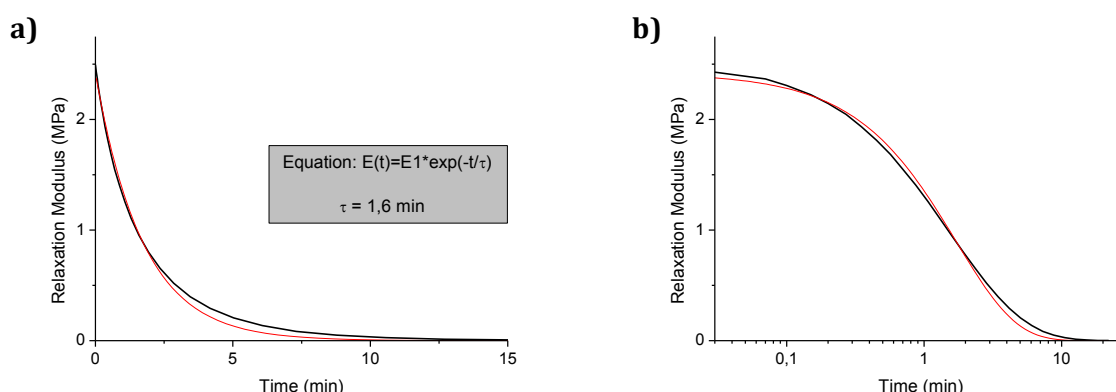
Le réseau polymère gonfle, sans se dissoudre, à température ambiante dans des solvants tels que le chloroforme, le toluène et l'éthanol, prouvant qu'il est réticulé. La meilleure affinité entre solvant et matrice est observée avec le chloroforme dans lequel le taux de gonflement  $Q$  dépasse 400%. Dans ce solvant, la fraction de gel  $G$  mesurée par perte de masse après séchage est de 85%. Les extractibles sont composés majoritairement d'oligomères de courte taille (assemblage de quelques monomères) non attachés au réseau.



**Figure 57** – Taux de gonflement  $Q$  et fractions de gel  $G$  d'échantillons de réseau époxy-acide (disques plans de 8 mm de diamètre et 1-2 mm d'épaisseur)

## 1.2. Liquide viscoélastique à haute température

Une expérience de relaxation de contraintes, réalisée pour une déformation constante de 3 %, (**Figure 58**) montre que le réseau époxy-acide catalysé au zinc est capable de relaxer totalement les contraintes à chaud : il flue, ce qui caractérise un comportement de liquide viscoélastique.

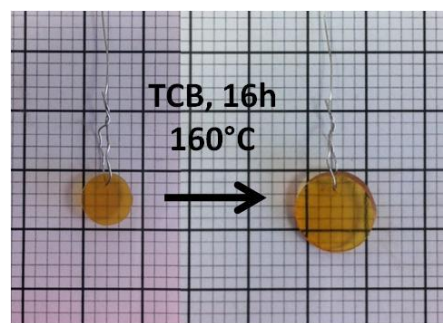


**Figure 58** – Expérience de relaxation de contraintes réalisée en DMA à 190°C en géométrie tension de film et pour une déformation de 3% (gauche : représentation linéaire, droite : représentation semi-logarithmique)

La relaxation de contraintes observée suit une décroissance quasi-exponentielle : aux temps longs, la courbe expérimentale s'éloigne de la courbe obtenue par ajustement exponentiel suivant la relation (1). Le comportement du matériau à haute température est quasi-Maxwellien, et est caractérisé par le temps  $\tau$ .

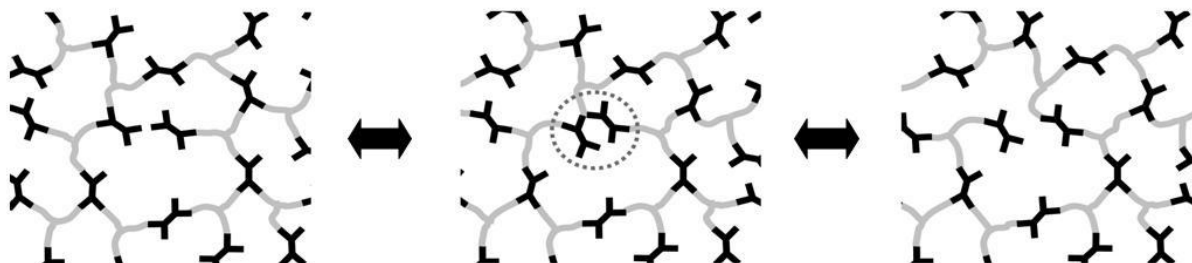
$$E(t) = E_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (1)$$

A chaud, le matériau gonfle dans un solvant inerte comme le trichlorobenzène (TCB) mais ne se dissout pas et atteint un Q de 500 % (**Figure 59**). Le réseau peut donc fluer en réorganisant sa topologie sans pour autant se dépolymériser. Le nombre de points de réticulation reste identique à chaque instant. Cela a été montré par suivi infrarouge : le nombre de liens ester ne varie pas en augmentant la température de 130°C à 200°C.<sup>117</sup> Plus la température est élevée, plus la relaxation est rapide. L'évolution du temps de relaxation en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $E_a$  d'environ 80 kJ/mol.<sup>117</sup> La viscosité du vitrimère présente ainsi des variations en fonction de la température comparables à celles du verre.



**Figure 59** – Allure d'un échantillon avant gonflement et après 16h plongé dans du trichlorobenzène à 160°C

Les réactions d'échange ayant lieu à chaud dans le matériau sont représentées sur le **Schéma 2**. Dans cet exemple, la réaction a lieu entre une chaîne pendante (attachée d'un seul côté donc de fonctionnalité 1) et une fonction  $\beta$ -hydroxyester pontante (fonctionnalité 2). Ainsi, au cours d'une réaction d'échange, le nombre total de liens ester et la fonctionnalité moyenne du réseau restent inchangés. Ce sont ces réactions d'échange qui permettent au matériau de fluer. A basse température, en dessous de  $T_g$  et  $T_v$  (voir chapitre 1, partie vitrimères), la topologie est figée car les réactions d'échange deviennent très lentes : le matériau se comporte alors comme un élastomère.

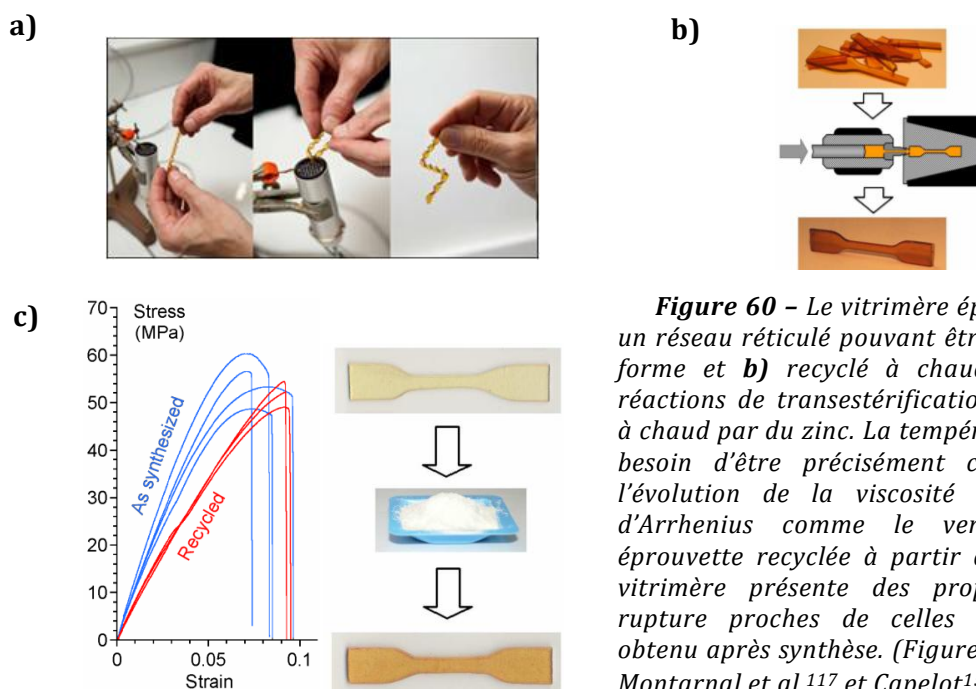


**Schéma 2** – Réarrangement du réseau par réaction de transestérification sans dépolymérisation. La zone en pointillés met en évidence le complexe activé par le zinc qui permet de passer de la topologie de gauche à la topologie de droite (extrait de Montarnal et al.<sup>117</sup>).

### 1.3. Propriétés remarquables

Les réactions d'échange catalysées à chaud permettent de remettre en forme le vitrimère époxy-acide. Par exemple, le matériau peut être réduit en poudre puis être injecté à chaud pour former un matériau aux propriétés mécaniques comparables. La forme d'une pièce est modifiable par simple chauffage local le temps que les contraintes induites par la déformation disparaissent par relaxation (**Figure 60**).





**Figure 60** – Le vitrimère époxy-acide est un réseau réticulé pouvant être **a)** remis en forme et **b)** recyclé à chaud du fait de réactions de transestérifications catalysées à chaud par du zinc. La température n’a pas besoin d’être précisément contrôlée car l’évolution de la viscosité suit une loi d’Arrhenius comme le verre. **c)** Une éprouvette recyclée à partir de poudre de vitrimère présente des propriétés à la rupture proches de celles du matériau obtenu après synthèse. (Figures extraites de Montarnal et al.<sup>117</sup> et Capelot<sup>152</sup>).

Les propriétés remarquables des vitrimères découlent du dynamisme de leur réseau polymère à haute température. Nous allons maintenant étudier l’impact de l’ajout de charges inorganiques de silice sur les propriétés thermiques, mécaniques et vitrimères de cette matrice.

## 2. Gonflement des composites en solvant : sonde de l’adhésion interfaciale

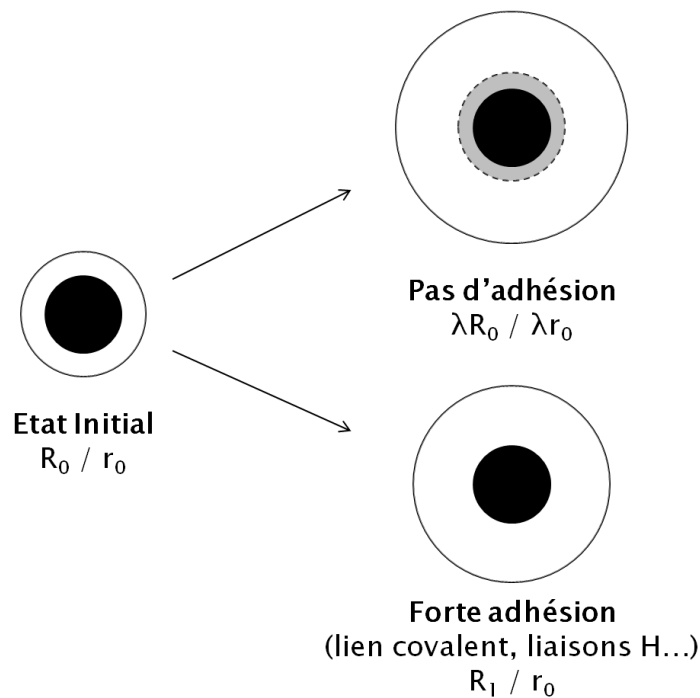
L’adhésion interfaciale matrice/charge étant un paramètre décisif pour les propriétés mécaniques des composites, nous avons au préalable cherché à la caractériser au travers d’expériences de gonflement en solvant à température ambiante.

### 2.1. Généralités sur le gonflement en solvant de réseaux polymères et de composites

Le gonflement en solvant d’un matériau polymère réticulé dépend de plusieurs facteurs. En premier lieu, l’affinité des chaînes avec le solvant est déterminante comme nous avons pu le constater en comparant le taux de gonflement de la matrice époxy-acide dans divers solvants tels que le chloroforme, le toluène ou l’éthanol (**Figure 57**). Cette affinité polymère/solvant peut être modifiée par des stimuli externes. Ainsi, dans le cas de polymères présentant une LCST (*lower critical solution temperature*) ou une UCST (*lower critical solution temperature*) dans le solvant considéré, la variation de température modifie

fortement l'affinité polymère/solvant. De même, le pH ou la force ionique sont des facteurs importants notamment pour les polyélectrolytes.

La densité de réticulation définit l'expansion maximale du réseau : plus le nombre de points de réticulation est grand, moins le gonflement sera important. Pour les matériaux composites, les charges peuvent jouer le rôle de points de réticulation supplémentaires et leur effet sur le gonflement de la matrice polymère dépend directement du nombre et de la force des interactions à l'interface charge/matrice (**Figure 61**). S'il n'y pas ou peu d'adhésion, une couronne de solvant peut apparaître à l'interface et la matrice pourra gonfler quasi-librement. Son taux de gonflement sera alors comparable à celui de la matrice sans charge, la densité de réticulation étant presque équivalente. Si l'adhésion du réseau polymère en surface des particules est forte, assurée par exemple par des liens covalents, le gonflement de la matrice sera restreint dans une couronne de polymère entourant la charge. Dans ce cas, les charges créent des points de réticulation supplémentaires et le gonflement macroscopique du matériau composite est diminué. Etudier le gonflement des matériaux composites époxy-acide/silice, développés dans le chapitre 2, doit donc nous permettre de caractériser la force de l'adhésion à l'interface charge/matrice selon le traitement de surface utilisé sur la silice.



**Figure 61** – Effet de la force de l'adhésion entre la charge et la matrice sur le gonflement de la couronne de polymère à proximité de la surface de la charge

Le gonflement  $Q$  de la matrice polymère des composites peut être défini de la manière suivante :

$$Q = \left( \frac{V_g}{V_f} \right)_m = \left( \frac{V_{\text{polymère réticulé}} + V_{\text{solvant}}}{V_{\text{polymère réticulé}}} \right) = \frac{(m_f - m_i \cdot \Phi_c) / \rho_m + (m_g - m_f) / \rho_s}{(m_f - m_i \cdot \Phi_c) / \rho_m}$$

$V_g$  et  $V_f$  sont respectivement le volume du matériau gonflé et après séchage ;  $m_i$ ,  $m_g$  et  $m_f$  les masses du matériau avant gonflement, dans l'état gonflé et après séchage ;  $\Phi_c$ ,  $\rho_m$  et  $\rho_s$  sont la fraction massique de charge, la densité de la matrice polymère et la densité du solvant dans lequel est réalisé le gonflement.

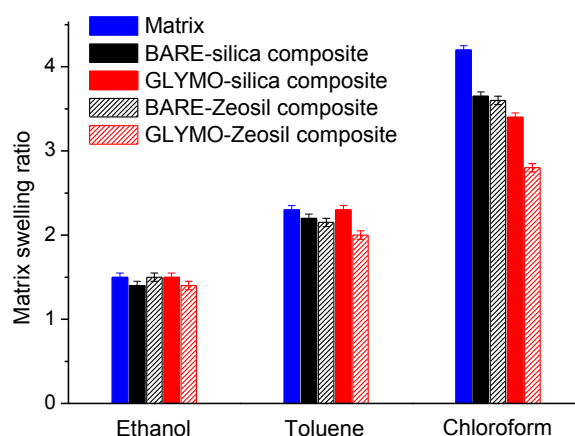
La fraction de gel G des matériaux représente la portion réticulée qui ne se solubilise pas lors du gonflement du réseau. Elle peut être calculée avec l'équation :

$$G = \frac{m_f - m_i \cdot \Phi_c}{(1 - \Phi_c) \cdot m_i}$$

## 2.2. Influence de l'affinité matrice/solvant sur le gonflement des composites

Le réseau époxy-acide a un squelette majoritairement hydrophobe du fait de la présence des chaînes carbonées C6/C8 des acides gras et des cycles aromatiques de DGEBA. Les groupes hydroxyle des fonctions  $\beta$ -hydroxyester apportent un peu de polarité au réseau et la possibilité de réaliser des liaisons hydrogène. En revanche, les groupes silanol et silanolate rendent la surface de la silice non fonctionnalisée fortement hydrophile. Un solvant polaire et protique comme l'éthanol sera par conséquent un bon solvant des charges mais un solvant plutôt médiocre de la matrice.

Le gonflement des composites a été étudié dans trois solvants de polarités différentes : le toluène, le chloroforme et l'éthanol (**Figure 62** et **Tableau 6**). Des échantillons circulaires d'environ 100 mg ont été immergés dans un volume de 20 mL.



**Figure 62** – Influence du solvant sur le taux de gonflement  $Q$  de la matrice époxy-acide et des matériaux composites époxy-acide/silice

Solvant	Constante diélectrique	Moment dipolaire (D)	Caractère
Ethanol	24	1,69	Polaire protique
Chloroforme	4,8	1,04	peu polaire
Toluène	2,4	0,36	Apolaire

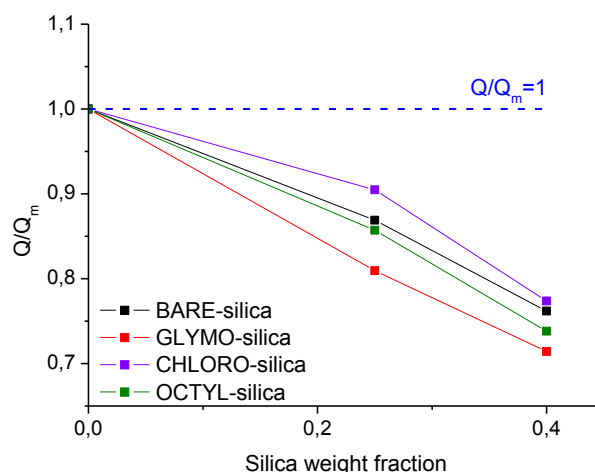
**Tableau 6** – Caractéristiques des solvants utilisés pour les expériences de gonflement

Comme attendu, la matrice apolaire gonfle peu dans l'éthanol : il n'y a pas de différence significative de gonflement entre le réseau époxy-acide et les matériaux composites présentés en **Figure 62**. Le toluène, très apolaire, solubilise bien les parties hydrophobes du réseau mais la présence des groupes hydroxyle diminue l'affinité polymère/solvant et le taux de gonflement reste limité. Enfin, le chloroforme est un solvant intermédiaire qui solubilise à la fois les parties hydrophobes et hydrophiles du réseau et permet un taux de gonflement de plus de 400% sans charge. Le taux de gonflement des composites est significativement plus faible que celui de la matrice sans charge.

Le reste de cette étude sera réalisé à partir d'expériences de gonflement dans le chloroforme. En effet, plus le taux de gonflement est important, plus les écarts de gonflement permettant de caractériser la force de l'adhésion charge/matrice pour les différentes chimies de surface seront marqués et donc significatifs.

### 2.3. Influence de la nature des interactions avec la matrice et du taux de charge

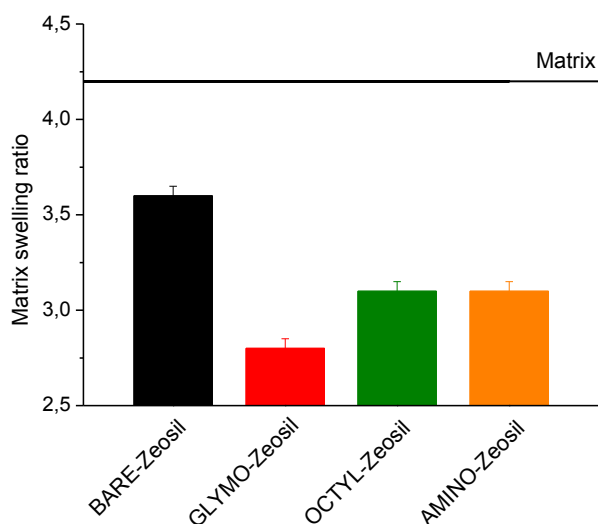
Les variations du taux de gonflement en fonction du taux de charge de différents composites contenant de la silice monodisperse sont présentées en **Figure 63**. Quelle que soit la nature de la surface étudiée, le gonflement de la matrice diminue avec l'augmentation de la fraction massique de charge. Ainsi, toutes les silices présentent une adhésion non nulle avec la matrice, créant des points de réticulation supplémentaires qui restreignent son gonflement. Plus le taux de gonflement s'écarte de la valeur du gonflement sans charge (représenté sur le graphe par une ligne en pointillés bleus), plus l'adhésion entre les particules et la matrice est forte.



**Figure 63** – Evolution du taux de gonflement des composites en fonction du taux de charge et de la chimie de surface de la silice monodisperse.  $Q_m$  représente le gonflement de la matrice sans charge dans le chloroforme.

La silice fonctionnalisée époxyde (GLYMO) présente une adhésion avec la matrice plus prononcée que les autres silices. Ce résultat est cohérent avec la présence de liens covalents à l'interface. La silice non fonctionnalisée (BARE) et la silice fonctionnalisée avec des chaînes octyle (OCTYL) conduisent à des gonflements similaires : la restriction du taux de gonflement par rapport à la matrice sans charge est due à la présence d'interactions faibles (liaisons hydrogène et interactions hydrophobes respectivement). La silice fonctionnalisée avec des groupements chloropropyle (CHLORO) et aminopropyles (AMINO) présentent une interaction plus faible avec la matrice. Ce résultat suggère que peu de liens covalents se sont formés à l'interface silice/matrice lors de la préparation des composites. Par ailleurs, la chaîne propyle est trop courte pour faire des interactions hydrophobes avec les longues chaînes des acides gras de la matrice.

La même étude a été menée sur les composites contenant de la silice de précipitation, pré-fonctionnalisée ou non. Les résultats de gonflement dans le chloroforme, présentés en **Figure 64**, nous amènent à des conclusions similaires quand au comportement des composites en fonction de la chimie de surface des charges. Là encore, le composite contenant de la silice GLYMO, capable de se lier de manière covalente à la matrice au cours de la fabrication du composite, présente la meilleure adhésion interfaciale. Cependant, à fraction massique de charge et chimie égales, leurs taux de gonflement  $Q$  sont plus faibles que ceux des composites correspondants contenant de la silice monodisperse. Ceci peut s'expliquer en prenant en compte la surface spécifique des silices, celle de la silice de précipitation étant quatre fois plus importante que celle la silice sphérique (cf chapitre 2). Le nombre d'interactions, faibles ou covalentes, est ainsi beaucoup plus élevé, l'adhésion interfaciale s'en trouve renforcée.



**Figure 64** – Evolution du taux de gonflement  $Q$  des composites dans le chloroforme en fonction de la chimie de surface de la silice de précipitation

En conclusion, seule la silice GLYMO semble se lier significativement de manière covalente au réseau. Les silices AMINO, susceptibles de se lier chimiquement mais de façon irréversible à la matrice, ne semblent pas se greffer efficacement, probablement à la taille trop courte de la chaîne carbonnée. A la lumière de ces résultats, nous pourrions comparer dans la suite de ce travail les propriétés mécaniques et vitrimères des composites contenant de la silice non fonctionnalisée (BARE, charges polaires, fortes interactions

interparticules), de la silice hydrophobe (OCTYL, liaisons hydrophobes à l'interface charge/matrice) et de la silice liée de manière covalente réversible au réseau (GLYMO).

### 3. Composites époxy-acide/silice contenant de la silice monodisperse sphérique

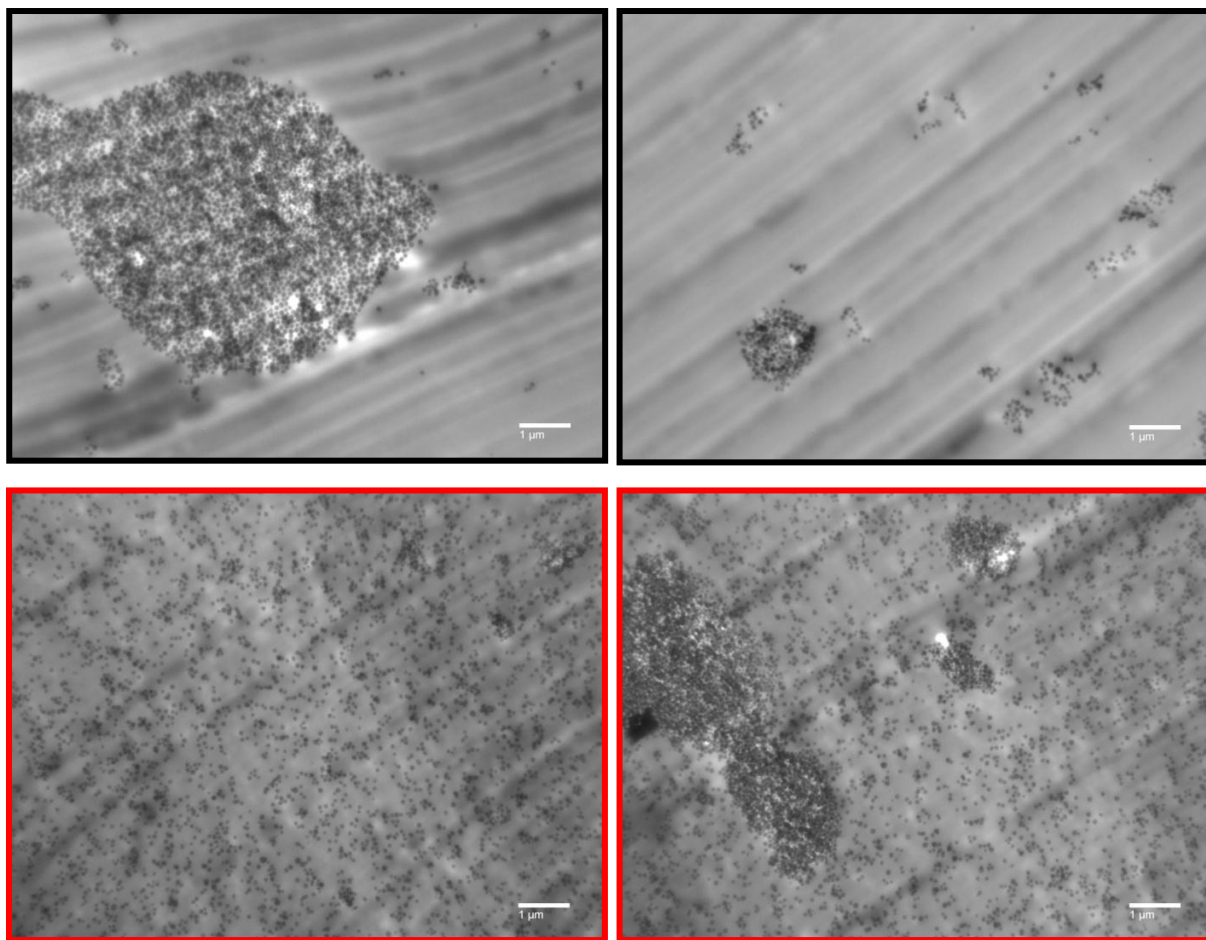
Les propriétés thermiques, mécaniques et vitrimères des composites contenant des particules de silice fonctionnalisées GLYMO ou OCTYL et non fonctionnalisées sont présentées dans cette section. Elles sont comparées aux propriétés de la matrice sans charge. L'effet de la nature des interactions particules/matrices sur l'état de dispersion, et le comportement des composites en réponse à des petites et grandes déformations sont notamment étudiés.

#### 3.1. Dispersion des charges : une étude qualitative par microscopie électronique à transmission

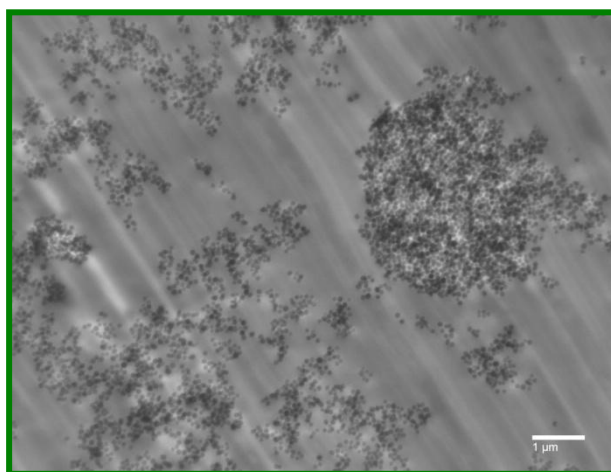
Des images de coupes de composites analysées par microscopie électronique à transmission (TEM) de la **Figure 65**, mettent en évidence que l'état de dispersion de la silice non fonctionnalisée (BARE) est très différent de celui de la silice fonctionnalisée époxyde (GLYMO). Dans le premier cas, les charges sont essentiellement regroupées en larges agrégats, les particules individualisées sont rares.

Le greffage de la silice avec GLYMO améliore sensiblement la compatibilité de sa surface avec le réseau polymère. En effet, même si des agrégats de taille micrométrique sont toujours présents (dispersion manuelle), une grande partie des particules sont dispersées individuellement dans la matrice et il n'y a pas de zone de matrice vide de particules. Ainsi, grâce à la fonctionnalisation par GLYMO, l'interaction charge/matrice devient plus grande que l'interaction charge/charge. Cette stabilisation stérique, combinée à une bonne adhésion interfaciale due aux liens covalents formés entre les particules et le réseau, conduit à un meilleur état de dispersion des charges.

Le greffage de chaînes hydrophobes à la surface des charges (silice OCTYL) ne conduit qu'à une amélioration mitigée de leur état de dispersion (**Figure 66**). Comparé au composite de silice BARE, les zones vides de particules sont de taille plus réduite et les agrégats moins denses mais les particules individuelles restent rares. L'état d'agrégation renseigne sur les forces relatives entre les interactions charge/matrice et charge/charge. Pour la silice BARE, les interactions charge/charge sont prépondérantes (interactions électrostatiques, 60 à 100 kJ/mol et liaisons hydrogène, 10 à 40 kJ/mol), tandis que pour la silice OCTYL les deux types d'interactions sont faibles mais de même nature (interactions hydrophobes, 20 à 30 kJ/mol) : la qualité de la dispersion est alors fortement dépendante de l'énergie mécanique fournie au système lors de la dispersion des charges.



**Figure 65** – Clichés de coupes fines de composites contenant de la silice monodisperse non fonctionnalisée BARE (noir, haut) et fonctionnalisée époxyde GLYMO (rouge, bas) obtenus par microscopie électronique à transmission. Echelle : 1 µm.



**Figure 66** – Etat de dispersion de la silice OCTYL, image obtenue par TEM. Echelle : 1 µm.

Bien que cette analyse TEM reste qualitative et ne renseigne pas sur la fraction de particules agrégées, l'état de dispersion des trois types de silice est un bon indicateur de la

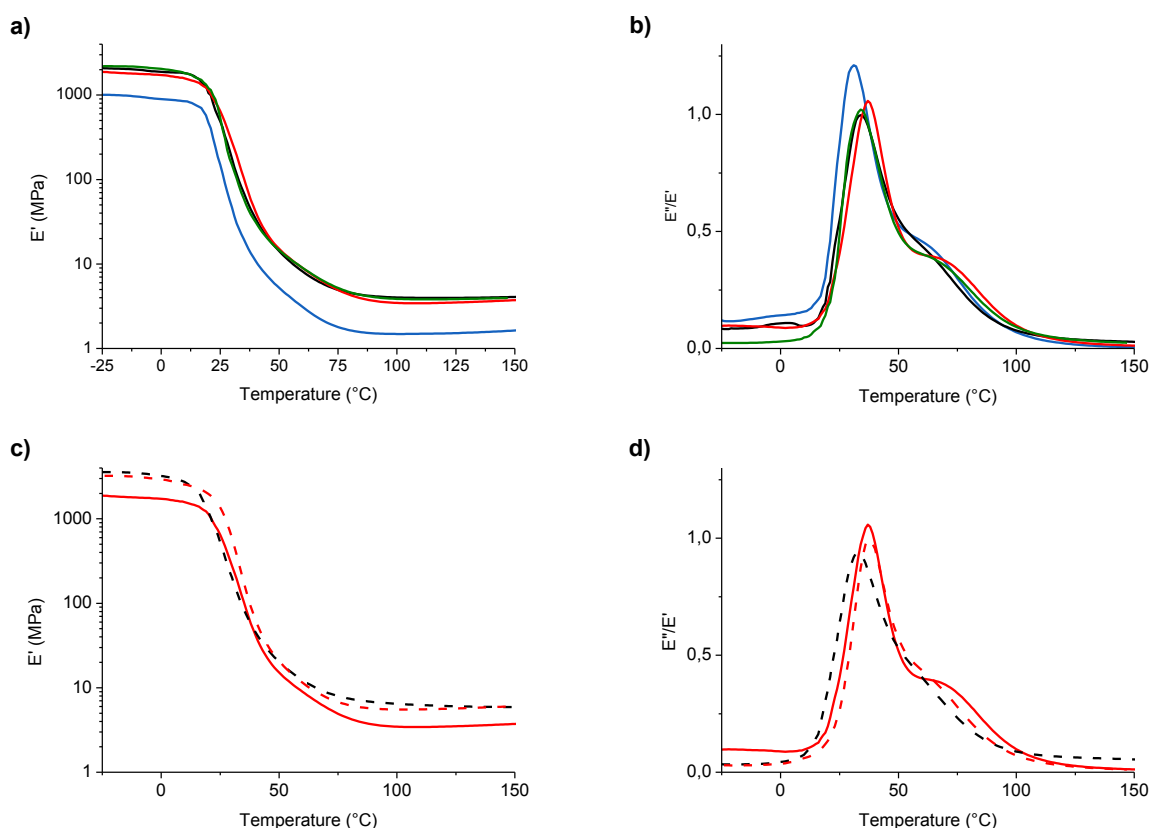
force de l'adhésion interfaciale charge/matrice et confirme les résultats des expériences de gonflement de la partie 2.

### 3.2. Analyses thermiques

L'analyse thermique des matériaux par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre qu'ajouter des charges de silice dans le réseau époxy-acide/silice n'altère que très peu la température de transition vitreuse (**Tableau 7**). La mesure du maximum de  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ) par analyse mécanique dynamique (DMA) conduit à la même conclusion (**Figure 67b et d**).

Matériau	$T_g$ (°C, DSC)
Matrice vitrimère	18.5
Composite 25wt% Silice BARE	17
Composite 25wt% Silice GLYMO	16

**Tableau 7** – Températures de transition vitreuse déterminées par DSC (10°C/min, rampes de -25°C à 150°C,  $T_g$  déterminée sur la courbe du deuxième chauffage)



**Figure 67** – Evolution de  $E'$  (a et c) et  $E''/E'$  ( $\tan\delta$ , b et d) des matériaux en fonction de la température déterminés par DMA (1 Hz, déformation : 15  $\mu\text{m}$ , rampe de 3°C/min)  
bleu : matrice seule ; noir : composite silice BARE ; rouge : composite silice GLYMO ; vert : composite silice OCTYL. Trait plein : taux de charge de 25 wt% ; pointillés : taux de charge 40 wt%..



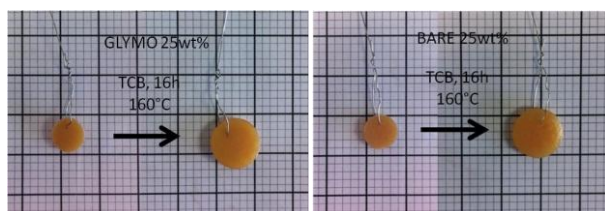
Cependant, ce résultat est contre-intuitif car il est fréquent que les matériaux composites présentent une  $T_g$  plus grande que leur matrice du fait de la perte de mobilité des chaînes induite par les charges.<sup>186-188</sup> Mais cette observation est fréquente dans la littérature lorsqu'il s'agit de charges de silice.<sup>16,189-192</sup>

Comme attendu, le module  $E'$  augmente avec le taux de charge. En revanche, la nature chimique de l'interface charge/matrice n'a pas d'impact (**Figure 67a**). En effet, en DMA, le module est déterminé pour des déformations de faible amplitude (15  $\mu\text{m}$ ) pour lesquelles l'adhésion charge/matrice n'est pas sollicitée.

### 3.3. Résistance au solvant et relaxation de contraintes

Les composites immergés à chaud dans un bon solvant inerte vis-à-vis de la réaction de transestérification (trichlorobenzène TCB, 160°C), gonflent sans se dissoudre (**Figure 68**). Les charges n'entravent pas la réticulation covalente lors de la préparation du réseau car les fractions de gel  $G$  sont similaires entre les composites et la matrice. Comme précédemment observé avec de bons solvants à température ambiante (partie 2), le taux de gonflement de la matrice est plus faible en présence de charges, et est minimal pour le composite de silice GLYMO.

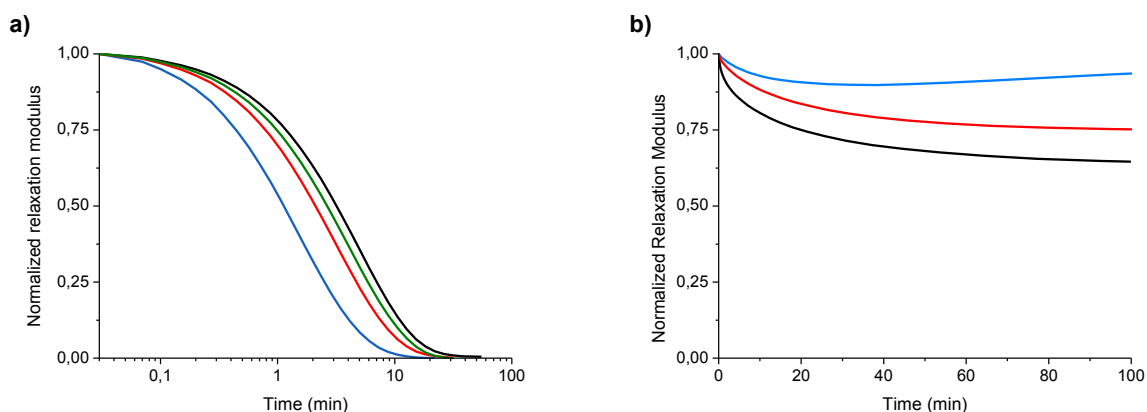
Matériau	$\phi_c$	$m_i$	$m_g$	$m_f$	Q	G
Matrice vitrimère	0	70,6	362	58,8	5,0	0,83
Composite 25wt% Silice BARE	0,25	95,2	340	81,7	4,5	0,81
Composite 25wt% Silice GLYMO	0,25	93,5	322	80,8	4,3	0,82



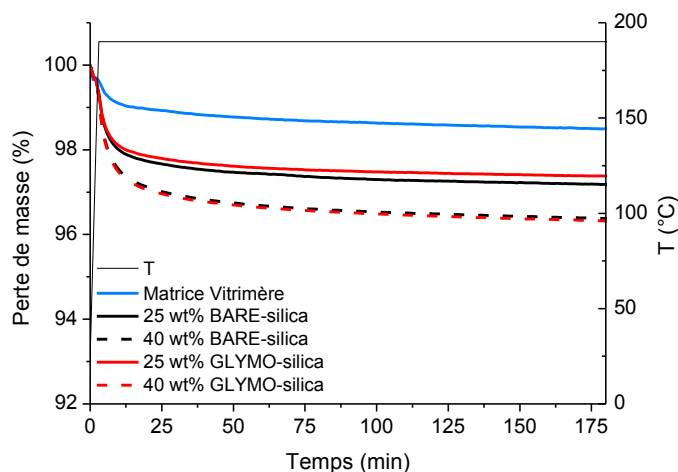
**Figure 68** – Expériences de gonflement réalisées dans le TCB à 160°C pendant 16 h des composites BARE et GLYMO (25 wt% en silice)

Une des propriétés fondamentales des réseaux vitrimères est leur capacité à relaxer les contraintes en réorganisant leur topologie lorsque la température est suffisamment élevée pour permettre aux réactions d'échange d'avoir lieu de manière quantitative. Les matériaux composites de silice monodisperse sont également capables de relaxer complètement une déformation de 3 % à 190°C (**Figure 69**), même à un taux de charge aussi élevé que 40 wt.%. Néanmoins, les charges ralentissent le processus : pour la matrice seule, le temps caractéristique  $\tau$  de la relaxation est de 1,6 min et augmente à 4,5 min et 7,4 min pour les taux de charge 25 wt.% et 40 wt.% de silice BARE respectivement (**Tableau 8**). Le temps  $\tau$  varie également avec la nature de la fonctionnalisation de surface de la silice. Ainsi, quel

que soit le taux de charge, les composites avec de la silice GLYMO relaxent plus vite que leurs analogues OCTYL et BARE. En effet, dans ces derniers, nous avons montré que les charges étaient liées de manière covalente au réseau (expériences de gonflement) par des liens  $\beta$ -hydroxyester : les réactions d'échange peuvent donc avoir lieu dans la matrice et à l'interface charge/matrice (**Schéma 1**). La dégradation des matériaux à 190°C a été étudiée par ATG. Sous air, on n'observe pas de dépolymérisation du réseau même après trois heures à 190°C (**Figure 70**). La perte de masse des composites est de quelques pourcents supérieure à la matrice. Cette perte est attribuée à la déshydratation de la silice. Le pourcentage de perte croît d'ailleurs avec le taux de charge.



**Figure 69** – Relaxation de contraintes réalisée en DMA à 190°C en géométrie tension de film et pour une déformation de 3% des composites et de la matrice (bleu) avec a) 10 mol% de catalyseur et b) 0,1 mol% de catalyseur. Le taux de charge des composites est 25 wt% (BARE : noir, GLYMO : rouge et OCTYL : vert).



**Figure 70** – Perte de masse mesurée par ATG au cours d'un isotherme à 190°C réalisé sous air (20 mL/min  $N_2$  et 5 mL/min  $O_2$ ) pour la matrice (bleu) et les composites à 25 wt% et 40 wt% (BARE : noir et GLYMO : rouge).

Dans les composites BARE, nous avons montré que les particules étaient très agrégées mais la matrice est localement adsorbée à la surface des agrégats. Une réorganisation du réseau à leur proximité ne peut donc avoir lieu que si des réarrangements (adsorption/désorption des chaînes du réseau) sont possibles à leur surface. Ces

réarrangements, combinés aux réactions d'échange au sein de la matrice permettent au matériau de relaxer les contraintes mais sur un temps plus long que les composites GLYMO.

Pour mettre en évidence les mouvements d'adsorption/désorption à la surface des particules, nous avons préparé des matériaux contenant un taux réduit de catalyseur, 0.1 mol.% de zinc. Ce taux de catalyseur permet la formation du réseau époxy-acide mais ne suffit pas à catalyser les réactions d'échange. En effet, pour le matériau sans charge, la relaxation du réseau est quasi-inexistante et la contrainte se stabilise rapidement (courbe bleue, **Figure 69b**). La faible relaxation observée en début d'expérience (5% des contraintes) peut être attribuée à une réorganisation des parties flexibles du réseau sans réaction de transestérification. L'étendue de la relaxation des composites est plus importante et se produit sur un temps plus long : 15% et 8% de la contrainte initiale en 10 minutes pour les composites BARE et GLYMO respectivement. Le processus de relaxation des composites époxy-acide/silice est par conséquent le résultat d'au moins deux phénomènes : les réactions d'échange (transestérifications) et les réarrangements d'adsorption/désorption à l'interface charge/matrice. Bien que moins marqués, ces derniers sont également observables dans les composites GLYMO. Nous avons estimé la densité de greffage de la silice GLYMO à 2 molécules par nm<sup>2</sup>, valeur proche du taux de greffage optimal déterminé par Zhuravlev pour une silice dans son état d'hydratation maximale (4.6-4.9 OH par nm<sup>2</sup>).<sup>48</sup> Compte tenu de l'encombrement stérique en surface des particules, il est vraisemblable que les groupes époxyde n'aient pas pu tous réagir avec un acide carboxylique pour former un lien β-hydroxyester, mais se soient convertis en diols pouvant, comme les silanols, former des liaisons hydrogène avec la matrice.

Matériau	Temps de relaxation τ (min)
Matrice vitrimère	1.6
25wt% Silice BARE	4.5
25 wt% Silice OCTYL	3.9
25 wt% Silice GLYMO	3.1
40 wt% Silice BARE	7.4
40 wt% Silice OCTYL	5.7
40 wt% Silice GLYMO	5.4

**Tableau 8** - Temps caractéristiques de relaxation déterminés par ajustement exponentiel des courbes de relaxation obtenues par DMA

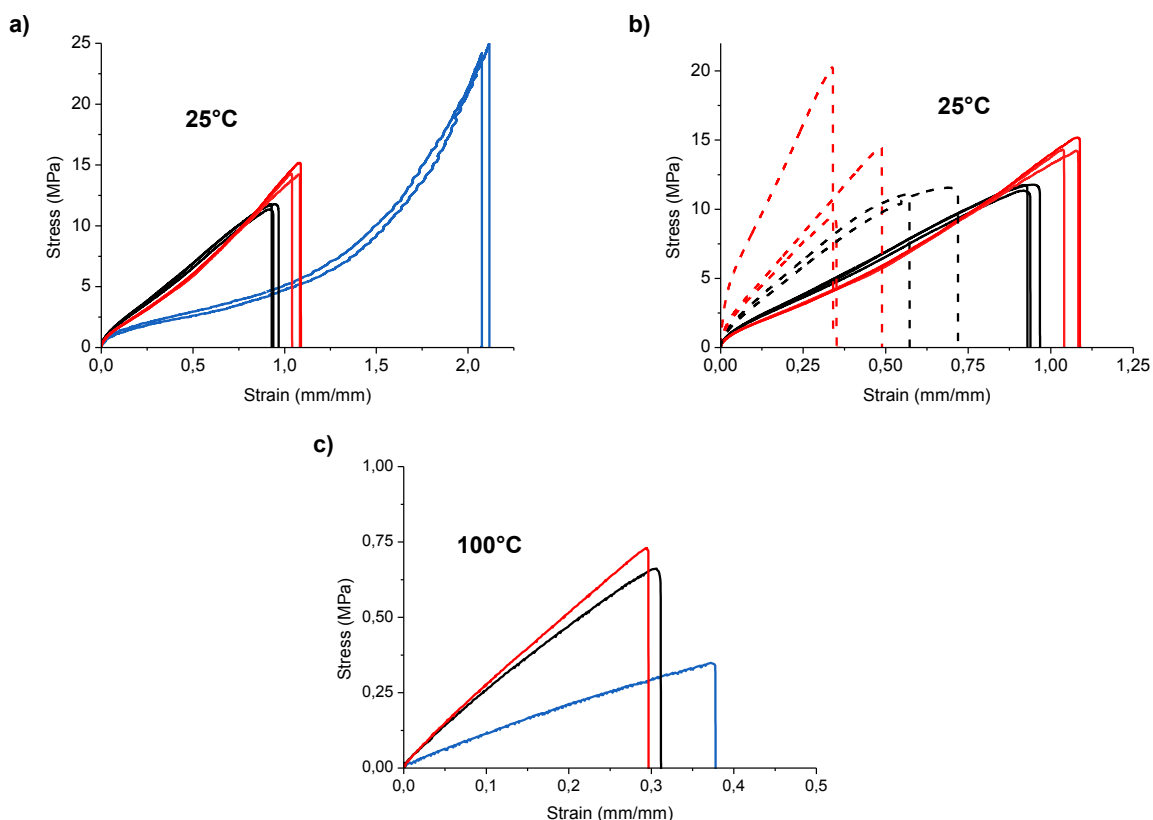
### 3.4. Effet des charges sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations

Le module d'Young de matériaux composites composés d'une matrice polymère et de particules peut être prédit grâce à des équations empiriques et semi-empiriques.<sup>28,193,194</sup> Dans le cas de particules sphériques, le module dépend principalement des modules des divers composants, de la quantité de charge et de la taille des particules. Guth<sup>194</sup> a établi un modèle, basé sur la théorie d'Einstein de particules rigides dans un régime dilué, et comprenant un terme traduisant l'interaction inter-particules (le terme quadratique de l'équation 2).

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5V_p + 14.1V_p^2 \quad (2)$$

$E_c$  et  $E_m$  sont le module d'Young du composite et de la matrice,  $V_p$  la fraction volumique de charges. Pour les composites BARE et GLYMO, les rapports  $E_c/E_m$  expérimentaux et théoriques sont proches pour un taux de charge de 25 wt% (**Tableau 9**). A 40 wt%, la valeur expérimentale s'écarte de la valeur théorique, le taux d'agrégation des charges étant plus important à cette concentration.

Aux grandes déformations, la qualité de l'adhésion à l'interface charge/matrice a un impact fort sur les propriétés du matériau. Des essais de traction ont été réalisés sur les différents composites et comparés à la matrice sans charge (**Figure 71**). A 25°C, la déformation à la rupture des composites chargés à 25 wt.% est réduite à 100 % (contre 220 % pour la matrice sans charges) et la contrainte est diminuée de moitié. Les composites à 40 wt.% présentent des propriétés encore plus faibles. La diminution des propriétés mécaniques aux grandes déformations en fonction du taux de charges est un résultat récurrent dans la littérature quand la taille des particules dépasse les 80 nm.<sup>28</sup> Or, la silice utilisée a un diamètre de 100 nm et les images TEM de nos composites (**Figure 65** et **Figure 66**) montrent la présence d'agrégats de taille micrométrique quelle que soit la fonctionnalisation des charges. Ainsi, la diminution des propriétés de nos matériaux composites pourrait être attribuée à la fois à la taille des charges individuelles (100 nm) et à un état de dispersion imparfait.



**Figure 71** – Essais de traction réalisés à 25°C (**a**) et **b**) sur la matrice sans charges (bleu) et les composites chargés à 25 wt.% (trait plein, BARE : noir, GLYMO : rouge) et 40 wt.% (pointillés). 10 mm/min. **c**) Essais de traction à 100°C sur la matrice sans charges (bleu) et les composites chargés à 25 wt.% (trait plein, BARE : noir, GLYMO : rouge).

25°C est une température très proche de la température de transition alpha déterminée par DMA (**Figure 67**). Comme les propriétés aux grandes déformations sont fortement impactées au cours de cette transition, il est probable que les composites et la matrice ne soient pas comparables à 25°C car positionnés différemment par rapport à la transition. Nous avons donc réalisé des expériences de traction à 100°C, soit bien après la transition alpha de tous nos matériaux (**Figure 71c**). A cette température, les composites ont de meilleures propriétés mécaniques que la matrice. La contrainte à la rupture est plus importante en présence de charges (0,75 MPa contre 0,3 MPa sans charge) et le module élastique renforcé (2,7 MPa pour les composites contre 1,1 MPa pour la matrice).

Il est enfin important de noter que les composites GLYMO présentent une contrainte à la rupture plus grande que les composites BARE, quels que soient la température et le taux de charge. A nouveau, ce résultat confirme que l'adhésion à l'interface charge/matrice est améliorée par la fonctionnalisation époxyde qui permet aux particules de créer des liens covalents avec le réseau.

Material	Contrainte à la rupture	Elongation à la rupture	E (MPa)	E <sub>c</sub> /E <sub>m</sub>	
	(MPa)	(%)	25°C (±2 MPa)	Essais de traction (25°C)	Guth's prediction
Matrice Vitrimère	24 (±2)	220	12	-	-
25 wt% Silice BARE	11 (±1)	100	22	1.8	1.7
25 wt% Silice GLYMO	14 (±1)	90	20	1.7	1.7
40 wt% Silice BARE	11 (±3)	55	35	2.9	2.5
40 wt% Silice GLYMO	14 (±3)	50	44	3.7	2.5

**Tableau 9** - Déformation et contrainte à la rupture et module d'Young à 25°C des matériaux obtenus d'après les essais de traction

### 3.5. Effet de la taille des particules de silice sur les propriétés

Pour finir, nous avons étudié l'effet de la taille des particules sur les propriétés thermiques, mécaniques et vitrimères des composites époxy-acide/silice. Des composites à 25 wt.% de silice de 500 nm, non greffées et greffées GLYMO, ont été réalisés selon les protocoles décrits au chapitre 2.

Il est bien connu que les forces d'interaction entre particules diminuent en intensité quand leur taille augmente, et ceci est confirmé par l'absence de gros agrégats denses de silice sur les coupes de composites analysées par TEM (**Figure 72**). La silice BARE forme des chapelets alors que les particules de silice GLYMO sont bien individualisées. A chimie égale, les propriétés thermiques déterminées par DMA et les temps caractéristiques de relaxation de contraintes sont similaires à ceux des composites de silice 100 nm correspondants (**Tableau 10** et **Tableau 11**). Seule la valeur du module de conservation au plateau caoutchoutique, E'(100°C), est diminuée avec l'augmentation de la taille des particules. Ce dernier résultat est attendu : pour un même taux de charge, il y a moins de surface de contact charge/matrice avec les grosses particules.

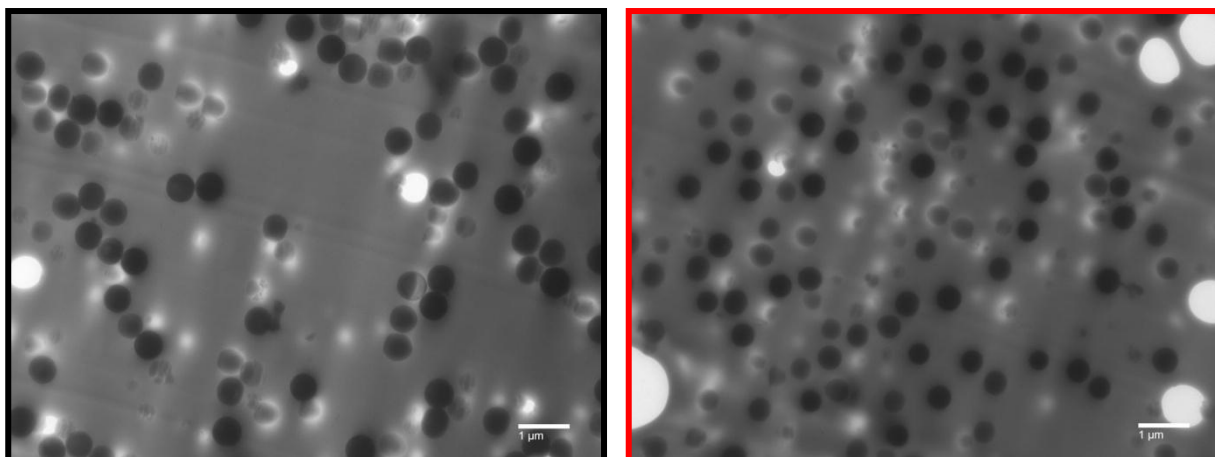


Figure 72 – Images TEM de coupes de composites contenant 25 wt.% de particules de silice BARE (noir) et GLYMO (rouge) de 500 nm

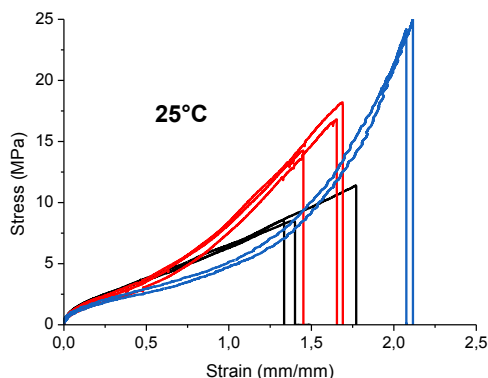
Matériau	Temps de relaxation $\tau$ (min)
Matrice Vitrimère	1.6
100 nm composite Silice BARE	4.7
100 nm composite Silice GLYMO	3.1
500 nm composite Silice BARE	4.7
500 nm composite Silice GLYMO	3.5

Tableau 10 – Temps caractéristiques  $\tau$  issus de l’ajustement exponentiel des courbes de relaxation obtenus par DMA à 190°C et pour une déformation de 3%

Matériau	$T_{\alpha}$ (°C)	Module de conservation, $E'$ (MPa)	
		-20°C	100°C
Matrice Vitrimère	30	1000	1.5
100 nm composite Silice BARE	34	2060	4
100 nm composite Silice GLYMO	34	1845	3.5
500 nm composite Silice BARE	36	2000	2.2
500 nm composite Silice GLYMO	34	2200	1.7

Tableau 11 –  $E'(-20^{\circ}\text{C})$ ,  $E'(100^{\circ}\text{C})$  et température de transition vitreuse  $T_{\alpha}$  déterminés par DMA (1 Hz, 15  $\mu\text{m}$ , rampe  $-25^{\circ}\text{C} \rightarrow 150^{\circ}\text{C}$ )

Les composites présentent un module d’Young à 25°C de 20-22 MPa (déterminé par ajustement linéaire des courbes de traction entre 1 et 3 % de déformation), identique à celui des composites de silice 100 nm (Tableau 9). Comme pour les composites de silice 100 nm, les composites GLYMO présentent également une contrainte à la rupture plus importante que les composites BARE (Figure 73), mais leurs propriétés à la rupture sont meilleures bien que toujours inférieures à celles de la matrice. Ceci peut être dû au meilleur état de dispersion des charges.



**Figure 73** – Essais de traction de composites contenant 25 wt.% de silice BARE (noir) et GLYMO (rouge) de 500 nm. La matrice de référence est représentée en bleu.

## 4. Passage à la silice de précipitation

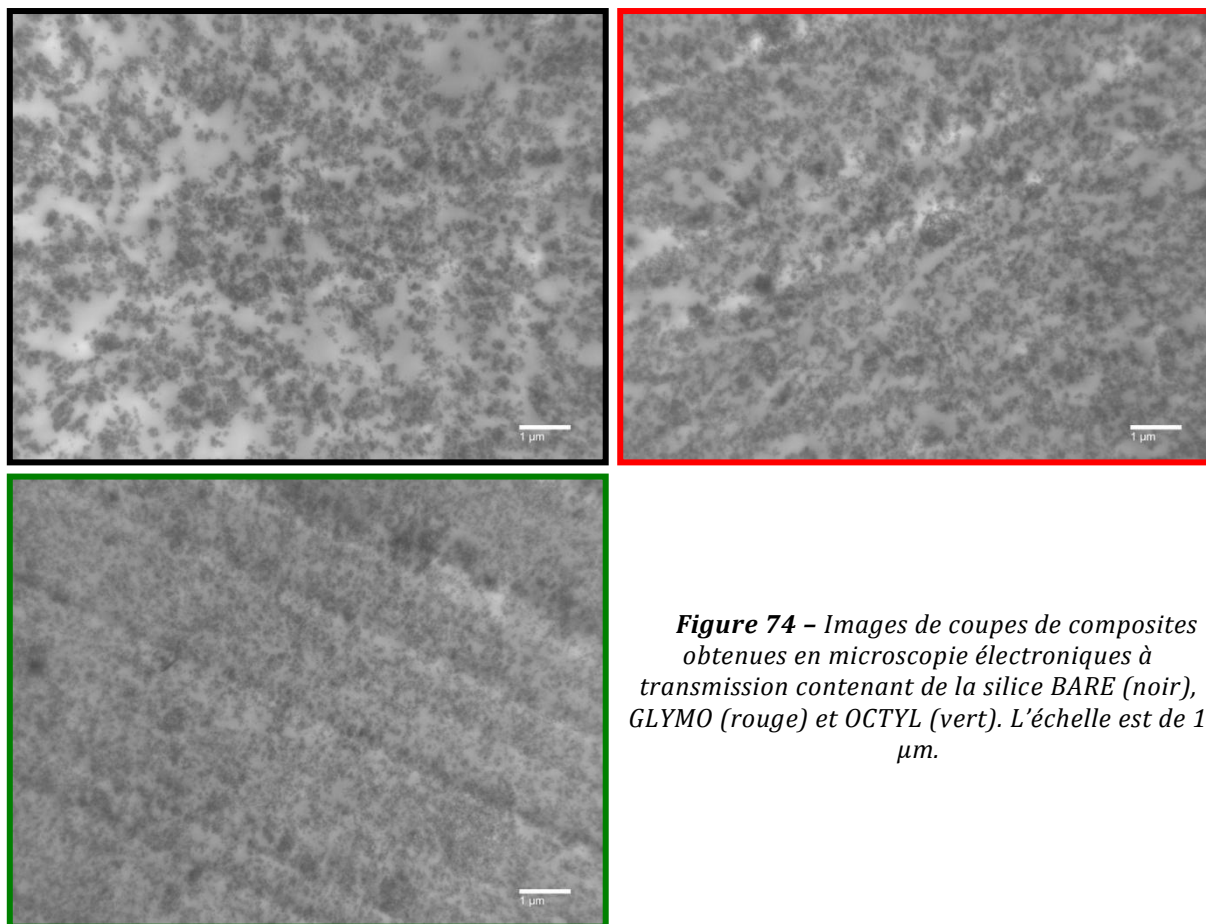
Afin de s'approcher des applications industrielles, nous avons réalisé des composites époxy-acide chargés avec de la silice de précipitation. Cette silice, couramment utilisée dans l'industrie, présente une surface spécifique quatre fois plus grande que la silice monodisperse utilisée dans la section précédente (voir expériences de BET dans le chapitre 2). Dans cette section, nous étudions les propriétés thermiques, mécaniques et vitrimères de ces composites en fonction de la nature chimique de l'interface silice/matrice. Trois types de charges sont étudiés : silice non fonctionnalisée (BARE-Zeosil), silice présentant des fonctions époxyde en surface (GLYMO-Zeosil) et des chaînes octyle (OCTYL-Zeosil). Le taux de charge a été fixé à 25 wt.%.

### 4.1. Dispersion des charges et propriétés thermiques

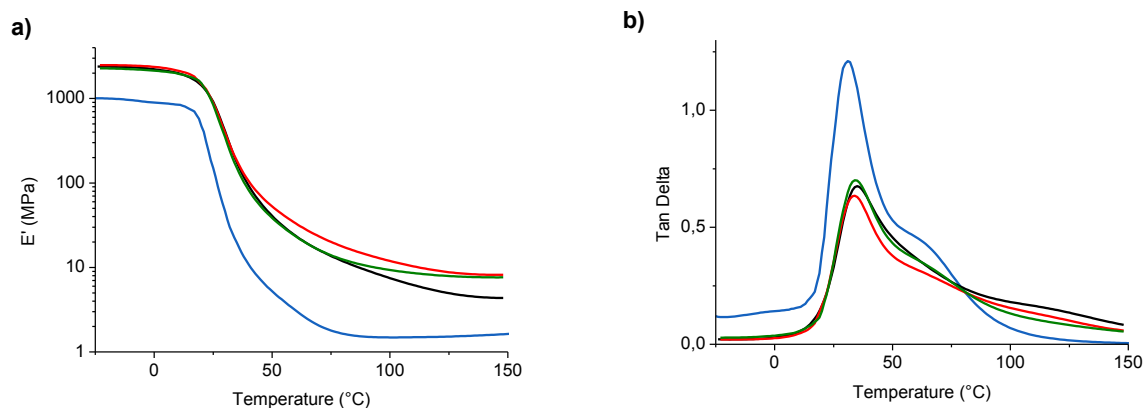
L'état de dispersion de la silice de précipitation fonctionnalisée ou non a été observé par microscopie électronique à transmission. Quel que soit l'état de surface de la silice, des agrégats de taille micrométrique peu denses et interconnectés sont observés, et les états de dispersion sont très semblables (**Figure 74**). Ce résultat doit être mis en relation avec le procédé de fabrication des composites : avant cuisson, et même à 130°C, le mélange de monomères et de 25 wt.% de silice de précipitation est très visqueux. Dans ce cas, l'état de dispersion reflète donc d'avantage la qualité du mélangeage dans le malaxeur que l'affinité charge/matrice.

L'analyse DMA donne des résultats similaires à ceux des composites de silice monodisperse. L'évolution du module de conservation  $E'$  en fonction de la température ne dépend pas de la chimie de surface des charges, et la température de transition vitreuse de la matrice n'est pas modifiée (**Figure 75a et b**). Pour un même taux massique de charges, le renforcement est plus grand qu'avec la silice monodisperse (**Figure 75**) du fait de la différence de surface spécifique.





**Figure 74** – Images de coupes de composites obtenues en microscopie électronique à transmission contenant de la silice BARE (noir), GLYMO (rouge) et OCTYL (vert). L'échelle est de 1  $\mu\text{m}$ .



Matériau	E' (MPa, 25°C)	E'' (MPa, 25°C)
Matrice Vitrimère	37	46
Composite 25wt% Silice BARE	51	51
Composite 25wt% Silice GLYMO	46	53
Composite 25wt% Zeosil BARE	107	68
Composite 25wt% Zeosil GLYMO	114	67

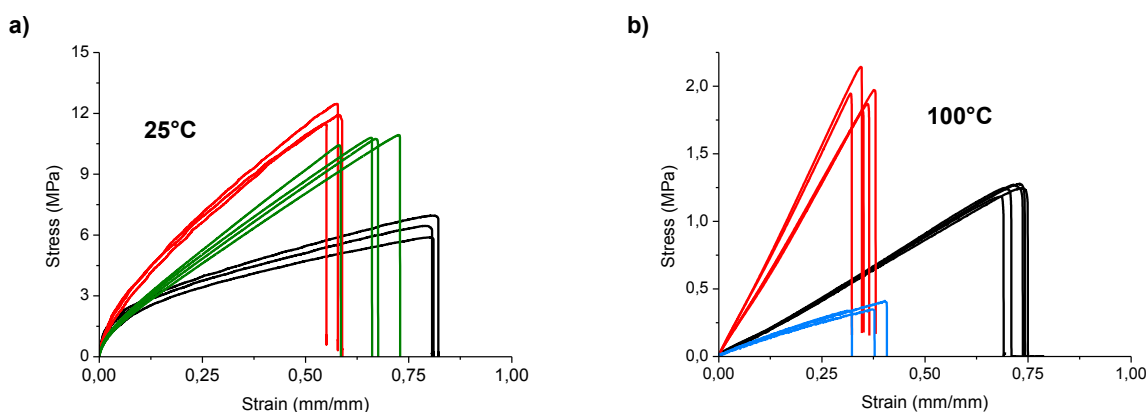
**Figure 75** – Evolution de E' (a) et E''/E' ( $\tan\delta$ , b) en fonction de la température déterminés par DMA de la matrice (bleu) et des composites contenant 25 wt.% de BARE-Zeosil (noir), GLYMO-Zeosil (rouge) et OCTYL-Zeosil (vert). 1 Hz, déformation : 15  $\mu\text{m}$ , rampe de 3°C/min.

Tableau : mesures ponctuelles de DMA à 25°C réalisées en géométrie de tension de film



## 4.2. Propriétés mécaniques aux grandes déformations

Comme pour les composites de silice monodisperse, les essais de traction montrent que la fonctionnalisation des charges permet d'améliorer la contrainte à la rupture (**Figure 76**). Ce résultat est plus marqué pour le composite GLYMO-Zeosil (liens covalents entre charges et matrice) que pour le composite OCTYL-Zeosil (interactions hydrophobes). L'adhésion à l'interface charge/matrice étant améliorée, le transfert de contraintes de la matrice vers les charges est donc plus efficace. La silice de précipitation permet d'atteindre un taux de renforcement plus important que la silice monodisperse. A 100°C, un composite contenant 25 wt.% de GLYMO-Zeosil résiste jusqu'à une contrainte de 2 MPa contre 0,75 MPa pour GLYMO-silica (**Figure 76b**).



**Figure 76** – Essais de traction réalisés sur les composites chargés à 25 wt.% en silice de précipitation (BARE : noir, GLYMO : rouge, OCTYL : vert) et sur la matrice (bleu).

## 4.3. Propriétés vitrimères

Les composites gonflent en solvant à chaud (TCB, 160°) sans se dissoudre (**Figure 77**). La fraction de gel G est de l'ordre de 80 %, identique à celle des composites de silice monodisperse, et le taux de gonflement Q est plus faible à taux de charges égal. Le composite BARE-Zeosil relaxe très lentement les contraintes : le temps caractéristique de la relaxation d'une déformation de 3 % à 190°C est de 14,8 minutes avec une contrainte résiduelle de 8 % après 100 minutes à 190°C (**Figure 78**). En utilisant des particules fonctionnalisées, la relaxation est significativement facilitée avec un temps caractéristique de 4,8 et 6,9 minutes pour les charges GLYMO et OCTYL respectivement. La contrainte résiduelle est également abaissée à 6 et 2 %. Les isothermes ATG montrent qu'après une perte de masse initiale (plus importante en présence de silice du fait de la déshydratation des charges), les matériaux sont stables à 190°C sur un temps supérieur à la durée des expériences de relaxation (**Figure 79**).

Dans le cas de la silice de précipitation, adapter la chimie de surface au réseau a un fort impact sur la malléabilité des composites obtenus. En revanche, une contrainte résiduelle est observable, pour les composites BARE et GLYMO principalement. L'origine de cette contrainte résiduelle est inconnue. Elle pourrait provenir du réseau de charge (interactions

particules-particules). En effet, à 25 wt.% en silice de précipitation, nous pouvons être au-delà du seuil de percolation des charges. Ceci expliquerait notamment pourquoi la contrainte est moins importante lorsque les particules sont fonctionnalisées OCTYL : les interactions inter-particules sont plus faibles qu'entre particules BARE.

Matériau	$\varphi_c$	$m_i$	$m_g$	$m_f$	Q	G
Matrice Vitrimère	0	70,6	362	58,8	5,0	0,83
Composite 25wt% Zeosil BARE	0,25	105,9	286	86,5	3,6	0,76
Composite 25wt% Zeosil GLYMO	0,25	108,4	288	95,8	3,2	0,85



Figure 77 – Expériences de gonflement réalisées dans le TCB à 160°C pendant 16 h des composites BARE-Zeosil et GLYMO-Zeosil.

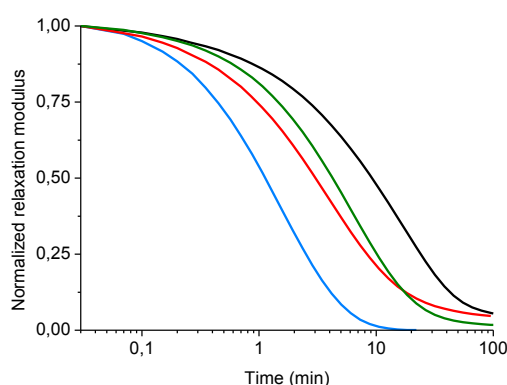


Figure 78 – Relaxation de contraintes réalisée en DMA à 190°C en géométrie tension de film et pour une déformation de 3 % des composites (BARE : noir, GLYMO : rouge et OCTYL : vert) et de la matrice (bleu).

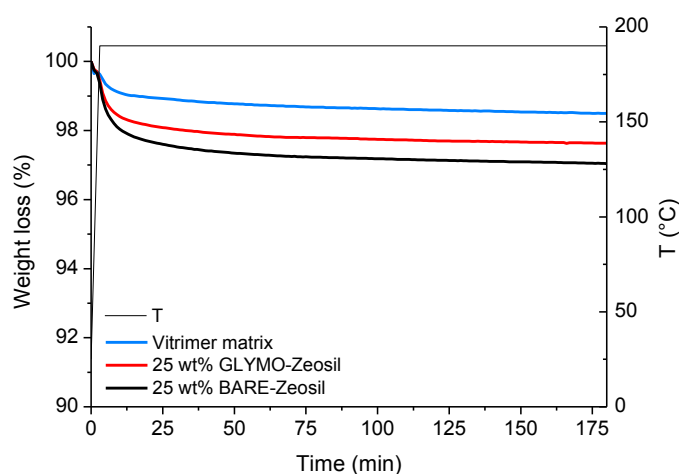


Figure 79 – Perte de masse mesurée par ATG au cours d'un isotherme à 190°C réalisé sous air (20 mL/min N2 et 5mL/min O2) pour la matrice (bleu) et les composites à 25 wt% de Zeosil (BARE : noir et GLYMO : rouge).

## Conclusions

Des composites vitrimères époxy-acide/silice ont été réalisés sans solvant jusqu'à un taux de charge de 40 wt.%, la silice pouvant indifféremment être monodisperse ou de précipitation. La fonctionnalisation de la silice par des greffons chimiquement compatibles avec la matrice permet d'améliorer son état de dispersion. Dans tous les cas, l'augmentation du taux de charge conduit à un renforcement du module, en dessous et au dessus de la température de transition vitreuse des matériaux, sans pour autant modifier cette dernière. Tout comme la matrice vitrimère seule, les composites sont capables de relaxer totalement, ou presque, les contraintes liées à une déformation et de fluer à haute température. Les charges ralentissent cependant le processus de relaxation.

Fonctionnaliser les particules en greffant des fonctions époxyde à leur surface permet de les lier au réseau par des liens  $\beta$ -hydroxyester échangeables, identiques à ceux de la matrice. Ces liens covalents augmentent la force de l'adhésion à l'interface charge/matrice améliorant ainsi à la fois l'état de dispersion des charges et les propriétés aux grandes déformations. Par ailleurs, ils permettent d'accélérer le processus de relaxation de contraintes de la matrice. Adapter la chimie de surface des charges à la chimie du réseau vitrimère permet donc d'améliorer les propriétés mécaniques tout en limitant l'impact des charges sur les propriétés vitrimères.

Les composites contenant de la silice de précipitation peuvent être directement préparés dans un malaxeur. Cette silice conduit à un meilleur renforcement de la matrice que la silice monodisperse tout en conservant des propriétés vitrimères de relaxation des contraintes : les matériaux peuvent être remis en forme après réticulation par chauffage local (**Figure 80**).

Ce concept peut être étendu à la préparation de composites vitrimères basés sur d'autres chimies réversibles, en adaptant la fonctionnalisation des charges à la nature chimique des réactions d'échange du réseau. Pour le montrer, des composites vitrimères composés de polymères de polyéthylène glycol réticulés par la formation de liens imine seront présentés à la fin du chapitre 5. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à définir les conditions nécessaires à la formation d'un réseau vitrimère hydrophile et potentiellement hydrosoluble.



**Figure 80** – Les composites GLYMO-Zeosil peuvent être remis en forme en quelques minutes par chauffage local (200°C)

**Chapitre 4**  
**Etudes préliminaires à la conception de**  
**vitrimères hydrosolubles**

---



<b>CHAPITRE 4 : ETUDES PRELIMINAIRES A LA CONCEPTION DE VITRIMERES HYDROSOLUBLES .....</b>	<b>111</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>111</b>
<b>1. Choix de la réaction d'échange .....</b>	<b>111</b>
1.1. Cahier des charges .....	111
1.2. Candidats potentiels .....	112
1.3. Transimination et métathèse des imines .....	113
<b>2. Choix d'un squelette polymère hydrophile .....</b>	<b>114</b>
<b>3. « Briques élémentaires » .....</b>	<b>115</b>
3.1. Notions sur le phénomène de gélation .....	115
3.2. Structure des PEGs choisis .....	116
3.3. Motif associatif .....	117
<b>4. Comportement du lien imine dans l'eau .....</b>	<b>119</b>
4.1. Molécules modèles .....	119
4.2. Analyse d'un spectre RMN <sup>1</sup> H type pour déterminer la conversion en imine .....	120
4.3. Impact des proportions en réactifs amines et aldéhydes .....	121
4.4. Effet des substituants du cycle aromatique sur la conversion en imine .....	123
4.5. Effet imine-clip .....	124
<b>Conclusions .....</b>	<b>126</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>126</b>



# Chapitre 4 : Etudes préliminaires à la conception de vitrimères hydrosolubles

## Introduction

Les *vitrimères* sont des réseaux polymères réticulés par des liens échangeables. Ils sont insolubles en solvant inerte et présentent une stabilité dimensionnelle comme des thermodurcissables classiques. Ils peuvent de plus être remis en forme à chaud comme des thermoplastiques. De nombreux systèmes vitrimères ont été étudiés dans la littérature depuis leur découverte en 2011.<sup>117,134,137,140,195-199</sup> Cependant, parmi toutes les matrices présentées, peu sont constituées de polymères hydrophiles. Cette partie a pour but d'étudier un système vitrimère hydrophile qui soit dissociable dans l'eau. Un tel système pourrait avoir des applications dans les domaines médical ou cosmétique, par exemple sous la forme de microgels injectables, capables de délivrer des principes actifs de façon contrôlée grâce au caractère hydrosoluble du réseau et à la possibilité de dissocier les liaisons covalentes réversibles sous certains stimuli tels que le pH.

Pour mettre au point un tel réseau vitrimère, plusieurs points sont à prendre en considération comme le type de réaction d'échange, et la nature chimique des polymères et des réticulants. Ce chapitre a pour but d'expliquer la stratégie que nous avons suivie pour concevoir ces réseaux hydrosolubles qui seront caractérisés dans le chapitre 5.

## 1. Choix de la réaction d'échange

### 1.1. Cahier des charges

La réaction d'échange est très importante car elle définit les propriétés de réorganisation du réseau polymère. Le cahier des charges spécifique à l'élaboration d'un vitrimère hydrosoluble peut-être défini comme suit. La réaction d'échange doit :

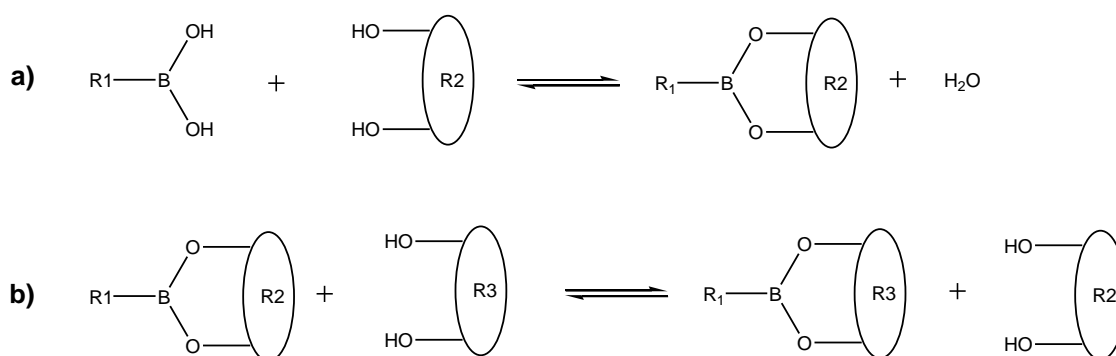
- être suffisamment rapide pour faciliter la réorganisation du réseau lorsque le matériau est dans les conditions de remise en forme,
- se faire par un mécanisme associatif pour conserver à tout moment le nombre de fonctions échangeables,
- pouvoir conduire, au moins partiellement, à une forme dissociée de la fonction échangeable, pour permettre la dissolution du réseau dans l'eau.



Parmi les réactions possibles, deux liens covalents réversibles ont attiré plus particulièrement notre attention : les liens imine et les ester boronique.

## 1.2. Candidats potentiels

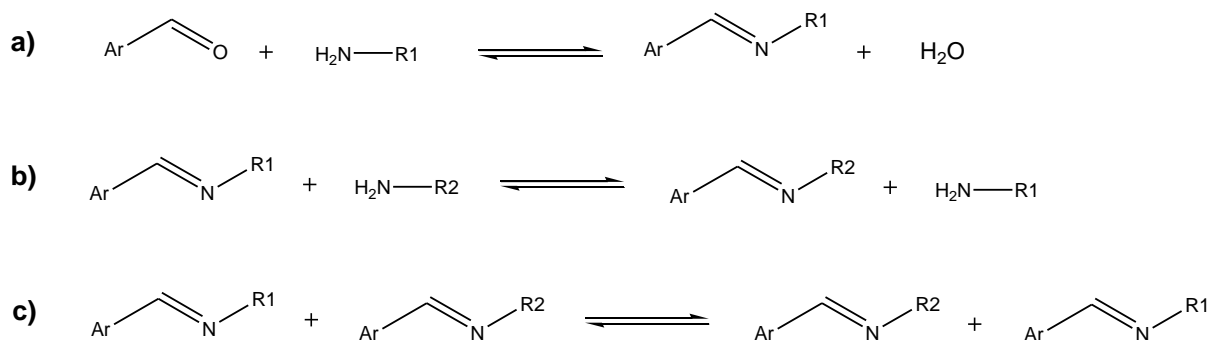
Comme les liens ester classiques, les *esters boroniques* (**Figure 81a**) peuvent participer à des réactions de transestérification (**Figure 81b**). L'énergie de dissociation de la liaison ester boronique B-O est de 520 kJ/mol<sup>200</sup> (par comparaison, l'énergie de dissociation de la liaison C-O est 350 kJ/mol<sup>201</sup>). La vitesse de transestérification des esters boroniques dépend de leur environnement chimique,<sup>202</sup> tout comme leur hydrolyse qui peut avoir lieu dans des conditions physiologiques, selon l'ester boronique considéré.<sup>203</sup> Une étude récente<sup>204</sup> montre qu'il est possible d'utiliser la dynamique des liens esters boroniques pour réaliser des matériaux polymères malléables.



**Figure 81 - a)** Formation d'un ester boronique par condensation d'un acide boronique et d'un diol ; **b)** transestérification des esters boroniques

La liaison *imine* est couramment employée dans le domaine de la chimie covalente réversible. Elle se forme facilement par condensation d'une amine primaire et d'un aldéhyde ou d'une cétone (**Figure 82a**), la nature chimique des réactifs influençant fortement à la fois la cinétique de formation et les proportions de l'équilibre entre forme imine et forme dissociée. Les cétones réagissent plus lentement que les aldéhydes et requièrent de chauffer et de catalyser la condensation par un acide. Les aldéhydes aliphatiques tertiaires et les aldéhydes aromatiques sont très réactifs vis-à-vis des amines primaires. Ils forment quasi-quantitativement des imines, à température ambiante, sans qu'il soit nécessaire pour certains d'éliminer du milieu réactionnel l'eau formée.<sup>205</sup> La formation de l'imine étant un équilibre, trois types de réactions réversibles peuvent se produire: l'hydrolyse, qui est la réaction inverse de la formation de l'imine (**Figure 82a**), la transimination avec une autre amine primaire (**Figure 82b**), et la métathèse avec une autre imine (**Figure 82c**).

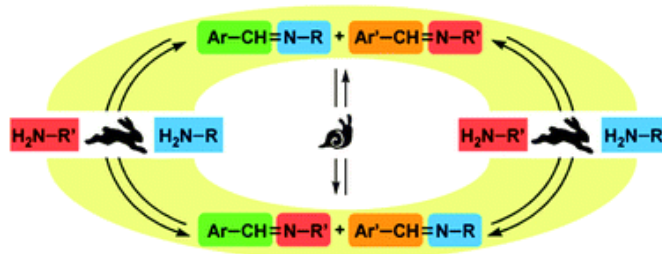
Nous avons décidé de choisir de travailler avec des imines car elles sont prometteuses en terme de rapidité d'échange et les produits de départ sont relativement faciles à synthétiser, voire même disponibles commercialement.



**Figure 82** – Réactions réversibles mettant en jeu des imines :  
**a)** condensation et hydrolyse ; **b)** transimination ; **c)** métathèse.

### 1.3. Transimination et métathèse des imines

Dans un réseau polyimine, la réaction réversible condensation/hydrolyse du système amine-aldéhyde/imine pourrait être mise à profit pour conférer au matériau son caractère hydrosoluble (mécanisme dissociatif). Les réactions de transimination et de métathèse sont des réactions d'échange dont le mécanisme est associatif en absence d'eau.<sup>206</sup> La métathèse des imines est une réaction lente qui requiert des conditions opératoires plutôt dures (chauffage, ajout d'un métal de transition en tant que catalyseur).<sup>207,208</sup> En revanche, pour la transimination, une faible quantité d'amines libres suffit pour effectuer des réactions d'addition-élimination très rapides avec les imines, ce qui permet une réorganisation efficace de la topologie du réseau (**Figure 83**).<sup>209</sup>



**Figure 83** – Vitesses relatives de la transimination et de la métathèse des imines (extrait de Di Ciaccia et al.<sup>209</sup>)

Taynton *et al.* ont développé en 2014 un réseau moléculaire formé par condensation d'un dialdéhyde aromatique et d'un mélange de di- et triamines aliphatiques primaires en proportions équimolaires de fonctions réactives.<sup>210</sup> Le réseau polyimine obtenu relaxe les contraintes en température suivant une loi d'Arrhenius et peut être remis en forme à chaud. Bien que le réseau soit insoluble dans l'eau, même après 24 h d'immersion à 96°C, les auteurs observent qu'une immersion dans l'eau permet au réseau de réarranger sa topologie à température ambiante. Dans ce système, l'hydrolyse des liens imine, bien que partielle, permet un gain de mobilité des chaînes polymères hydrophobes qui, couplé aux amines libérées, facilite les réactions d'échange. Le réseau présente donc bien des propriétés vitrimères mais n'est pas soluble dans l'eau à pH neutre.

Nous avons souhaité mettre au point un vitrimère utilisant la même réaction réversible mais en adaptant la nature chimique du réseau polymère afin de le rendre hydrosoluble.

## 2. Choix d'un squelette polymère hydrophile

Afin d'obtenir un réseau hydrosoluble, le squelette polymère doit répondre à un certain nombre de critères : les chaînes doivent être hydrophiles et le réseau doit présenter un taux de gonflement important dans l'eau. Le réseau vitrimère étant formé par réticulation des chaînes par des liens imine, les chaînes polymères doivent présenter une certaine proportion de fonctions amine primaire, imine ou aldéhyde, ou être facilement fonctionnalisables. De plus, si l'application visée touche au domaine médical, le polymère doit être biocompatible et biodégradable. Enfin, dans un souci d'anticipation d'un développement à grande échelle, il est préférable que le polymère soit peu onéreux et accessible en grande quantité.

De nombreuses chaînes hydrophiles sont disponibles dans le commerce : l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique, la poly(vinylpyrrolidone), le poly(éthylène glycol), le poly(N-isopropylacrylamide) ou la polyéthylèneimine (polyaziridine). Notre choix s'est porté sur le poly(éthylène glycol) car il a été très largement étudié dans la littérature<sup>211-214</sup> et est utilisé dans un grand nombre d'industries comme le médical et la cosmétique, compte tenu de ses propriétés hydrosolubles et liposolubles. Le terme polyéthylène glycol (PEG) fait référence à un oligomère ou un polymère d'oxyde d'éthylène de masse inférieure à 20 kg/mol. Des PEGs linéaires de formule chimique HO-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-OH et branchés sont disponibles dans une large gamme de tailles allant de 300 g/mol à plusieurs millions de grammes par mole (des poly(oxyde d'éthylène), POE, dans ce cas).

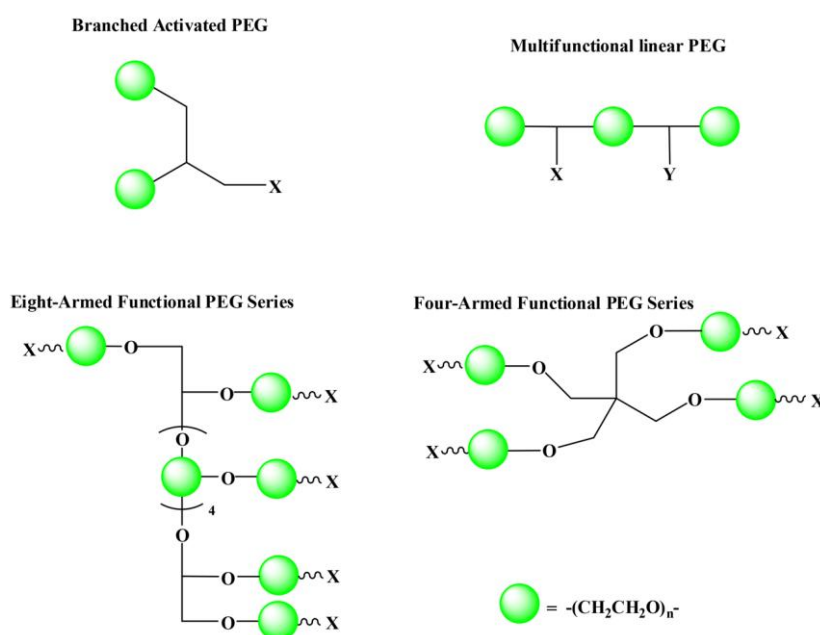


Figure 84 – Quelques exemples d'architectures de polyéthylène glycols commerciaux (extrait de Zacchina et al.<sup>215</sup>)

Les PEGs branchés possèdent 3 à 10 branches émanant d'un corps carboné, et peuvent avoir une architecture d'étoile ou de brosse. Quelques exemples schématiques des architectures les plus communes des PEGs sont présentés en **Figure 84**. Les PEGs présentent le plus souvent en bout de chaîne des fonctions alcool terminales qui peuvent être modifiées aisément en amines<sup>216,217</sup> puis éventuellement en imines.

### 3. « Briques élémentaires »

Cette partie présente la structure moléculaire des constituants choisis pour réaliser des réseaux hydrophiles vitrimères. Le réseau polyimine est obtenu par polycondensation de poly(éthylène glycol)s, difonctionnels linéaires et/ou tétrafonctionnels branchés, et de petites molécules réticulantes possédant 2, 3 ou 4 fonctions aldéhydes aromatiques. La réticulation sera réalisée en solvant pour garantir l'homogénéité des réseaux.

#### 3.1. Notions sur le phénomène de gélification

Le phénomène de gélation est observé quand des molécules A et B, de fonctionnalité moyenne strictement supérieure à 2, polymérisent selon la réaction  $A+B \rightarrow A-B$ . Au cours de la polymérisation, le nombre de liaisons ainsi que la connectivité moyenne des macromolécules formées augmentent. Le *point de gel* correspond à la conversion pour laquelle une des macromolécules au moins devient « infinie » et percole dans tout le milieu réactionnel. L'échantillon passe alors de l'état liquide (« sol ») à l'état de « gel », ce qui se traduit macroscopiquement par une divergence de la viscosité et l'apparition d'un module élastique. En dessous du point de gel, le système est un liquide, défini par une viscosité de valeur finie.

Dans le cas des polycondensations, la théorie de Flory-Stockmayer<sup>150,151</sup> permet de prédire de manière assez fiable, en fonction des monomères utilisés, si la gélation est possible ou non, et à quelle conversion elle apparaîtra. Pour un système composé de fonctions A et B, la conversion au point de gel est ainsi définie par la relation :

$$p = \frac{1}{\sqrt{r(1-f_A)(1-f_B)}}$$

$p$  est le taux de conversion au point de gel,  $r$  le rapport stœchiométrique des fonctions A et B et  $f_A$  et  $f_B$  la fonctionnalité moyenne des monomères en fonctions A et B respectivement. Le point de gel ne peut être atteint que pour des systèmes où  $p$  est strictement compris entre 0 et 1. A titre d'exemple, un mélange équimolaire ( $r = 1$ ) de monomères de fonctionnalités moyennes  $f$  respectives 2 et 4 a une conversion théorique au point de gel de  $p = 0.58$ . La conversion montera à 71% avec des fonctionnalités moyennes de 2 et 3. Une conversion au point de gel théorique plus élevée suggère que le réseau formé aura une fraction de gel plus grande car le nombre de monomères ayant réagi avant la gélification est

plus important. En effet, une fois le point de gel atteint, la mobilité des monomères est restreinte.

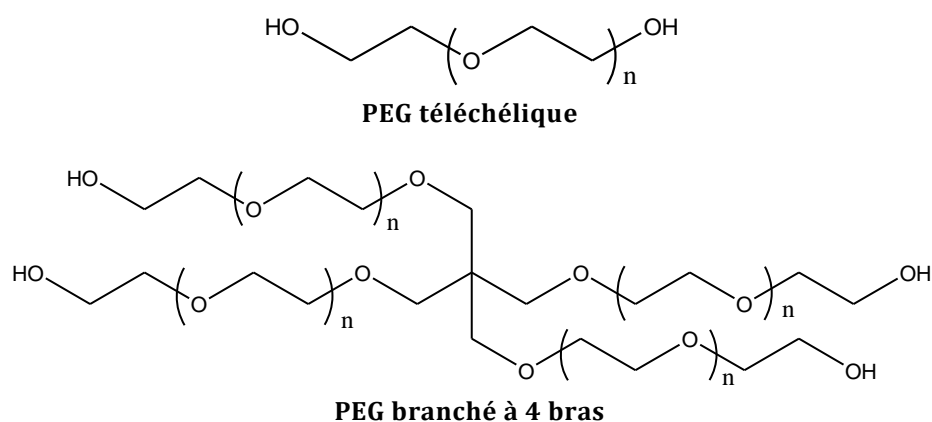
En établissant sa théorie, Flory a fait trois hypothèses :

- tous les groupes fonctionnels présentent des réactivités similaires,
- seules les réactions entre A et B se produisent,
- les réactions intramoléculaires sont impossibles.

Cependant, la conversion expérimentale au point de gel est souvent légèrement supérieure à celle prédite par la théorie de Flory-Stockmayer. En effet, les gênes stériques, consécutives à l'avancement de la polymérisation, modifient la réactivité des fonctions chimiques et des réactions parasites intramoléculaires peuvent se produire.

### 3.2. Structure des PEGs choisis

Deux types de polymères PEG ont été considérés : un PEG téléchélique de 1 kg/mol et un PEG branché à 4 bras de masse totale 20 kg/mol, les deux présentant à chaque extrémité une fonction alcool primaire (**Figure 85**). Cette fonction peut être aisément transformée en amine primaire, selon le schéma réactionnel présenté en **Figure 86**. Le mode opératoire de chaque étape est détaillé dans la partie expérimentale de ce chapitre.



**Figure 85** – Structure des polymères PEG choisis

Ces polymères fonctionnalisés par des amine primaire terminales peuvent être réticulés par formation de liens imine avec un réticulant présentant des fonctions aldéhydes aromatiques. Le PEG téléchélique ayant une fonctionnalité de 2, le réticulant devra avoir une fonctionnalité moyenne en aldéhyde strictement supérieure à 2 pour former un réseau. Deux molécules sont par exemple possibles : le 1,3,5-triformylbenzène (**TFB**) et le tétra-(p-oxybenzaldéhyde) de pentaérythritol (**4MB**), illustrés en **Figure 87**. Le PEG branché, de fonctionnalité 4, peut former un réseau avec un réticulant difonctionnel tel que le téréphtaldéhyde (**TPA**) (**Figure 87**).

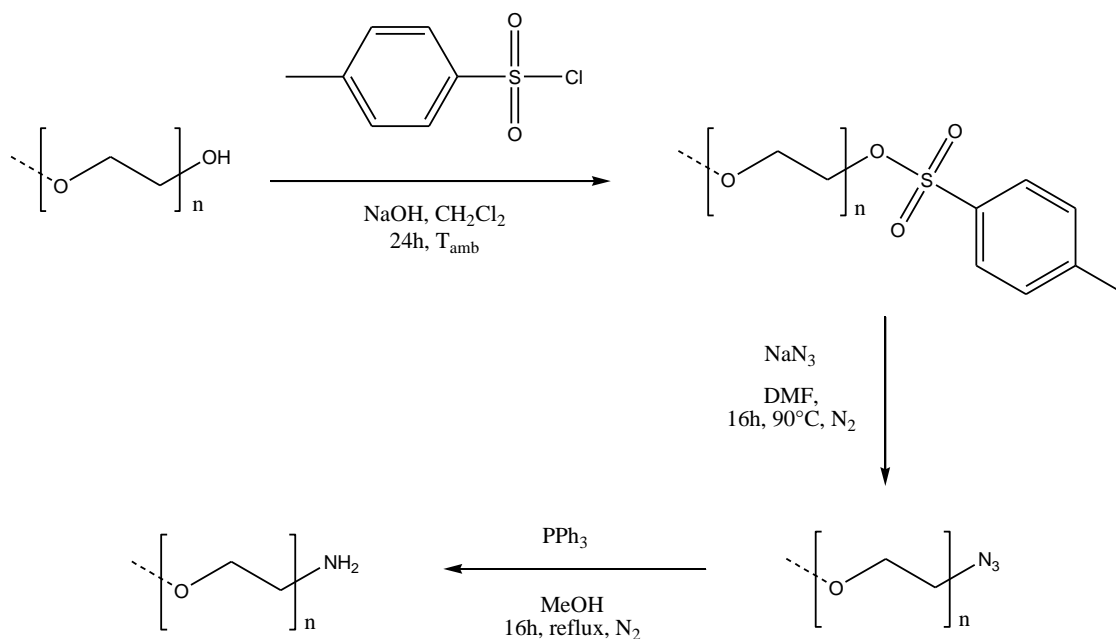


Figure 86 – Voie de fonctionnalisation de PEG-OH en PEG-NH<sub>2</sub>

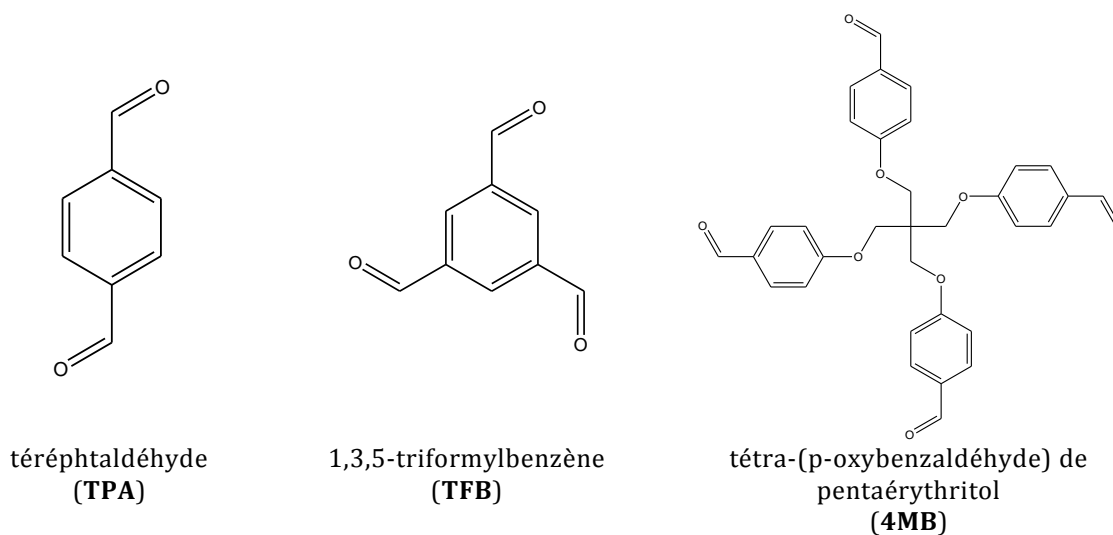


Figure 87 – Réticulants aldéhydes choisis

### 3.3. Motif associatif

La réaction de condensation conduisant à la formation du réseau polyimine a lieu entre une amine primaire et un aldéhyde aromatique (Figure 88), la formation du lien imine étant très favorisée dans ce cas, d'après Layer<sup>205</sup> et Lehn et ses collaborateurs.<sup>218</sup>

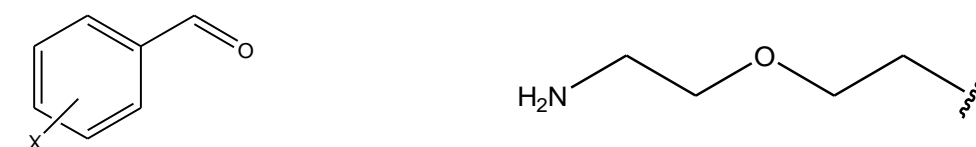
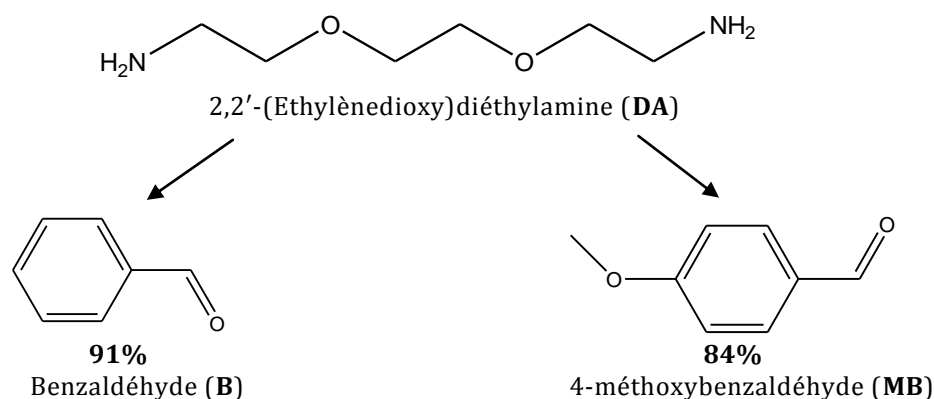


Figure 88 – Aldéhyde aromatique et bout de chaîne PEG fonctionnalisé amine

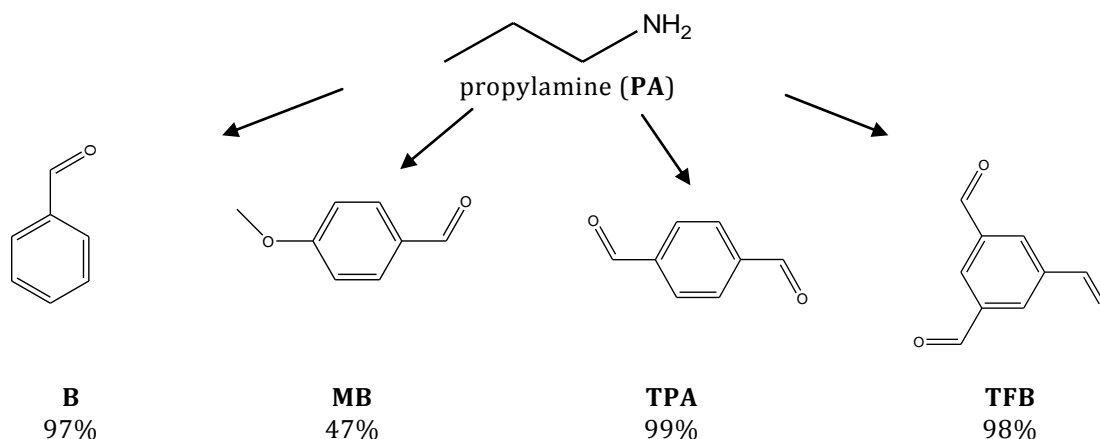
Pour vérifier que la réaction est quasi-totale dans les conditions expérimentales choisies pour l'élaboration des réseaux polymères, la réaction de condensation a été étudiée par RMN du proton dans le chloroforme deutéré sur des molécules modèles. On a ainsi réalisé des mélanges équimolaires de 2,2'-(éthylènedioxy)diéthylamine (**DA**), et de l'un des deux aldéhydes aromatiques monofonctionnels et non réticulants, le benzaldéhyde (**B**) et le méthoxybenzaldéhyde (**MB**). La comparaison des deux aldéhydes permet de juger de l'effet des substituants sur la conversion en imine, notamment éther en position para comme dans le réticulant **4MB**.

Dans le chloroforme et sans éliminer l'eau formée par la condensation du milieu réactionnel, il est possible d'atteindre une conversion 91% avec **B** et de 84% avec **MB** (**Figure 89**), valeurs raisonnables pour l'établissement d'un réseau.



**Figure 89** – Conversions obtenues pour des mélanges équimolaires en fonctions amine/aldéhyde entre **DA** et **B/MB**

De même, la réactivité de réticulants possédant une ou plusieurs fonctions aldéhyde a été testée avec une amine primaire monofonctionnelle, la propylamine (**PA**). On note que la conversion en imine avec **MB** est la plus faible, indiquant qu'avec le **4MB** comme réticulant, une portion non négligeable d'amines et d'aldéhydes libres sera présente dans le réseau. En revanche, la conversion avec **TPA** et **TFB** est totale, sans que l'eau formée soit éliminée. Ces deux molécules semblent donc des candidats idéaux pour la réticulation des polymères **PEG** présentés dans la partie précédente.



**Figure 90** – Conversions obtenues pour des mélanges équimolaires en fonctions amine/aldéhyde entre **PA** et **B/MB/TPA/TFB**

## 4. Comportement du lien imine dans l'eau

De nombreux hydrogels de poly(éthylène glycol) ont été mis au point notamment pour des applications médicales. En effet, biocompatible et biodégradable, le PEG est un excellent candidat pour la réalisation de supports servant à la prolifération de cellules,<sup>219-222</sup> ou comme porteur et libérateur de substances actives.<sup>223</sup> La plupart des réseaux présentés dans ces travaux sont issus de réactions *click* comme la cycloaddition d'un azoture et un alcyne.<sup>224</sup>

Boehnke et al. ont développé des hydrogels PEG par la formation de liaisons hydrazone échangeables et d'oximes.<sup>222</sup> Ces liaisons, structurellement proches des imines (**Figure 91**), sont stables dans l'eau en absence d'acide. Les liaisons hydrazone sont échangeables et confèrent des propriétés dynamiques aux gels.

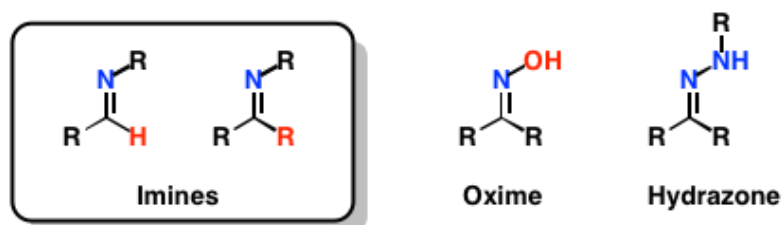


Figure 91 – Imines, oxime et hydrazone

L'eau étant un produit de la réaction de condensation entre une amine primaire et un aldéhyde, sa présence, même à l'état de traces, peut provoquer la rupture du lien imine (déplacement de l'équilibre dans le sens inverse). La tenue du lien imine en présence d'eau dépend cependant beaucoup de la nature des réactifs amines et aldéhydes, et du pH du milieu réactionnel. C'est ce que Lehn et ses collaborateurs ont montré en étudiant la réaction de 13 amines et 25 aldéhydes différents en fonction du pH.<sup>218</sup> Il en ressort que la formation de l'imine est plus rapide pour les aldéhydes aromatiques que pour les aldéhydes aliphatiques, et que sa constante de formation dépend du pKa et de l'énergie de la HOMO de l'amine et de la LUMO de l'aldéhyde.

Dans cette dernière partie, nous présentons l'effet du pH et des proportions relatives des réactifs (amines aliphatiques primaires et aldéhydes aromatiques) sur l'équilibre de formation/dissociation d'imines dans l'eau.

### 4.1. Molécules modèles

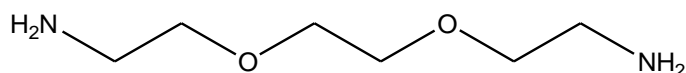
L'étude de la conversion aldéhyde+amine  $\rightarrow$  imine+eau a été réalisée par RMN  $^1H$ , sur des mélanges de molécules modèles dans l'eau lourde. La conversion en imine a ainsi été suivie en fonction des conditions expérimentales (pH, proportions relatives en réactifs ou nature de l'aldéhyde). Ce suivi s'inspire des publications de Godoy-Alcántar *et al.*<sup>218</sup> et



Crugeiras *et al.*<sup>225</sup>. Dans l'eau deutérée, pD peut être relié au pH selon la relation suivante<sup>226-228</sup> :

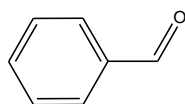
$$\text{pD} = \text{pH} + 0.4$$

Nous avons choisi comme briques élémentaires du réseau hydrosoluble des polymères PEG, branchés ou non, de faible masse molaire et fonctionnalisés amine ou imine, et un réticulant contenant des aldéhydes aromatiques. La molécule modèle des polymères PEG utilisée dans cette étude est une diamine qui possède une structure chimique proche :

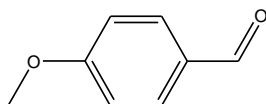


2,2'-(éthylènedioxy)-bis-(éthylamine) (**DA**)

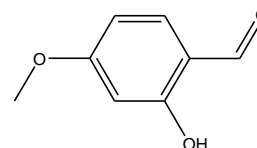
Nous avons considéré les trois aldéhydes suivants :



Benzaldéhyde (**B**)



4-méthoxybenzaldéhyde (**MB**)



2-hydroxy-4-méthoxybenzaldéhyde (**HMB**)

L'aldéhyde **MB** est une molécule modèle du greffon 4-hydroxybenzaldéhyde accroché à un cœur pentaérythritol (**4MB**). L'aldéhyde **HMB** est étudié pour vérifier l'effet stabilisant sur la fonction imine formée apporté par une fonction alcool en alpha du carbone portant la fonction aldéhyde. En effet, certains auteurs<sup>225,229</sup> ont observé un effet *imine-clip* par formation d'une liaison hydrogène entre la fonction hydroxyle et l'azote de l'imine.

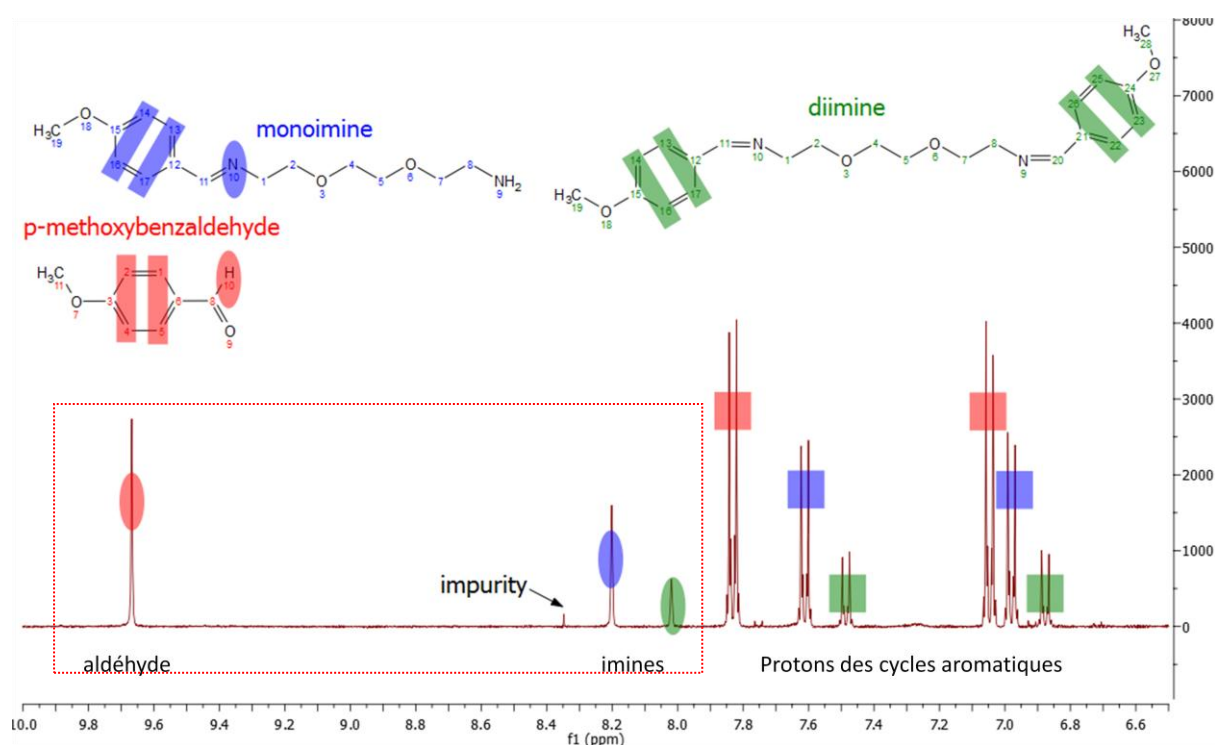
L'amine étudiée étant difonctionnelle, la formation d'une monoimine et d'une diimine est possible, leur rapport dépendant probablement des proportions en réactifs et du pH. Le suivi a été réalisé par RMN <sup>1</sup>H, en comparant les intégrations des signaux du proton du groupe aldéhyde et du proton porté par le carbone de l'imine.

Pour chaque couple amine/aldéhyde étudié, la concentration en aldéhyde dans l'eau deutérée est fixée à 16 mM, la solubilité des aldéhydes aromatiques étant limitée. La quantité d'amine nécessaire est ensuite ajoutée au mélange. Le pH est ajusté par ajout de solutions concentrées commerciales de DCl (35 wt% dans D<sub>2</sub>O) et NaOD (40 wt% dans D<sub>2</sub>O). Après chaque changement de la valeur de pH, le mélange est laissé sous agitation une heure avant de procéder à l'analyse RMN <sup>1</sup>H.

## 4.2. Analyse d'un spectre RMN <sup>1</sup>H type pour déterminer la conversion en imine

Le spectre RMN présenté en **Figure 92** a été obtenu pour un mélange à pD 12 de **DA** et **MB** en proportions stœchiométriques de fonctions amine et aldéhyde. La conversion en

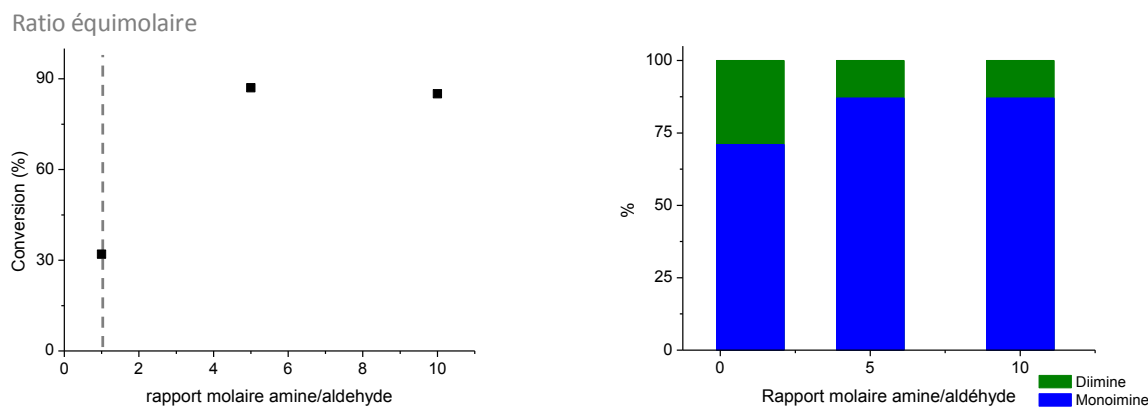
imine est déterminée par le rapport des intégrations des signaux correspondant aux imines et de la somme des intégrations des signaux imines+aldéhyde libres (encadré rouge,  $\delta$  8 – 10 ppm). Il est à noter que les protons imines et aldéhydiques ont des déplacements chimiques bien distincts : autour de 8 ppm pour les imines et 10 ppm pour les aldéhydes. La conversion peut également être estimée à partir de l'intégration des signaux des protons aromatiques entre 8 et 6 ppm. Les deux modes de calcul conduisent au même résultat à  $\pm$  2 % de conversion près. Enfin, il est intéressant de noter que la monoimine et la diimine sont discernables sur les spectres RMN, et qu'il est donc possible, pour chaque expérience réalisée, de déterminer non seulement le pourcentage de fonctions imines formées mais aussi les taux respectifs de mono et diimines.



**Figure 92** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$  d'un mélange **DA+MB** à 16 mM en fonctions aldéhydes et amines à un pD de 12 : gamme de 10 à 6.5 ppm.

### 4.3. Impact des proportions en réactifs amines et aldéhydes

Une réaction équilibrée peut être déplacée lorsque l'un des réactifs est en excès. L'effet du rapport en fonctions amine/aldéhyde sur la conversion en imine a donc été suivi en se plaçant à un pD constant de 12, et une concentration en aldéhyde de 16 mM. On observe qu'un excès d'amine, 5 équivalents ou plus, permet une formation en imine proche de 90% (**Figure 93**), la monoimine étant alors très majoritaire devant la diimine.

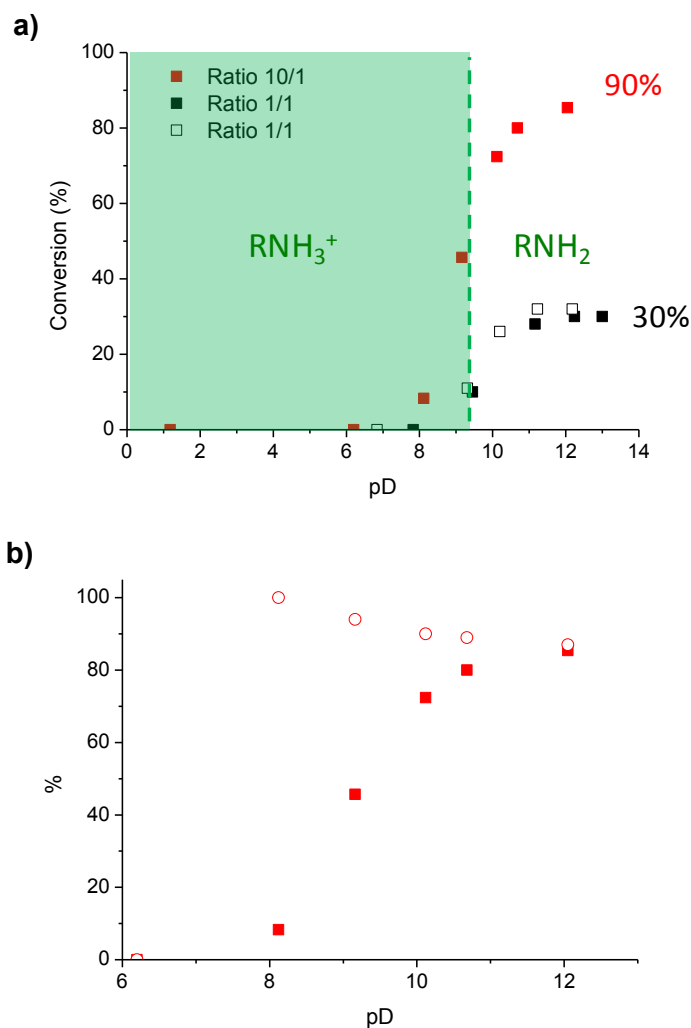


**Figure 93** – Evolution de la conversion en imine totale (gauche) et du pourcentage de monoimine/diimine en fonction du rapport molaire en fonctions amine/aldéhyde

L'aldéhyde **MB** étant faiblement soluble dans l'eau, il est difficile de réaliser l'étude complémentaire où l'aldéhyde serait en excès pour une concentration fixe en amine. Cependant, un mélange à 4 mM en fonctions amine et 20 mM en aldéhyde conduit à une conversion de 40% en imine à pD 12. Bien que cette valeur ne soit pas directement comparable aux résultats précédents, les concentrations étant plus faibles, elle montre néanmoins qu'un excès d'aldéhyde favorise également la formation de l'imine.

La **Figure 94a** présente l'évolution de la conversion en imine en fonction du pD pour des mélanges de **DA** et **MB** de rapport amine/aldéhyde 1/1 (noir) et 10/1 (rouge). Quelque soit le ratio, les courbes ont des allures similaires : en dessous de pD 9.3, la fonction imine ne se forme pas dans l'eau. Cette valeur correspond au pKa du couple  $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$  : en dessous l'amine est sous sa forme acide conjugué  $-\text{NH}_3^+$ , non nucléophile et l'imine ne se forme pas. Le pD de stabilité de la liaison imine, observé autour de 11-12 sur la **Figure 94a**, ne semble pas non plus être modifié par le ratio en amine/aldéhyde, et au-delà de cette valeur, la conversion atteint un seuil. Cependant, en passant du ratio 10/1 à 1/1, cette valeur-seuil diminue de 90% à 30% de conversion totale en imine. On observe de même que le pourcentage de monoimine diminue avec l'augmentation de la conversion totale en imine (**Figure 94b**)

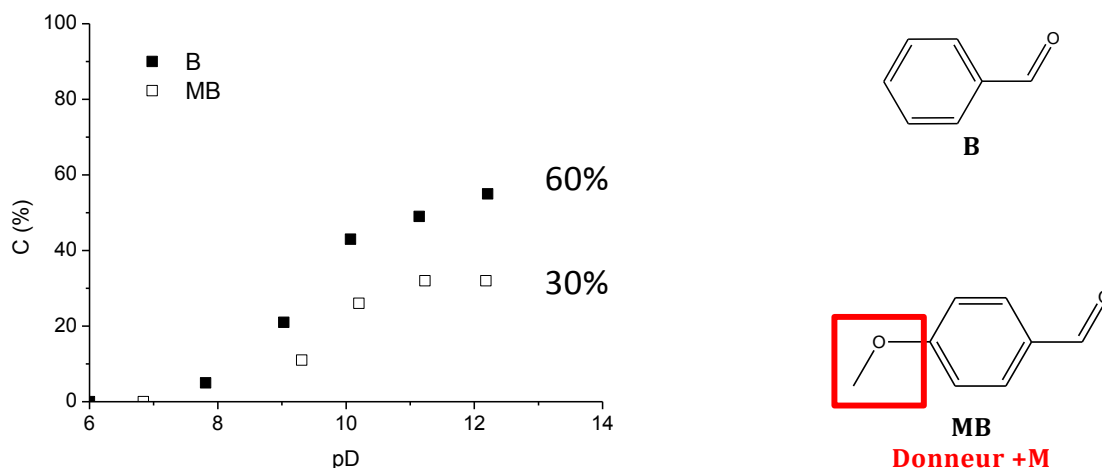
De ces résultats, il est déjà possible de conclure que l'équilibre de dissociation/formation de liens imine dans l'eau dépendra fortement des proportions relatives en fonctions amine et aldéhyde présentées dans le réseau ainsi que du pH de l'eau. En effet, les acides catalysent la dissociation de l'imine alors que des conditions basiques permettent l'établissement d'un équilibre entre imines, amines et aldéhydes.



**Figure 94 – a)** Courbes de conversion en imine en fonction du pD aux rapports molaire en fonctions amine/aldéhyde 10/1 et 1/1 de mélanges de **DA** et **MB**. La concentration en aldéhyde est 16 mM. La conversion pour le ratio 1/1 a été mesurée au cours de deux expériences différentes pour vérifier la reproductibilité des résultats.  
**b)** Evolution de la conversion totale (carrés rouges pleins) et de la proportion de monoimine (ronds rouges vides) pour un ratio 10/1 en amine/aldéhyde.

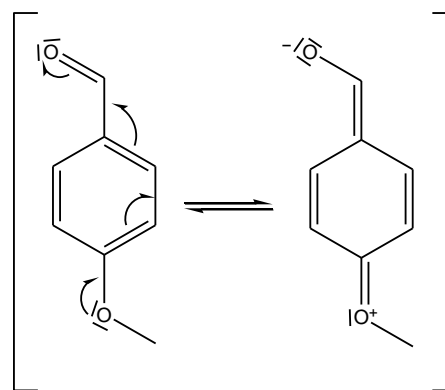
#### 4.4. Effet des substituants du cycle aromatique sur la conversion en imine

Le taux de conversion maximal en imine d'un mélange de **MB** et **DA** avec un rapport 1/1 en fonctions est faible (30% à pD 12). La présence de substituants sur le cycle aromatique peut avoir un fort impact sur cette valeur. En effet, selon leur effet électronique (mésomère donneur/attracteur, effet inductif) et leur position sur le cycle, ils peuvent modifier l'électrophilie de l'aldéhyde. Nous pouvons vérifier l'effet du substituant méthoxy en *para* de la fonction aldéhyde (**MB**) sur le cycle aromatique en comparant les conversions obtenues dans des conditions similaires avec le benzaldéhyde (**B**) (**Figure 95**).

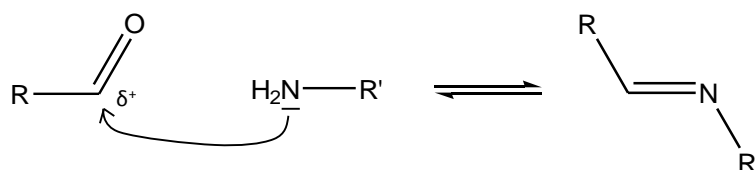


**Figure 95** – Courbes de conversion en imine en fonction du pD d'un mélange équimolaire en fonctions amine et aldéhyde de **DA** et **MB** (carrés vides) et de **DA** et **B** (carrés pleins). La concentration en aldéhyde est fixée à 16 mM.

En l'absence du substituant méthoxy, la conversion en imine s'approche de 60% à pD 12 (**Figure 95**). Le substituant méthoxy diminue donc la capacité de la fonction aldéhyde à former une imine. Ce substituant ayant un effet mésomère donneur et étant en *para* de la fonction aldéhyde, il enrichit la liaison C=O en électrons et diminue par conséquent le caractère électrophile de son carbone : la substitution nucléophile de l'amine pour former l'imine est donc défavorisée (**Figure 96** et **Figure 97**).



**Figure 96** – Formes mésomères de **MB**

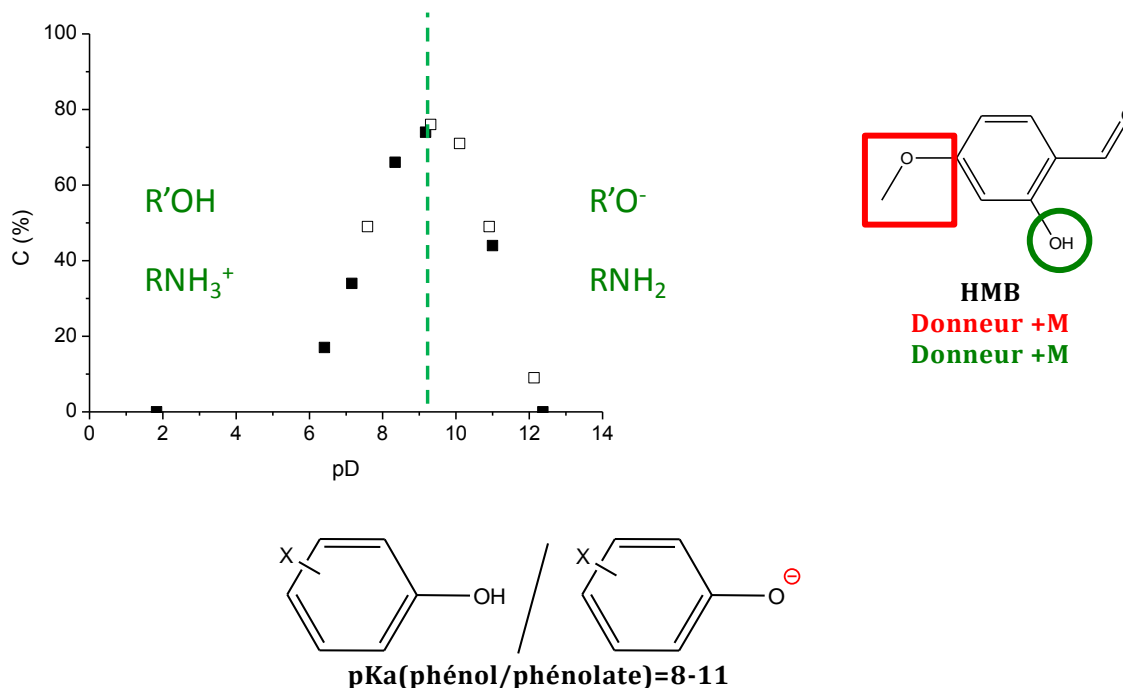


**Figure 97** – Formation d'une imine par attaque nucléophile d'une amine primaire sur un aldéhyde

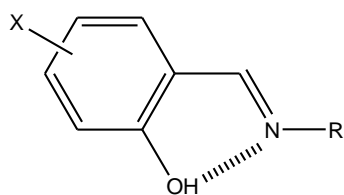
#### 4.5. Effet imine-clip

Les résultats présentés dans le paragraphe précédant montrent que la présence de substituants sur le cycle aromatique de l'aldéhyde a une incidence sur le taux de conversion en imine. En ortho de la fonction aldéhyde, on peut attendre un effet renforcé du substituant hydroxyle, combinant son effet électronique mais aussi son encombrement stérique ou son aptitude à former des liaisons hydrogène intramoléculaires. C'est ce que

l'on observe pour le mélange équimolaire en fonctions amine et aldéhyde de **DA** et **HMB** dont l'évolution de la conversion en imine en fonction de pD est différente (**Figure 98**). Au dessus du pKa de l'amine (9.3) et jusqu'à un pD de 10, la fonction phénol en  $\alpha$  de la fonction aldéhyde déplace la réaction dans le sens de formation de l'imine, et la conversion atteint les 80%, soit 50% de plus qu'avec **MB**. Le groupe hydroxyle étant mésomère donneur et en *ortho*, il devrait, tout comme le groupe méthoxy, défavoriser la conversion vers l'imine. Néanmoins, sa position *ortho* avec le lien imine formé lui permet de former une liaison hydrogène avec l'azote de l'imine et ainsi de stabiliser cette dernière (**Figure 99**).



**Figure 98** – Evolution de la conversion en imine en fonction de pD d'un mélange équimolaire en fonctions amines et aldéhydes de **DA** et **HMB** (les carrés vides et pleins correspondent aux mesures de deux expériences réalisées dans des conditions opératoires identiques)



**Figure 99** – Liaison hydrogène intramoléculaire en présence d'un groupe hydroxyle en *ortho* de la fonction imine

Au-delà de pD 9-10, la conversion en imine chute pour redevenir nulle au-delà de pD 12, alors qu'elle est stable avec **MB** sur cette gamme de pH. Cette inversion de l'équilibre est due à la formation du phénolate, dont le pKa se situe dans la gamme 8-11 selon la nature des éventuels autres substituants du cycle aromatique.

Ainsi, au delà de ce pKa, non seulement la liaison hydrogène intramoléculaire stabilisante n'existe plus mais l'effet donneur +M/+I du phénolate enrichit fortement la liaison C=O en électrons rendant l'aldéhyde encore moins électrophile que l'aldéhyde de **MB**.

## Conclusions

Dans cette partie, nous avons expliqué notre choix des constituants utilisés pour mettre au point des réseaux vitrimères hydrosolubles. Les réseaux seront constitués de polymères de PEG réticulés par la formation de liens imine échangeables. Le caractère dynamique de ces liens, notamment par la réaction de transimination en présence d'une faible quantité d'amines primaires, devrait permettre le fluage des réseaux à des températures où les échanges sont rapides. Les taux de conversion obtenus pour les réactions modèles dans le chloroforme montrent d'ailleurs qu'une conversion de 100% n'est jamais atteinte.

Nous avons également montré que la liaison imine est sensible à l'eau et peut être hydrolysée, partiellement ou totalement, en jouant sur le pH, acide de préférence. Le domaine de stabilité de la liaison imine est pour des pH basiques supérieurs à 10. La réactivité de la fonction échangeable, couplée au caractère hydrophile du réseau PEG, doit conduire à des vitrimères hydrosolubles. Leur réalisation et l'étude de leurs propriétés mécaniques, thermiques et vitrimères sont développées dans le chapitre 5.

## Partie expérimentale

### Matériel

Tous les produits utilisés pour préparer les polymères PEG et les aldéhydes aromatiques (à l'exception de **4MB**) sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans étape de purification préalable. Le polyéthylène glycol linéaire ( $M_n = 1000$  g/mol), le chlorure de 4-toluènesulfonyle (TsCl, 98%), le 4-hydroxybenzaldéhyde (98%) et l'hydroxyde de sodium (pastilles, 98%) ont été achetés chez Alfa Aesar. Le PEG branché (**PEG4OH**, 4-arm PEG-OH,  $M_n = 10$  kg/mol) provient de Creative PEG Works. Le sulfate de magnésium anhydre vient de Fisher Chemicals. L'azoture de sodium ( $\text{NaN}_3$ , 99%) a été acheté chez Acros Organics. Le tétrabromure de pentaérythritol (>95%) a été fourni par Chemika. La triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ , 99%) le carbonate de potassium anhydre ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 99%) et les solvants viennent de chez Sigma-Aldrich. L'eau déionisée provient d'un système de purification Milli Q.

### Synthèses

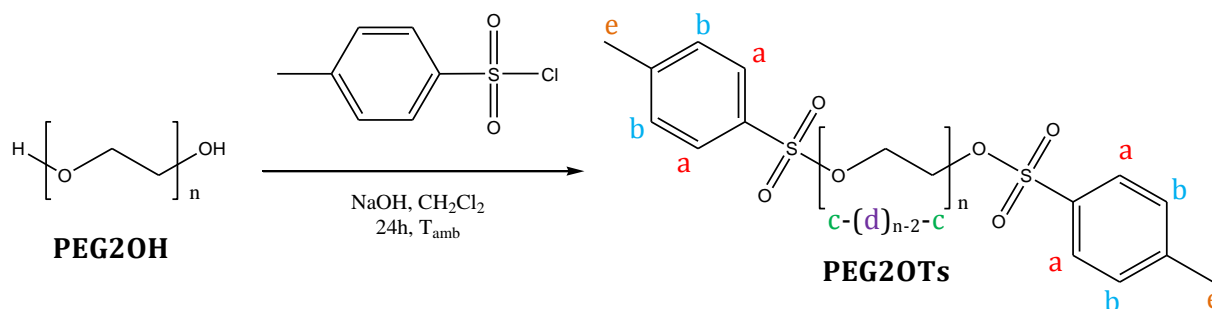
#### Fonctionnalisation des polymères PEG

Cette partie présente la procédure expérimentale utilisée pour la fonctionnalisation amine de chaînes PEG-OH. Les protocoles donnés ci-après ont été développés pour des chaînes de PEG téléchéliques difonctionnelles HO-PEG-OH (PEG2OH) de 1000 g/mol. Des protocoles identiques ont été utilisés pour fonctionnaliser les PEG branchés (PEG4OH) en conservant les mêmes proportions de réactifs comparés aux fonctions alcool terminales.

La fonctionnalisation amine se fait en plusieurs étapes :

- activation des fonctions alcool terminales en fonctions tosylate -OTs, meilleurs nucléofuges
- substitution nucléophile des tosylates par des azotures  $N_3^-$
- réduction des azotures en fonctions amines primaire avec la triphénylphosphine (réaction de Staudinger)

✓ HO-PEG-OH  $\rightarrow$  TsO-PEG-OTs



	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	eq	V (mL)	d (g/mL)
PEG-diol	1000	50	100 (OH)	1	-	-
NaOH	40	11.25	281	2.8	-	-
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.9	-	-	-	600	1.33
TsCl (4-Toluenesulfonyl chloride)	190.65	34.18	179	1.8	-	-

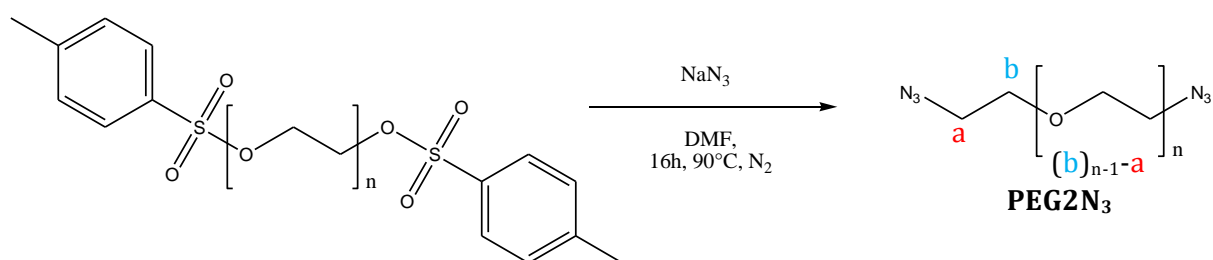
NaOH (11.25 g, 2.8 eq) est réduit en poudre puis versé dans un ballon. 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ajoutés, ainsi que 50g de PEG-diol (1eq). Le tout est mélangé une heure à froid dans un bain de glace. 34.18g TsCl (1.8 eq) dans 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont ensuite versés goutte-à-goutte et sous agitation. Les parois sont rincées avec 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le mélange est laissé sous agitation 12 h à température ambiante.

Après filtration sur Büchner, la phase organique est lavée avec 5x100 mL d'eau distillée puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est éliminé sous pression réduite puis le résidu liquide, visqueux et transparent, est dilué avec 20 mL de chloroforme. Cette solution de polymère est ensuite ajoutée goutte-à-goutte dans 300-400 mL de diéthyléther refroidis à -18°C (sortant du congélateur). Le polymère précipite et est récupéré par filtration sous vide puis séché sous cloche à vide à 100°C pendant 2 heures. R=76%.

**RMN <sup>1</sup>H**  $\delta$ /ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) :

- PEG2OTs : 7.72 (d, 3.4H, **a**) – 7.27 (d, 3.7H, **b**) – 4.10 (t, 3.7H, **c**) – 3.57 (m, 90.8H, **d**) – 2.38 (s, 5.3H, **e**). Le taux de fonctionnalisation déterminé par RMN du proton est de 91%, si on considère que la masse molaire moyenne donnée par le fournisseur est fiable, et les impuretés de TsCl résiduelles sont < 2%.
- PEG4OTs : 7.77 (d, 7.6H) – 7.32 (d, 7.8H) – 4.12 (t, 7.9H) – 3.62 (m, 903H) – 2.41 (s, 11.8H, **e**). Le taux de fonctionnalisation déterminé par RMN du proton est de 99% et les impuretés de TsCl résiduelles sont < 4%.





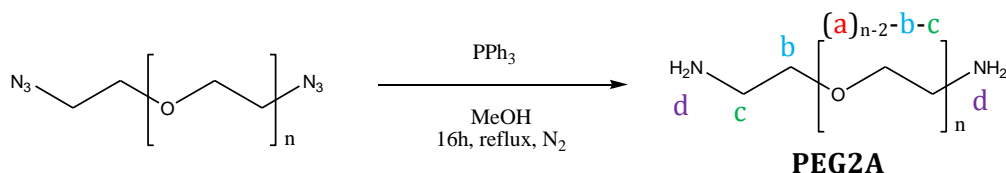
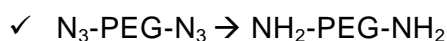
	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	eq	V (mL)	d (g/mL)
PEG2OTs	1300	10	15.3 (OTs)	1	-	-
NaN <sub>3</sub>	65	5	77	5	-	-
DMF	73.1	-	-	-	150	0.944

10 g de PEG-ditosylate sont dissous dans 150 mL de diméthylformamide (DMF). 5 g de NaN<sub>3</sub> (5 eq) sont ensuite ajoutés. Le mélange est placé sous atmosphère inerte (dégazé 30 minutes par bullage N<sub>2</sub>). La température est élevée à 90°C et le mélange est agité 12 h.

Après retour à température ambiante, le DMF est éliminé sous pression réduite. Le résidu est dissout dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique obtenue est lavée avec 2x50 mL d'eau distillée puis avec 50 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et le solvant est évaporé sous pression réduite. Après dissolution dans 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le polymère est précipité dans 300 mL de diéthyléther à -18°C. Le solide blanc obtenu est filtré puis séché sous cloche à vide à 100°C pendant 2 heures. R=78%

RMN <sup>1</sup>H δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) :

- PEG2N<sub>3</sub> : 3.57 (m, 102.3H, a) – 3.32 (t, 3.6H, b). Le taux de fonctionnalisation OTs→N<sub>3</sub> déterminé par RMN est de 100%.
- PEG4N<sub>3</sub> : 3.60 (m, 940H) – 3.41 (t, 7.9H). Le taux de fonctionnalisation OTs→N<sub>3</sub> déterminé par RMN est de 100%.



	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	eq	V (mL)	d (g/mL)
PEG2N <sub>3</sub>	1040	4.41	8.5 (N <sub>3</sub> )	1	-	-
PPh <sub>3</sub>	262.3	6.7	25.5	3	-	-
MeOH	32	-	-	-	100	0.79

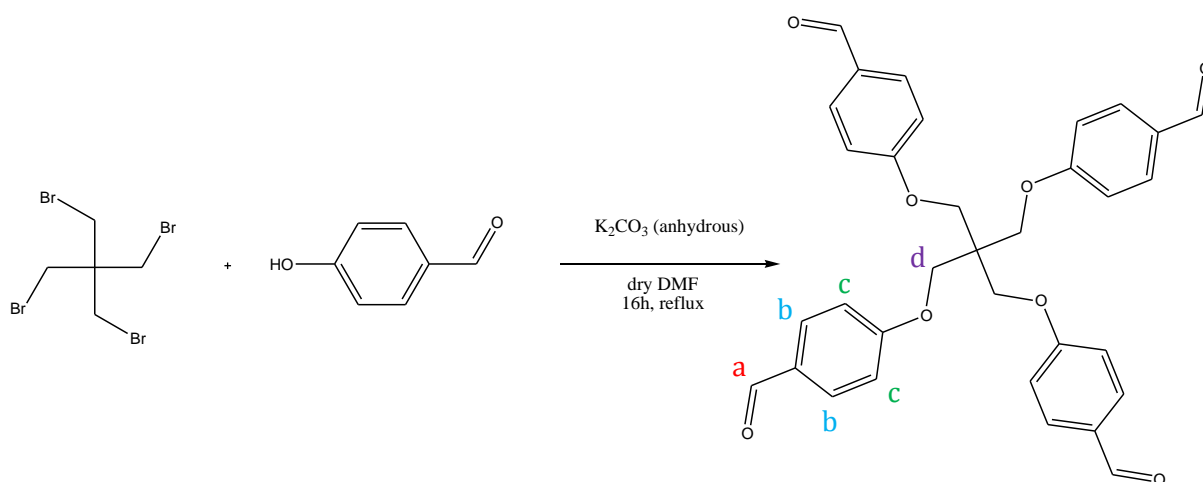
4.41 g de PEG-diazide sont dissous dans 100 mL de MeOH. 6.7 g de triphénylphosphine (3 eq) sont ajoutés. Le mélange est placé sous atmosphère inerte (dégazé 30 minutes par bullage N<sub>2</sub>). Le mélange est laissé 12 h à reflux sous agitation.

Après retour à température ambiante, le MeOH est éliminé sous pression réduite. Le résidu est dissout dans 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le polymère est récupéré par précipitation dans 200 mL de diéthyléther à -18°C et filtré. Le solide blanc obtenu est séché sous cloche à vide à 100°C pendant 2 heures. R=80%

RMN <sup>1</sup>H δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) :

- PEG2NH<sub>2</sub> : 3.57 (m, 102.3H, a) – 3.44 (m, 3.7H, b) – 2.78 (t, 3.7H, c) – 1.65 (s large, 4.65H, d). Le taux de fonctionnalisation N<sub>3</sub>→NH<sub>2</sub> déterminé par RMN est de 100%.
- PEG4NH<sub>2</sub> : 3.59 (m, 961H) – 2.80 (t, 7.9H) – 1.63 (s large, 7.9H). Le taux de fonctionnalisation N<sub>3</sub>→NH<sub>2</sub> déterminé par RMN est de 100%.

#### Synthèse du réticulant tétra-(p-oxybenzaldéhyde) de pentaérythritol (**4MB**)



3.9 g de 4-hydroxybenzaldéhyde (32 mmol, 8 eq) sont dissous dans 40 mL de DMF anhydre. 4.42 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (32 mmol, 8 eq) et 1.55 g de bromure de pentaérythrityle (4 mmol, 1 eq) sont ensuite ajoutés. Le mélange est porté à 130°C (montage réfrigérant) et agité pendant une nuit.

Le DMF est éliminé à l'évaporateur rotatif. 15 mL d'eau sont ajoutés pour dissoudre le résidu solide. La phase aqueuse obtenue est extraite avec 5 x 10 mL d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec 3 x 20 mL d'eau distillée puis avec 20 mL d'une solution saline saturée. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre, filtrée et l'acétate d'éthyle est évaporé. L'excès de 4-hydroxybenzaldéhyde est ensuite éliminé par solubilisation sélective dans un faible volume d'acétate d'éthyle : la fraction solide insoluble est le produit désiré.

RMN <sup>1</sup>H δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) : 9.81 (s, 3.92H, a) – 7.76 (s, 7.97H, b) – 6.99 (s, 8H, c) – 4.41 (s, 7.79H, d). Impureté hydroxybenzaldéhyde <4%



**Chapitre 5**  
**Synthèse et caractérisation de réseaux vitrimères**  
**PEG-imines hydrosolubles**

---



**CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RÉSEAUX VITRIMÈRES PEG-IMINES HYDROSOLUBLES..... 135**

**Introduction ..... 135**

**1. Réseaux de polyéthylène glycol formés par l'établissement de liens imines échangeables.... 135**

1.1. Différents réseaux .....135

1.2. Mesure de la conversion en imine par spectroscopie infrarouge .....137

1.3. Etude thermique et mécanique des réseaux PEG-imines.....139

1.3.1. Analyse thermique par DSC .....139

1.3.2. Analyse mécanique par DMA.....140

1.3.3. Relaxation de contraintes.....142

1.4. Gonflement des réseaux PEG-imines en solvant inerte anhydre (THF) .....144

1.5. Premières conclusions .....147

**2. Réseaux PEG-imines réalisés à partir de PEG branché (4 bras) et de téréphtaldéhyde (TPA).. 148**

2.1. Chimie des réseaux .....148

2.1.1. Système PEG-tétramine + téréphtaldéhyde (PEG4A-TPA) .....148

2.1.2. PEG-tétramine + téréphtaldéhyde (PEG4I-TPA) .....149

2.1.3. Réseaux partiellement réticulés : PEG-tétramine réticulé par du PEG-diacrylate (PEG4A-PEG2Ac) .....150

2.2. Spectroscopie infrarouge et remise en forme .....151

2.2.1. Préparation des matériaux .....151

2.2.2. Mesure de la conversion en imine par spectroscopie infrarouge .....152

2.3. Gonflement des réseaux en solvant inerte anhydre (THF) .....156

2.4. Propriétés thermiques et mécaniques .....157

2.4.1. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....157

2.4.2. Analyse mécanique par DMA.....158

2.4.3. Rhéologie .....160

2.4.4. Relaxation de contraintes des réseaux PEG-imines.....161

2.4.5. Réponse du réseau PEG4A-PEG2Ac à une déformation imposée à chaud .....164

2.5. Composites PEG4A-TPA/silice .....165

2.6. Conclusions supplémentaires.....167

**3. Dissolution des vitrimères PEG-imines dans l'eau ..... 167**

3.1. Suivi de la dissolution des réseaux dans l'eau .....167

3.2. Effet de la taille de l'échantillon.....170

3.3. Effet du taux de réticulant .....171

3.4. Effet du pH .....172

**Conclusions ..... 172**

**Partie expérimentale ..... 173**



# Chapitre 5 : Synthèse et caractérisation de réseaux vitrimères PEG-imines hydrosolubles

## Introduction

Au chapitre précédent, nous avons établi la liste des « ingrédients » nécessaires à la formation de réseaux vitrimères hydrosolubles, et notre choix s'est porté sur des chaînes hydrophiles de polyéthylène glycol (PEG) réticulées entre elles par des liens échangeables imines, pouvant être dissociés dans l'eau dans certaines conditions de pH.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'obtention de matériaux polyimines réalisés à partir de PEG difonctionnels ou tétrafonctionnels réticulés par divers aldéhydes aromatiques. L'étude des propriétés de ces premiers réseaux permet de mieux cibler les réactifs qui permettront d'atteindre le matériau recherché : un réseau vitrimère et hydrosoluble.

Ces matériaux sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre. Ce sont des réseaux polyimines formés par la condensation de PEG branchés tétrafonctionnels amines ou imines avec un composé réticulant difonctionnel, le téréphtaldéhyde. Ces réseaux sont réticulés chimiquement et montrent une bonne résistance aux solvants inertes vis-à-vis de la réaction d'échange. De plus, ils relaxent les contraintes et peuvent être remis en forme à des températures où les réactions d'échange sont suffisamment rapides pour permettre une réorganisation du réseau. L'effet du taux de réticulant et de la nature de la fonction chimique portée par le PEG pour former le réseau polyimine (amine ou imine) sur les propriétés thermiques et mécaniques des réseaux obtenus est notamment étudié.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude du caractère hydrosoluble de ces matériaux lorsqu'ils sont immergés dans l'eau, en fonction du pH et de la formulation utilisée.

## 1. Réseaux de poly(éthylène glycol) formés par l'établissement de liens imine échangeables

### 1.1. Différents réseaux

Trois réseaux de polyéthylène glycol polyimines ont été réalisés et comparés. Les molécules qui les constituent sont présentées en **Figure 100** : des polymères PEG di-



fonctionnels (**PEG2A**,  $M_n = 1000$  g/mol) ou tétra-fonctionnels (**PEG4A**,  $M_n = 10\ 000$  g/mol) réticulés par formation de liens imines entre leurs extrémités amines et des fonctions aldéhydes aromatiques. Les trois réticulants aldéhydiques sont le 1,3,5-triformylbenzène (**TFB**), le tétra-(p-oxybenzaldéhyde) de pentaérythritol (**4MB**) et le téréphtaldéhyde (**TPA**). Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, la réactivité de leur fonction aldéhyde sera différente du fait de l'effet électronique et de la position relative des autres substituants du cycle aromatique.

Pour chaque réseau formé dans cette première partie, le polymère et le réticulant ont été mélangés en rapport stœchiométrique de fonctions aldéhyde et amine. La dénomination des réseaux utilisée dans ce chapitre est la suivante : nom du polymère PEG, nom du réticulant suivi du ratio molaire en fonctions amine/aldéhyde. A titre d'exemple, un réseau formé à partir d'un mélange équimolaire d'un PEG téléchélique diamine (**PEG2A**) et du réticulant 1,3,5-triformylbenzène (**TFB**) sera dénommé **PEG2A-TFB 1/1**.

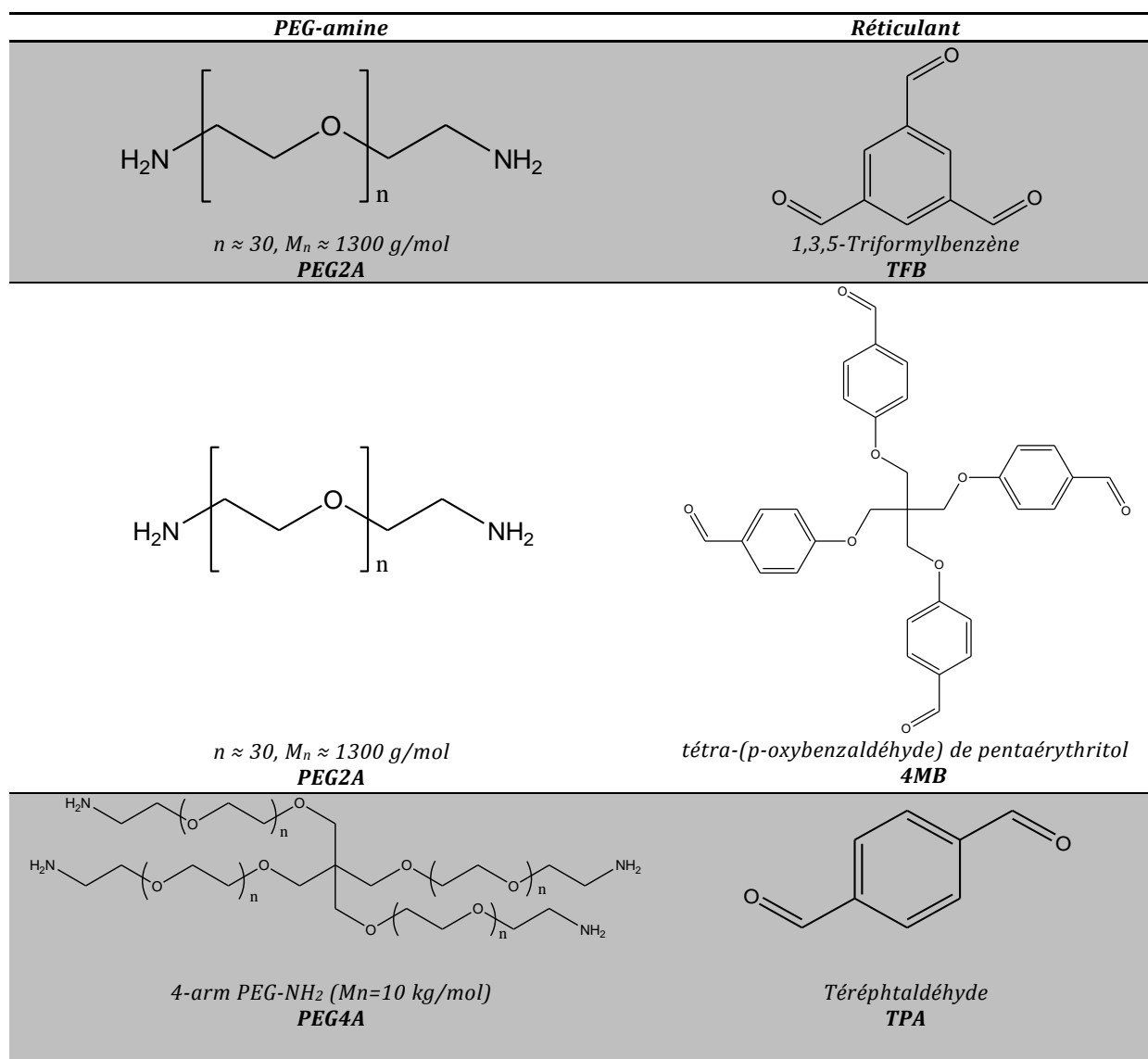
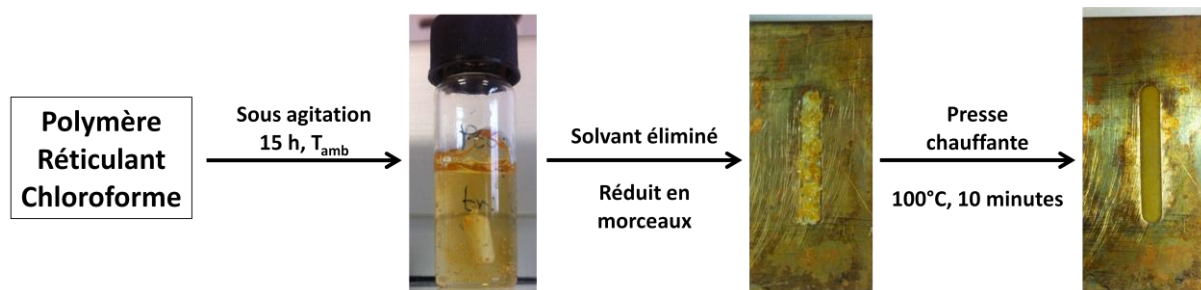


Figure 100 – Constituants utilisés pour la formation de trois réseaux PEG-imines

Tous les réseaux ont été préparés suivant le même protocole. Après dissolution du polymère PEG dans du chloroforme anhydre, une solution de réticulant dans le chloroforme est ajoutée. La concentration finale en polymère dans la solution est de 6,5% massique. Le mélange est laissé à température ambiante sous agitation jusqu'à la formation d'un gel (environ 15 heures). Après élimination du solvant sous pression réduite, le réseau peut être remis en forme aisément par chauffage sous presse (**Figure 101**).



**Figure 101** - Formation et remise en forme des réseaux PEG-imines

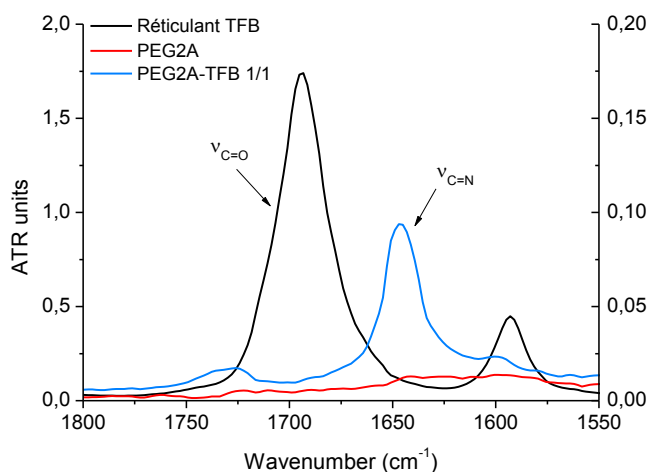
## 1.2. Mesure de la conversion en imine par spectroscopie infrarouge

Les matériaux obtenus après remise en forme ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les **Figure 102**, **Figure 103** et **Figure 104** présentent les spectres des matériaux **PEG2A-TFB 1/1**, **PEG2A-4MB 1/1** et **PEG4A-TPA 1/1** respectivement, ainsi que ceux de leurs molécules constitutives, sur la gamme de nombres d'onde 1800-1550  $\text{cm}^{-1}$ .

Les chaînes PEG ne présentant pas de vibrations dans cette gamme, seules les vibrations caractéristiques des doubles liaisons aldéhyde, imine et aromatique seront observées. On identifie ainsi que la vibration d'élongation  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  des aldéhydes aromatiques **TFB** et **TPA** est centrée à 1694  $\text{cm}^{-1}$  et celle de **4MB** à 1688  $\text{cm}^{-1}$ . La vibration d'élongation  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  de la fonction imine se situe vers 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

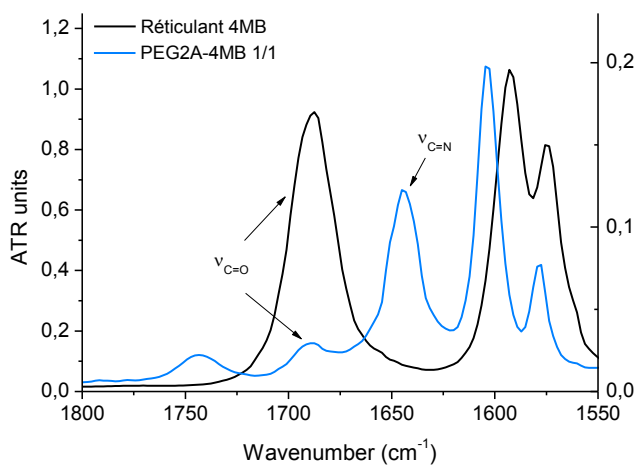
Lors de la formation des réseaux et donc de la réticulation, la vibration de l'aldéhyde disparaît au profit de la vibration de l'imine. C'est le cas notamment pour **PEG2A-TFB 1/1** (**Figure 102**) et **PEG4A-TPA 1/1** (**Figure 104**) : la vibration d'élongation de l'aldéhyde  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  à 1694  $\text{cm}^{-1}$  n'est plus visible sur le spectre des matériaux finis. Cependant, on note l'apparition d'une nouvelle bande à 1726  $\text{cm}^{-1}$  pour **PEG2A-TFB 1/1** et 1738  $\text{cm}^{-1}$  pour **PEG4A-TPA 1/1**. Cette bande peut être attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O de fonctions aldéhyde isolées (« libres »). En effet, il a été montré pour le benzaldéhyde que le groupe C=O lié au cycle aromatique peut participer à des liaisons hydrogène intermoléculaires C=O...H-C formant ainsi des dimères.<sup>230</sup> Dans un milieu concentré, la vibration de ces liaisons C=O liées est observée vers 1700  $\text{cm}^{-1}$  alors qu'en solution diluée, la bande est localisée vers 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Cette augmentation de la fréquence traduit la suppression des liaisons hydrogène entre groupes aldéhyde (C=O libres). Le spectre du **TFB** présenté en **Figure 104** ayant été réalisé par ATR sur le produit liquide non dilué, la bande unique à 1694  $\text{cm}^{-1}$  indique que tous les carbonyles aldéhydiques sont liés. En revanche, dans le réseau **PEG2A-TFB 1/1**, la faible bande à 1726  $\text{cm}^{-1}$  indique que non seulement

quelques fonctions aldéhydes n'ont pas réagi mais qu'elles sont suffisamment isolées pour ne pas former de liaisons hydrogène. La conversion est donc quasi-totale vers la formation de l'imine.

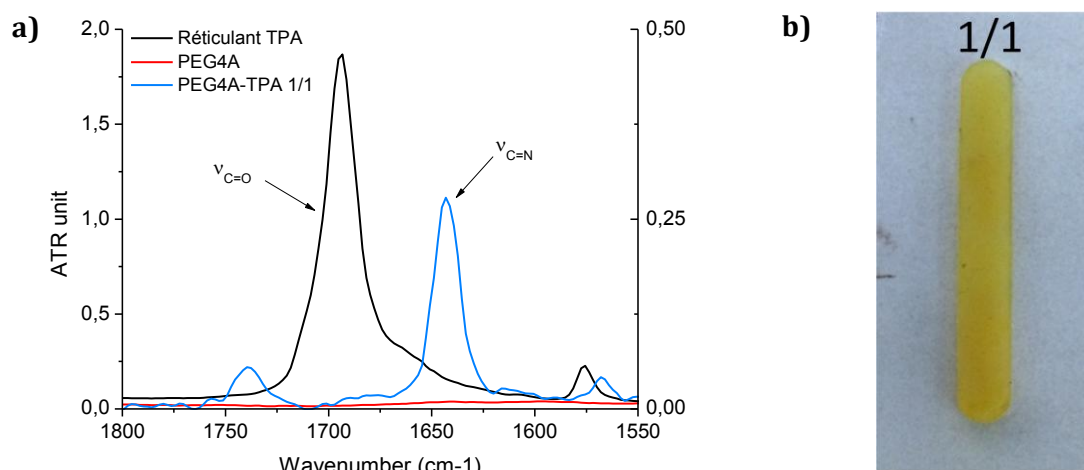


**Figure 102** – Spectres infrarouge obtenus par ATR du réticulant 1,3,5-triformylbenzène **TFB** (noir), du PEG-diamine **PEG2A** (rouge) et du réseau **PEG2A-TFB 1/1** (bleu)

Dans le cas du matériau **PEG2A-4MB 1/1**, l'analyse infrarouge montre, comme pour les autres réseaux, une forte diminution de la bande d'élongation C=O de la fonction aldéhyde et l'apparition de la vibration d'élongation de la liaison C=N de l'imine. En revanche, en plus des liaisons aldéhydes libres ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ), des fonctions résiduelles aldéhydes *liées* sont visibles dans le réseau (**Figure 103**). Cette proportion de fonctions aldéhydes non réagies est en accord avec les conversions observées par RMN  $^1\text{H}$  des réactions modèles dans le chloroforme entre les divers réticulants (**TFB**, **TPA**, **MB**) et la propylamine (cf Chapitre 4 paragraphe 3.3). En effet, seul le réticulant 4-méthoxybenzaldéhyde, **MB**, modèle de **4MB**, ne conduisait pas à une conversion totale en imine (47% vs 97-99%).



**Figure 103** – Spectres infrarouge obtenus par ATR du réticulant tétra-(*p*-oxybenzaldéhyde) de pentaérythritol **4MB** (noir) et du réseau **PEG2A-4MB 1/1** (bleu)



**Figure 104 – a)** Spectres infrarouge obtenus par ATR du réticulant téréphtaldéhyde **TPA** (noir), du polymère PEG-amine branché **PEG4A** (rouge) et du réseau **PEG4A-TPA 1/1** (bleu) ; **b)** image de l'échantillon après remise en forme sous presse

### 1.3. Etude thermique et mécanique des réseaux PEG-imines

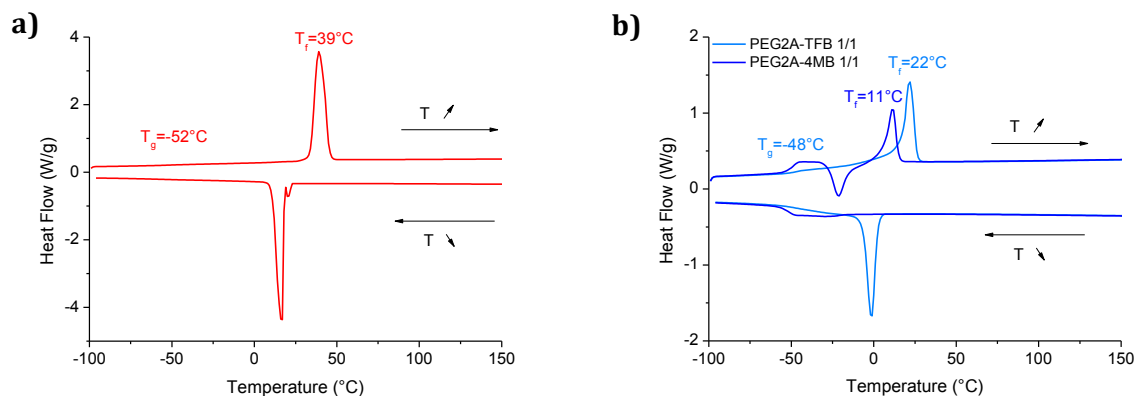
Les propriétés thermiques et mécaniques des réseaux ont été caractérisées à partir d'expériences de DSC et de DMA.

#### 1.3.1. Analyse thermique par DSC

Les thermogrammes obtenus pour les chaînes PEG-diamine seules, **PEG2A**, et les réseaux **PEG2A-TFB 1/1** et **PEG2A-4MB 1/1** sont présentés en **Figure 105**. Chaque échantillon est soumis au cycle thermique suivant :

- 1<sup>er</sup> refroidissement à -100°C
- 1<sup>er</sup> chauffage jusqu'à 150°C (10°C/min)
- 2<sup>ème</sup> refroidissement à -100°C (-10°C/min)
- 2<sup>ème</sup> chauffage à 150°C (10°C/min)

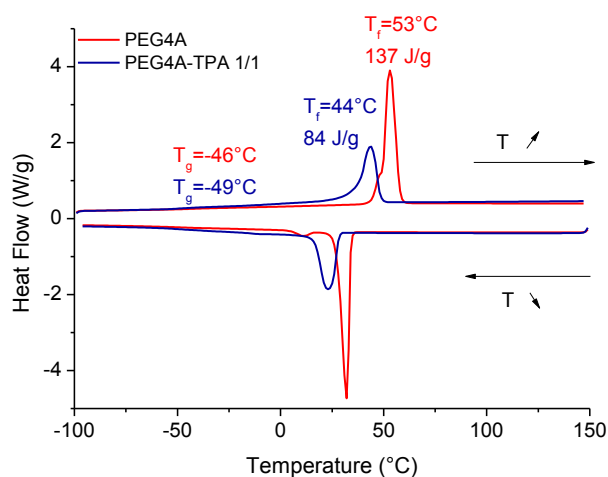
Les températures de transition vitreuse  $T_g$  et de fusion  $T_f$  sont déterminées sur la courbe de deuxième chauffage. La  $T_g$  des chaînes de **PEG2A** est -52°C et leur fusion est observée à 39°C. Le réseau **PEG2A-TFB 1/1** présente une  $T_g$  à -48°C et un pic de fusion à 22°C de plus faible intensité que les chaînes libres (58 J/g contre 146 J/g). La diminution de la température de fusion et de l'enthalpie traduit la gêne apportée par les nœuds du réseau sur la cristallisation des chaînes PEG. Dans tous les échantillons, la masse de réticulant par rapport à la chaîne est très faible et nous pouvons considérer que l'enthalpie de fusion mesurée pour les réseaux est l'enthalpie par gramme de chaînes polymère du réseau.



**Figure 105** – Thermogrammes (DSC) **a)** du polymère **PEG2A** et **b)** des réseaux **PEG2A-TFB 1/1** et **PEG2A-4MB 1/1** (droite)

Compte tenu du désordre apporté par la forme et la taille du réticulant **4MB**, le réseau **PEG2A-4MB 1/1** est plus lent à cristalliser, et on observe une cristallisation froide à l'échauffement après avoir dépassé la température de transition vitreuse ( $-49^\circ\text{C}$ ). La température de fusion est abaissée de  $22^\circ\text{C}$  à  $11^\circ\text{C}$  et l'enthalpie de fusion de  $58\text{ J/g}$  à  $32\text{ J/g}$ .

Le réseau formé à partir de polymère PEG branché **PEG4A** et de téréphtaldéhyde **TPA** a une température de transition très proche de celle du PEG seul ( $-49^\circ\text{C}$  et  $-46^\circ\text{C}$  respectivement), mais la température et l'enthalpie de fusion des chaînes PEG sont abaissées de  $53^\circ\text{C}$  ( $137\text{ J/g}$ ) à  $44^\circ\text{C}$  ( $84\text{ J/g}$ ) (**Figure 106**).



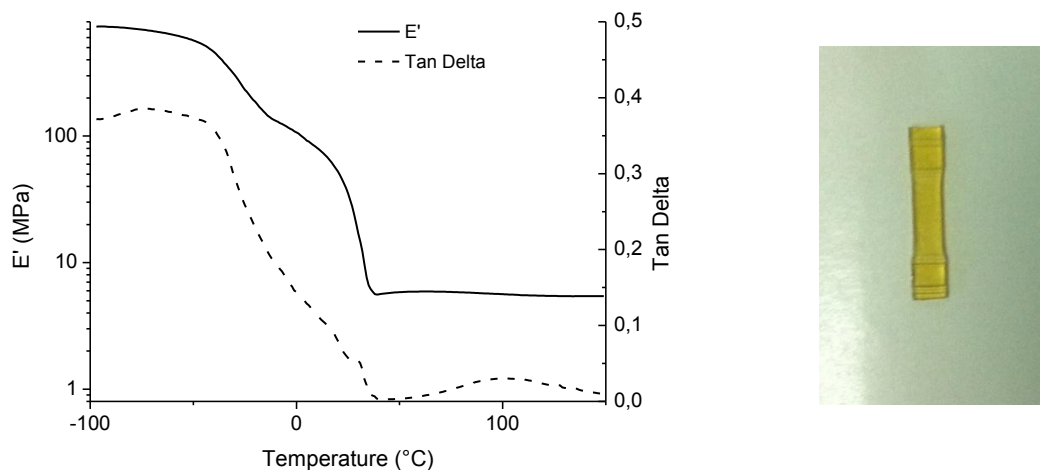
**Figure 106** – Thermogramme obtenu en DSC de **PEG4A-TPA 1/1** et du polymère **PEG4A**

### 1.3.2. Analyse mécanique par DMA

Tous les échantillons ont été étudiés sur la gamme de température de  $-100^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ , à une déformation de  $15\text{ }\mu\text{m}$  d'amplitude et une fréquence de  $1\text{ Hz}$ .

En dessous de sa  $T_g$  ( $-48^\circ\text{C}$ ), le module  $E'$  de **PEG2A-TFB 1/1** vaut environ  $700\text{ MPa}$ . Au delà, il décroît progressivement jusqu'à atteindre un plateau à  $5\text{-}6\text{ MPa}$  à  $50^\circ\text{C}$  (**Figure**

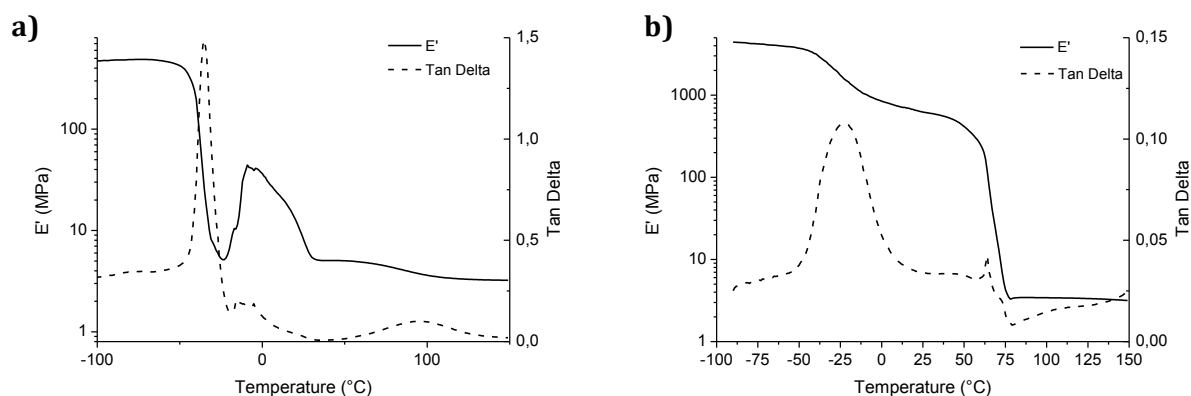
107), caractéristique d'un réseau réticulé. Une première diminution du module est observée vers  $-25^{\circ}\text{C}$  et correspond à la transition vitreuse des chaînes non cristallisées. La seconde, vers  $40^{\circ}\text{C}$ , correspond à la fusion des chaînes de PEG libres. La photo en **Figure 107** donne l'allure de l'échantillon après mesure : la couleur n'a pas été altérée (pas d'oxydation flagrante des amines libres notamment).



**Figure 107** – Evolution du module  $E'$  de **PEG2A-TFB 1/1** en fonction de la température ( $15\ \mu\text{m}$ ,  $1\text{Hz}$ ) et image de l'échantillon après mesure.

Des observations similaires peuvent être faites de l'analyse de DMA de **PEG2A-4MB 1/1** (**Figure 108a**). Le module en dessous de la  $T_g$  est d'environ  $400\ \text{MPa}$  et la  $T_\alpha$  est bien définie à  $-35^{\circ}\text{C}$ , sous la forme d'un pic étroit de  $\tan\delta$ . Une « bosse » est observée vers  $0^{\circ}\text{C}$  avant d'atteindre le plateau à haute température. Ce phénomène pourrait être dû à la cristallisation froide des chaînes suivie directement de leur fusion, comme observé en DSC.

**PEG4A-TPA 1/1** atteint un module de l'ordre du GPa en dessous de la transition vitreuse (**Figure 108b**). Celle-ci est observée vers  $-25^{\circ}\text{C}$  et la température de fusion à  $60^{\circ}\text{C}$ . Le plateau caoutchoutique est à  $3\ \text{MPa}$ .



**Figure 108** – Evolution du module de conservation en fonction de  $T$  de **a) PEG2A-4MB 1/1** et **b) PEG4A-TPA 1/1** ( $15\ \mu\text{m}$ ,  $1\text{Hz}$ ).

1.3.3. Relaxation de contraintes

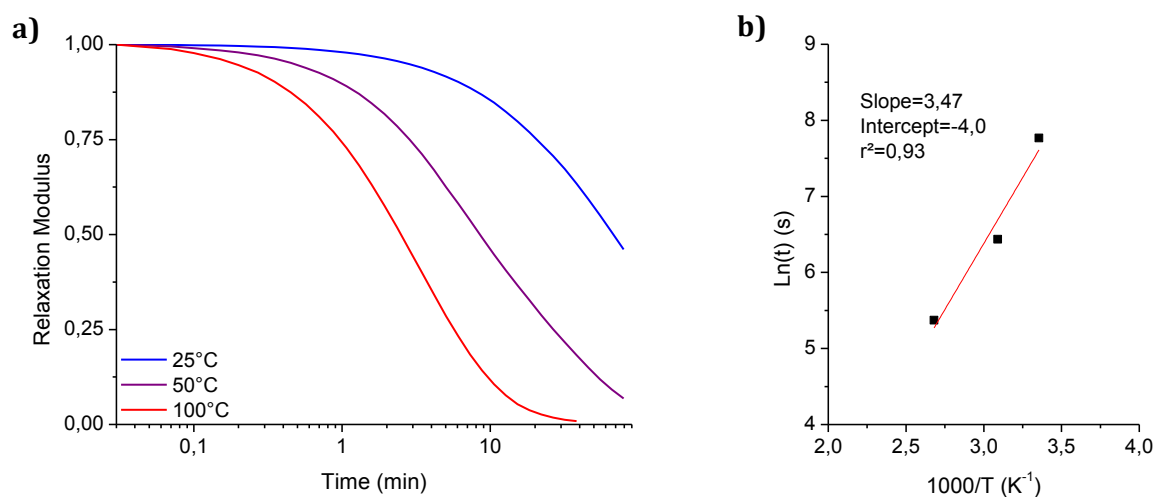
Les expériences de relaxation de contraintes ont été réalisées avec la DMA, en géométrie de tension de film, pour une déformation de 3 %. La relaxation des réseaux a été observée à plusieurs températures (de 25°C à 130°C).

Le PEG-diamine **PEG2A** forme avec les réticulants **TFB (Figure 109)** et **4MB (Figure 110)** des réseaux qui relaxent les contraintes imposées, même à 25°C, du fait de leur faible taux de cristallinité (obtenu par DSC). L'évolution de temps de relaxation  $\tau$ , obtenu par ajustement des courbes avec un modèle de Maxwell simple, en fonction de la température, suit une loi d'Arrhenius du type :

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

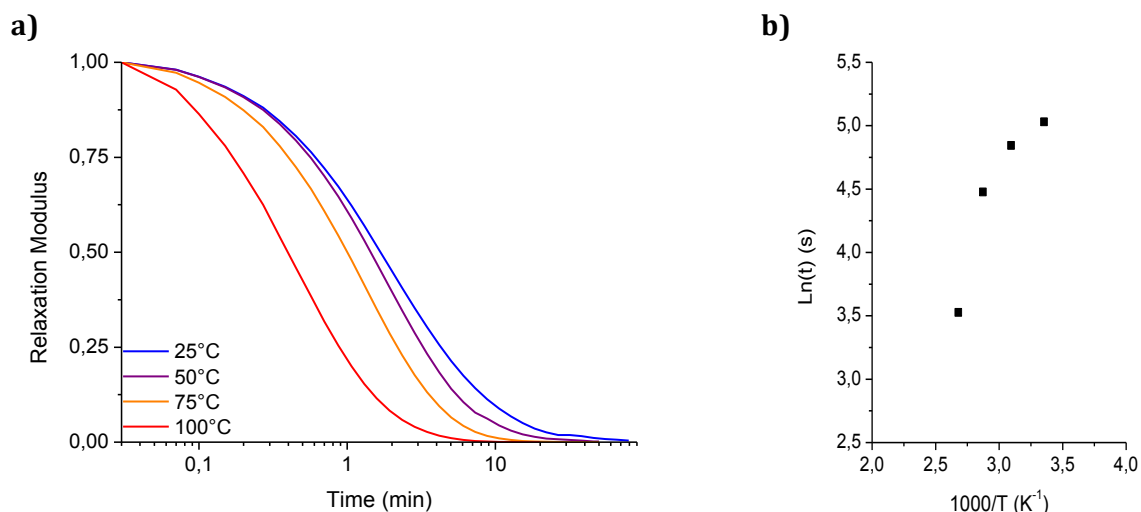
Un ajustement linéaire de la courbe  $\ln(t)=f(1000/T)$  permet de remonter à l'énergie d'activation. Elle se déduit de la valeur de la pente qui est égale à  $E_a/R$ .

Pour **PEG2A-TFB 1/1**, elle vaut 29 kJ/mol et la relaxation est totale comme le montre la courbe de relaxation réalisée à 100°C (**Figure 109**).



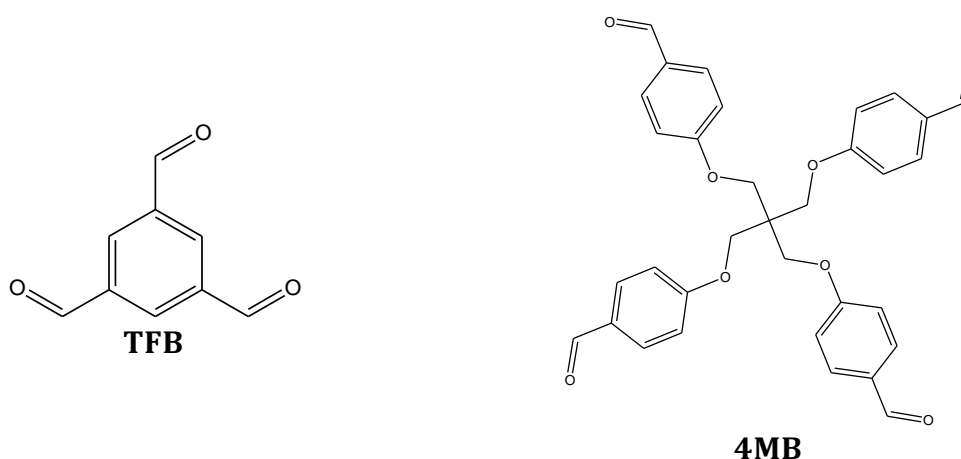
**Figure 109 - a)** Courbes de relaxation obtenues pour **PEG2A-TFB 1/1** en variant la température et **b)** évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (droite)

Le matériau **PEG2A-4MB 1/1** relaxe plus vite (**Figure 110** et **Tableau 12**). Cependant, l'évolution de son temps de relaxation en fonction de la température ne suit pas une loi d'Arrhénius. Toutes les expériences ayant été effectuées sur le même échantillon, il pourrait s'agir d'un phénomène de vieillissement, l'analyse DSC de l'échantillon étudié en relaxation ne montre pas de modification notable des valeurs de  $T_g$  et  $T_f$  (qui indiquerait une détérioration du réseau par rupture de chaîne notamment).

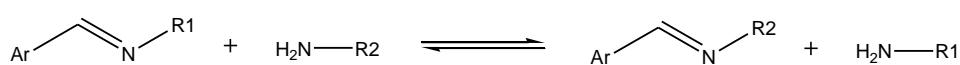


**Figure 110** - a) Courbes de relaxation obtenues pour **PEG2A-4MB 1/1** en variant la température et b) évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (droite)

Les deux réticulants diffèrent non seulement par leur nombre de fonctions aldéhyde, mais aussi par la réactivité relative de ces fonctions (**Figure 111**). Comme nous l'avons montré au chapitre précédent, un substituant donneur (+M ou +I) en position *ortho* ou *para* de la fonction aldéhyde tend à la désactiver en la rendant moins électrophile. Ceci a été confirmé par l'analyse infrarouge qui montre la présence de fonctions aldéhyde non réagies dans le réseau **PEG2A-4MB** (**Figure 103**). Il en résulte une quantité accrue de fonctions amine libres. Les fonctions amine catalysant la réaction de transimination (**Figure 112**), à l'origine de la relaxation des contraintes, cette concentration plus grande pourrait donc expliquer pourquoi **PEG2A-4MB 1/1** relaxe plus vite que **PEG2A-TFB 1/1** (conversion en imine totale, spectre infrarouge **Figure 104**).



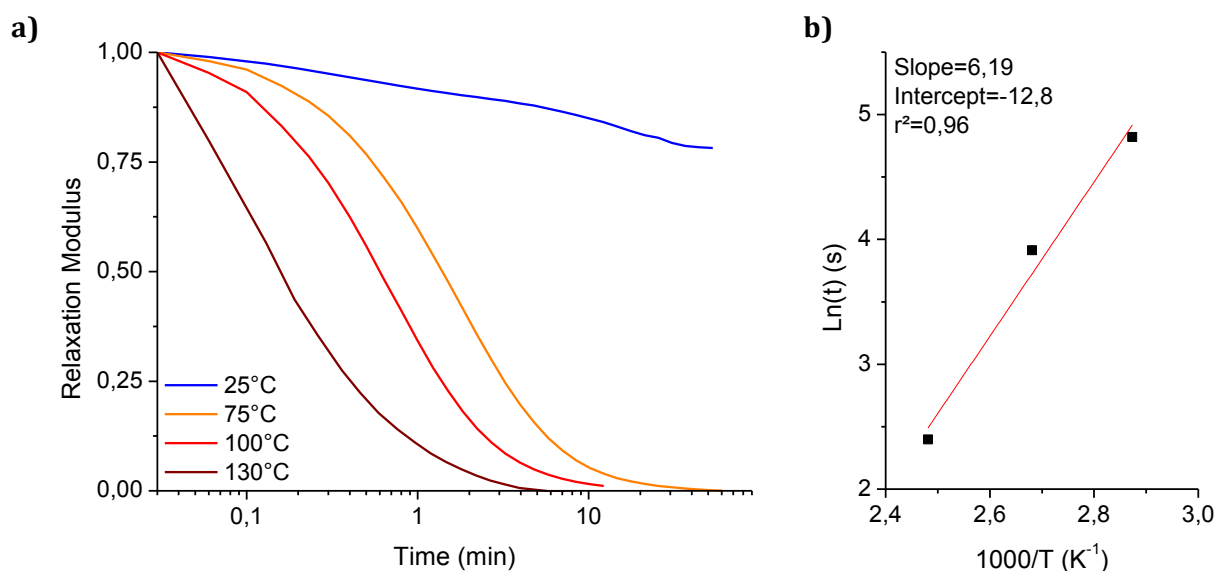
**Figure 111** - Structure des réticulants **TFB** et **4MB**



**Figure 112** - Réaction de transimination



Enfin, la relaxation du réseau **PEG4A-TPA 1/1** est présentée en **Figure 113**. A 25°C, le réseau relaxe très peu. A cette température, en dessous de la température de fusion déterminée par DSC, les mouvements de réorganisation sont bloqués par la cristallisation des chaînes de PEG. Au-delà de la  $T_f$ , le réseau relaxe totalement les contraintes. Les temps de relaxation en fonction de la température sont alors comparables à ceux obtenus avec **PEG2A-4MB 1/1** (**Tableau 12**), mais suivent une loi d'Arrhénius en température avec une énergie d'activation de 50 kJ/mol.



**Figure 113 – a)** Courbes de relaxation obtenues pour **PEG4A-TPA 1/1** en variant la température et **b)** évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (droite)

	<b>PEG2A-TFB 1/1</b>	<b>PEG2A-4MB 1/1</b>	<b>PEG4A-TPA 1/1</b>
<b>25°C</b>	2360	-	-
<b>50°C</b>	624	153	-
<b>75°C</b>	215	127	124
<b>100°C</b>	-	88	50
<b>130°C</b>	-	34	11

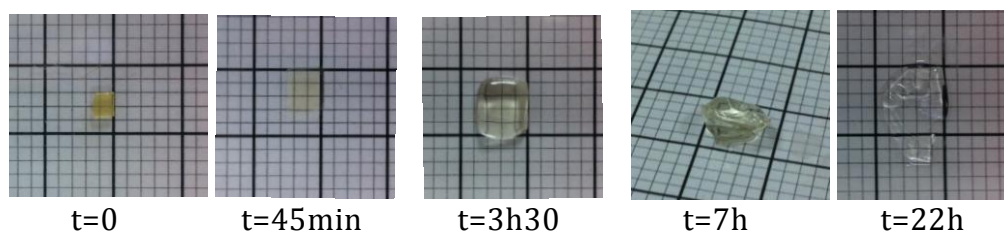
**Tableau 12 – Temps de relaxation (en secondes) obtenus par ajustement exponentiel des courbes de relaxation de contraintes en fonction de la température et du matériau**

#### 1.4. Gonflement des réseaux PEG-imines en solvant inerte anhydre (THF)

Les vitrimères sont des réseaux qui peuvent réarranger leur topologie sans se dépolymériser. Ils sont donc insolubles en solvant inerte vis-à-vis de la fonction échangeable et gonflent comme un réseau permanent classique. Les trois matériaux étudiés jusqu'ici sont des réseaux capables de relaxer des contraintes à chaud. Leur résistance au tétrahydrofurane (THF), inerte vis-à-vis de la fonction imine qui assure le maintien de l'intégrité des réseaux, est maintenant testée. Le THF utilisé est de grade Chromatosolv

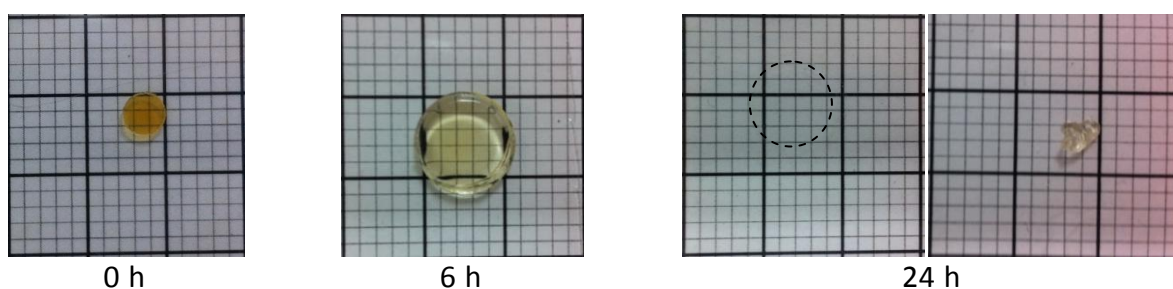
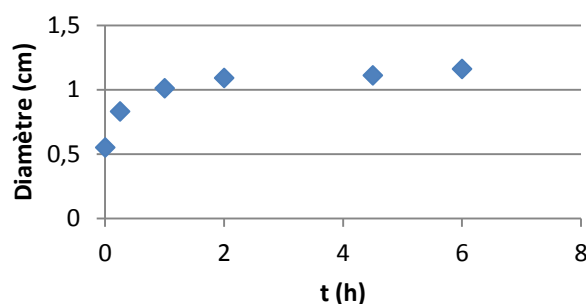
(sans inhibiteur) préalablement séché sur tamis moléculaire (3-4 mg de matériau par mL de solvant). Le solvant étant anhydre, la rupture des fonctions imine par hydrolyse est supposée limitée.

En immersion dans le THF anhydre, le réseau **PEG2A-TFB 1/1** commence par gonfler puis se déforme après quelques heures jusqu'à devenir un film (22h), et finit par se dissoudre complètement (**Figure 114**).



**Figure 114** - Images d'un morceau de **PEG2A-TFB 1/1** en immersion dans le THF anhydre

Dans les mêmes conditions, le comportement de **PEG2A-4MB 1/1** est similaire. Le réseau commence par gonfler et se stabilise rapidement en 2-3h. La couleur jaune du matériau, caractéristique des liaisons imines, est encore observable à ce stade (**Figure 115**). Cependant, après 24 h, le gel s'effondre et forme un film résiduel peu discernable (entouré en pointillé sur la photo à gauche **Figure 115**). Décollé du support, le résidu de film a perdu sa teinte jaunâtre (**Figure 115**, 24h, photo à droite). Après 48 h, il n'y a plus de résidu de film dans le solvant.



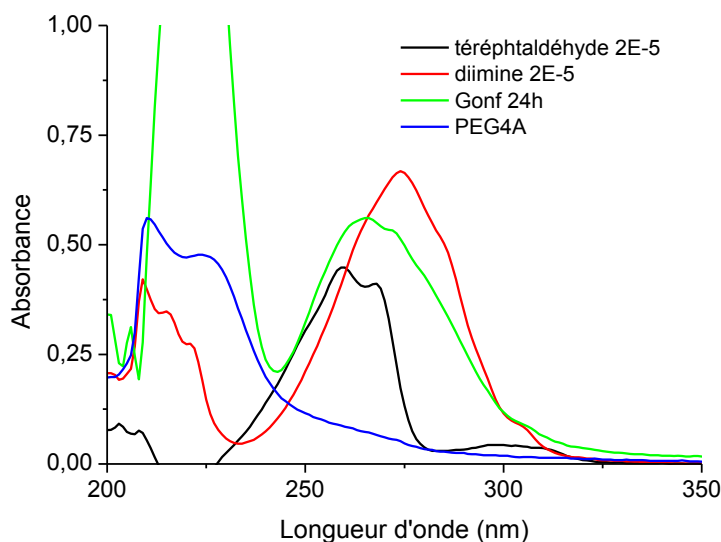
**Figure 115** - Evolution du diamètre en fonction du temps et images d'un morceau de **PEG2A-4MB 1/1** en immersion dans le THF anhydre

En revanche, le réseau **PEG4A-TPA 1/1** gonfle dans le THF anhydre, atteint un gonflement stable en environ 24 h, et ne se dissout pas même après 7 jours d'immersion (**Figure 117** photos). Nous avons souhaité analyser la nature de la fraction soluble non

réticulée se dissolvant au cours de l'expérience de gonflement par un suivi en spectroscopie UV-visible.

Le téréphtaldéhyde **TPA**, réticulant aromatique du réseau, absorbe dans l'UV. Il présente un maximum local d'absorbance à 260 nm (transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  doubles liaisons conjuguées) en solution dans le THF (**Figure 116**). Le *cut-off* en UV du THF est localisé à 220 nm<sup>-1</sup>. Lorsqu'il forme des imines, le spectre est modifié : le maximum d'absorption est décalé vers 274 nm (courbe rouge **Figure 116** de la diimine formée à partir de **TPA** et d'octylamine). Il est donc possible de distinguer le **TPA** réagi du non réagi, bien que la quantification de leurs concentrations exactes soit rendue délicate par la proximité des deux bandes caractéristiques.

Lors du gonflement de **PEG4A-TPA 1/1**, diverses espèces chimiques peuvent se retrouver en solution dans le solvant, comme des fractions de gel non réticulées sous forme de molécules non réagies (**PEG4A**, **TPA**) ou de petits clusters (une macromolécule de PEG liées à quelques réticulants **TPA** par exemple). Le polymère **PEG4A** absorbant peu entre 250 et 300 nm (courbe bleue **Figure 116**), on doit pouvoir distinguer les **TPA** libres et les fonctions imines formées. La courbe verte sur la **Figure 116** est le spectre d'absorption du solvant de gonflement après 24 h d'immersion d'un morceau de **PEG4A-TPA 1/1** (10 mg) dans 3 mL de THF anhydre. On constate que le surnageant contient un mélange de **TPA** sous la forme libre et sous la forme associée en imine, et également du PEG (région 200-250 nm).

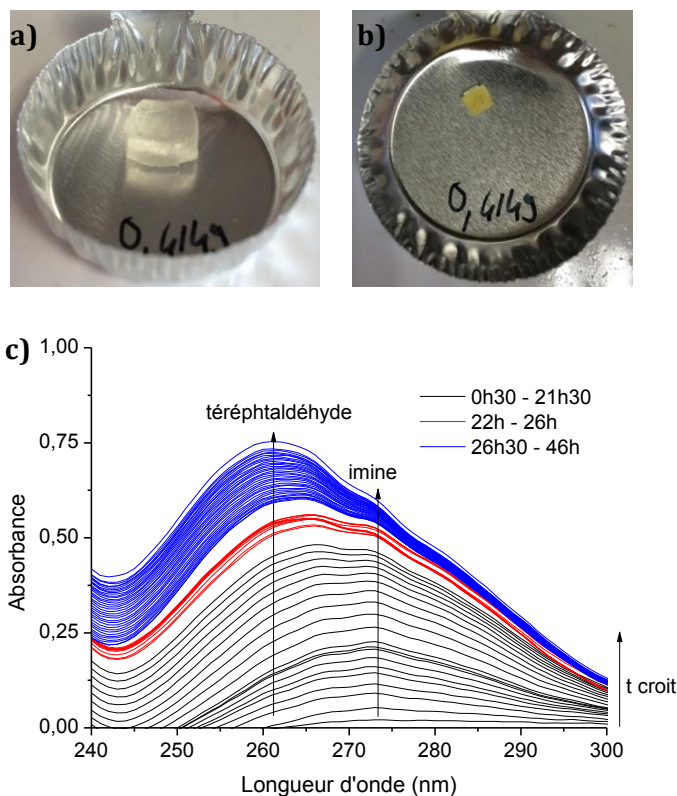


**Figure 116** – Spectres d'absorption dans le THF anhydre Chromatosolv (sans inhibiteur) : en vert, surnageant du gonflement du gel à 24h.

Le contenu du solvant de gonflement a été suivi en UV sur 46 h (**Figure 117**). Au début du gonflement (0-20h), on observe l'apparition de **TPA** sous forme imine ( $\lambda_{\text{max}}$  275 nm) : des fragments/clusters non attachés au réseau passent dans le solvant. Après 20 heures, un épaulement apparaît vers 260 nm, correspondant à l'apparition de fonctions aldéhydes libres dans le solvant de gonflement. Au-delà de 24 h, le ratio imine/aldéhyde en solution semble constant. L'augmentation apparente des concentrations (reliée à des absorbances

plus fortes) est probablement due à l'évaporation du solvant ; une perte de 0.1 g de solvant sur 48 h a été observée

La quantification de chaque espèce n'est donc pas possible en UV mais la concentration finale en aldéhyde/imine peut être estimée à  $2.10^{-5}$  M. Dans les conditions de l'expérience et si le gel se dissolvait complètement, on aurait au plus  $7,8.10^{-4}$  M de **TPA** (la quantité introduite pour former le réseau). On peut estimer la fraction de gel à 91% à partir de la masse finale sèche après gonflement et de la masse initiale de l'échantillon.



**Figure 117** – Gonflement de **PEG4A-TPA 1/1** dans du THF anhydre sans inhibiteur. Photos **a)** après une semaine de gonflement et **b)** après séchage (fraction de gel : 91%). **c)** Suivi du surnageant par spectroscopie UV.

Contrairement aux gels réalisés à partir de **PEG2A** (difonctionnel), le réseau obtenu avec **PEG4A** résiste au solvant inerte en gonflant, sans se dissoudre. En effet, en utilisant des macromolécules PEG de fonctionnalité 4, le nombre de réticulant par polymère est plus important en comparaison aux deux autres systèmes. Car bien que le **PEG2A-4MB 1/1** présente la même fonctionnalité 2+4 que le **PEG4A-TPA 1/1**, son taux de réticulation est plus faible car la réaction de formation de l'imine n'est pas totale. Augmenter le nombre de réticulants par chaîne tend donc à stabiliser la structure.

## 1.5. Premières conclusions

Dans cette première étude, nous avons montré qu'il était possible de réaliser des réseaux PEG réticulés par des liens imine formés à partir d'aldéhydes aromatiques (**TFB**, **TPA** et

**4MB**) et de polymères de PEG-amine di- ou tétra-fonctionnels (**PEG2A**, **PEG4A**). Pour assurer leur homogénéité, les réseaux ont été réalisés en solvant. Après élimination du solvant, les matériaux sont facilement remis en forme en moins de 10 minutes sous presse chauffante. La réticulation par formation de liens imine a été montrée par spectroscopie infrarouge.

Tous les réseaux formés sont capables, à des températures supérieures à la température de fusion des chaînes PEG, de relaxer complètement les contraintes en réorganisant leur topologie, comme le montrent les expériences de relaxation de contraintes et de remise en forme des matériaux. Ces réseaux réticulés sont donc malléables à chaud comme les thermoplastiques.

La tenue au gonflement dans un solvant inerte à la fonction imine a été étudiée. Seul le réseau formé à partir de PEG tétra-fonctionnel **PEG4A** résiste en immersion plusieurs jours en solvant et ne se dissout pas. Les autres réseaux étudiés ne résistent pas au gonflement. C'est peut-être du à un taux de réticulation insuffisant, surtout avec le réticulant **4MB**, ou parce que le module des matériaux formés avec **PEG2A** est plus faible qu'avec **PEG4A**. Le réseau **PEG4A-TPA 1/1** est donc vitrimère.

La suite de notre étude est consacrée aux réseaux formés à partir de **PEG4A**, fonctionnalisé amine ou imine et réticulé par le téréphtaldéhyde **TPA**.

## 2. Réseaux PEG-imines réalisés à partir de PEG branché (4 bras) et de téréphtaldéhyde (TPA)

### 2.1. Chimie des réseaux

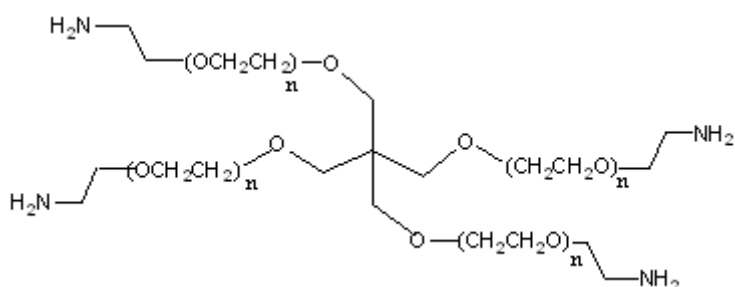
Cette partie compare les propriétés de réseaux formés à partir de PEG branché à 4 bras (fonctionnalisés amine ou imine) réticulé par des quantités variables de réticulant **TPA**. Le but de l'étude est de juger de l'impact du rapport amine/aldéhyde (ou imine/aldéhyde) initial sur les propriétés des réseaux formés.

Les réseaux PEG-imines étudiés dans cette partie ont été réalisés selon le même protocole que les matériaux présentés dans la partie 1. Sauf cas particulier, le mélange du polymère et du réticulant a été réalisé à température ambiante dans du chloroforme anhydre.

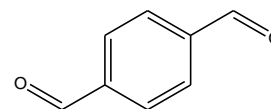
#### 2.1.1. Système PEG-tétramine + téréphtaldéhyde (**PEG4A-TPA**)

Les réseaux **PEG4A-TPA** sont formés par condensation en imines de fonctions aldéhydes aromatiques et amines aliphatiques. Le polymère de polyéthylène glycol utilisé est un PEG branché à quatre bras fonctionnalisés par une amine terminale (**PEG4A**). Le réticulant est le téréphtaldéhyde (**TPA**). Le taux de réticulant, exprimé en rapport de fonctions

amine/aldéhyde dans le réseau, a été modulé pour obtenir des matériaux présentant un défaut de réticulant (excès de fonctions amine libres), et des matériaux présentant en excès de réticulant (excès de fonctions aldéhyde).



4-bras PEG-NH<sub>2</sub> (M<sub>n</sub>=10 kg/mol)  
**PEG4A**



téréphaldéhyde  
**TPA**

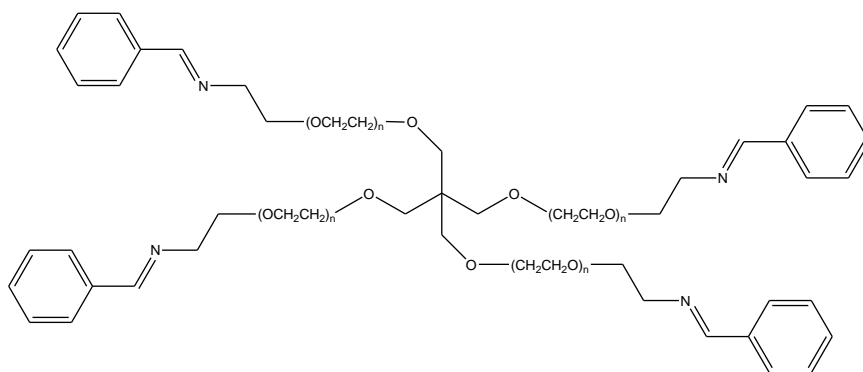
Les rapports en fonctions amine/aldéhyde étudiés sont les suivants :

- 1/4 et 1/2 : excès de réticulant aldéhyde
- 1/1 : stœchiométrie (une fonction aldéhyde pour une fonction amine), il s'agit du réseau étudié dans la partie précédente
- 3/2 et 2/1 : défaut de réticulant.

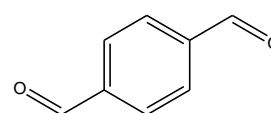
### 2.1.2. PEG-tétraimine + téréphaldéhyde (PEG4I-TPA)

Ces réseaux font intervenir le couple imine/aldéhyde. Le PEG-amine **PEG4A** peut être pré-fonctionnalisé en PEG-imines **PEG4I** en faisant réagir les fonctions amines primaires terminales avec du benzaldéhyde. Le protocole de synthèse détaillé est donné en partie expérimentale.

Le **PEG4I** est ensuite réticulé par réaction d'échange imine-aldéhyde avec du **TPA**. Cette réaction est favorisée par l'élimination sous vide du benzaldéhyde libéré au cours de la réticulation du réseau. Les réseaux seront nommés **PEG4I-TPA x/y**, avec x/y le rapport des fonctions imine/aldéhyde initialement introduites.



4-bras PEG-imines (M<sub>n</sub>=10 kg/mol)  
**PEG4I**



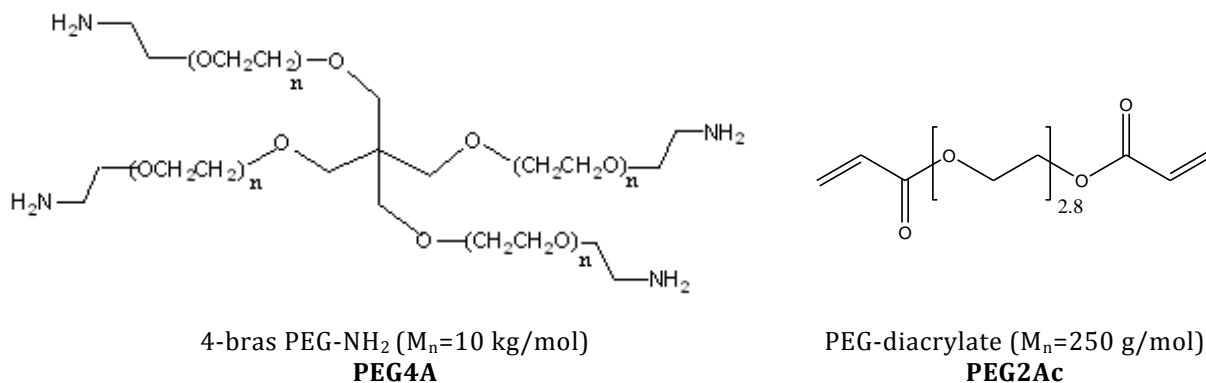
téréphaldéhyde  
**TPA**

Comme pour les réseaux **PEG4A-TPA**, les réseaux **PEG4I-TPA** sont réalisés pour divers rapports molaires en fonctions imine/aldéhyde :

- 2/3 : excès de réticulant aldéhyde
- 1/1 : mélange équimolaire
- 3/2 : défaut de réticulant.

### 2.1.3. Réseaux partiellement réticulés : PEG-tétramine réticulé par du PEG-diacrylate (PEG4A-PEG2Ac)

Le dernier réseau étudié dans cette partie est un réseau formé par réaction d'addition de Michael<sup>231</sup> (**Figure 118**) des fonctions amines primaires du **PEG4A** sur les doubles liaisons des fonctions acrylates d'un PEG-diacrylate de faible masse molaire (**PEG2Ac**) qui joue le rôle de réticulant. L'addition nucléophile de l'amine sur l'acrylate crée une liaison covalente permanente entre le **PEG4A** et le **PEG2Ac**.



Le matériau a été réalisé avec un ratio 1/1 en fonctions amine/acrylate. D'après la littérature, une amine primaire peut réaliser deux additions nucléophiles successives sur une fonction acrylate (**Figure 118**).<sup>232</sup>

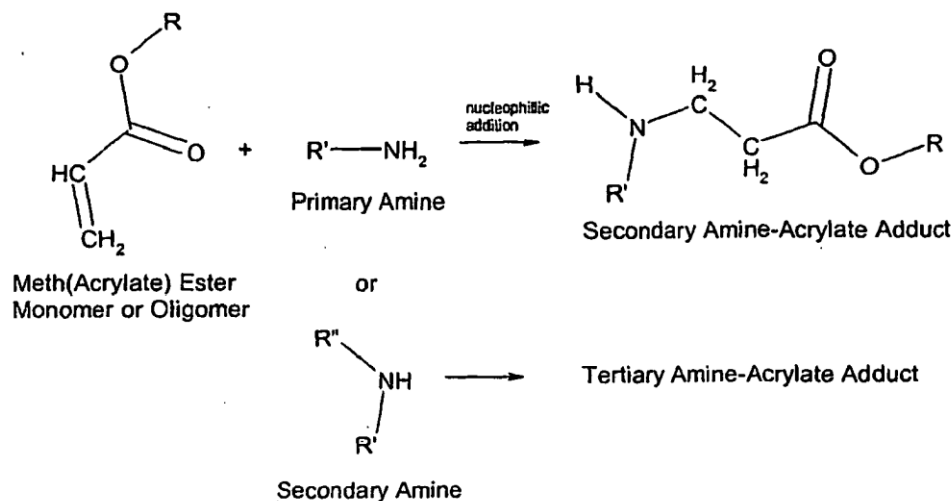
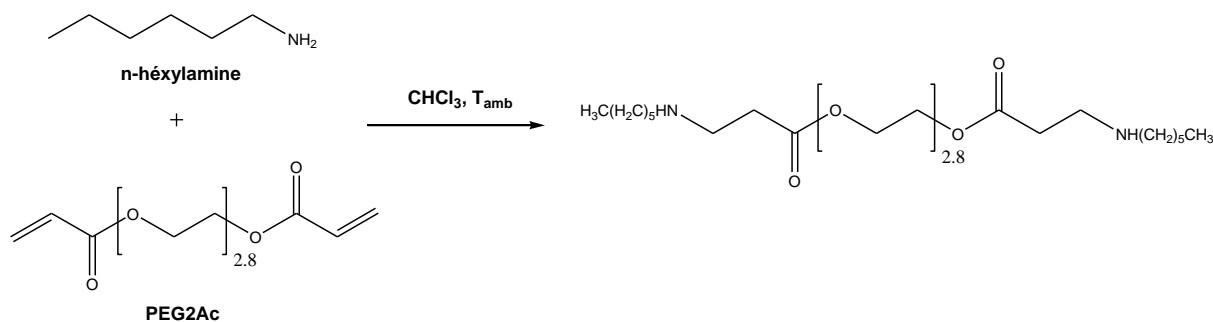


Figure 118 - Addition de Michael d'une amine primaire sur un acrylate

Le taux de réticulation est défini par la quantité de fonctions acrylate introduites. Une réaction modèle entre le **PEG2Ac** et l'héxylamine en quantité stœchiométrique de fonctions réactives a été réalisée à température ambiante dans du chloroforme deutéré (**Figure 119**, protocole détaillé en partie expérimentale). La conversion est totale.

Ce réseau réticulé permanent devrait réagir comme un thermodurcissable classique et servir de référence aux autres réseaux formés dynamiques.

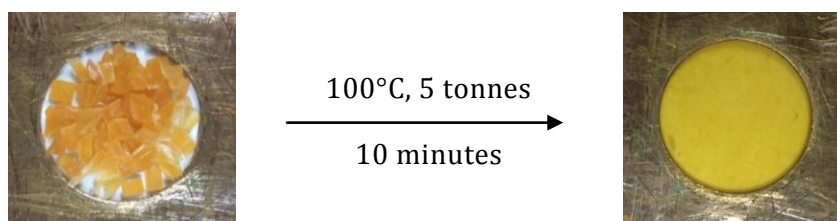


**Figure 119** – Réaction modèle d'addition de Michael de l'héxylamine sur le PEG-diacrylate **PEG2Ac**

## 2.2. Spectroscopie infrarouge et remise en forme

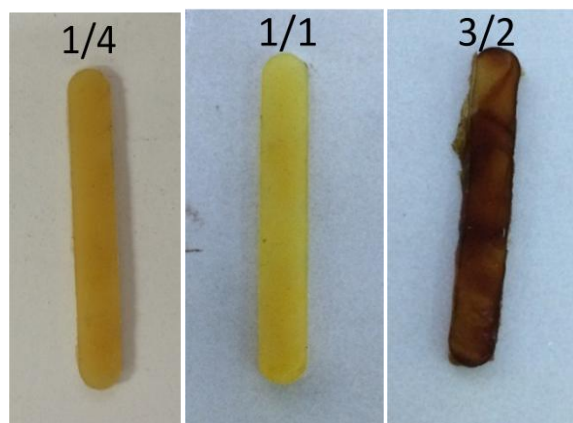
### 2.2.1. Préparation des matériaux

Les matériaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** sont obtenus par mélange du polymère et du réticulant dans du chloroforme anhydre à température ambiante. Après 15 heures d'agitation, le solvant est éliminé et le résidu séché à 100°C sous vide. Les résidus sont ensuite remis en forme à 100°C sous presse pendant quelques minutes (**Figure 120**). Lorsque le réticulant est en défaut, les amines libres du réseau **PEG4A-TPA** sont sensibles à l'oxydation et les matériaux prennent rapidement une coloration brune pendant le séchage et la mise en forme (**Figure 121**). Les matériaux **PEG4I-TPA** n'ayant pas d'amines libres en excès restent jaunes (couleur due aux liens imines), quelque soit le taux de réticulant utilisé.



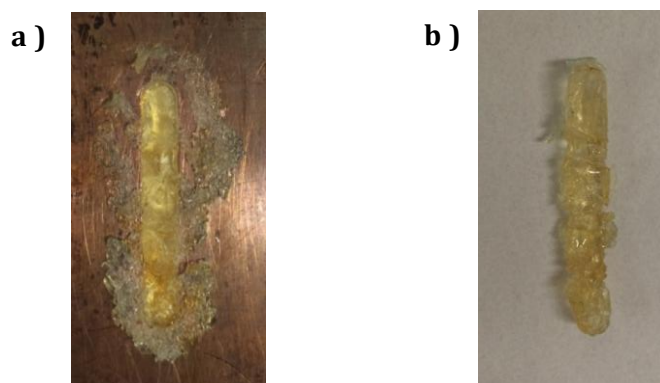
**Figure 120** – Images de **PEG4A-TPA 1/1** prises avant et après remise en forme à 100°C sous presse





**Figure 121** - Images de matériaux **PEG4A-TPA** de différentes stœchiométries après remise en forme à 100°C sous presse pendant 30 min

Le même protocole a été appliqué pour la formation du réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac**. Cependant, le gel obtenu en solution dans le chloroforme anhydre, ne peut être remis en forme sous presse après séchage, comme le montre la photo d'un échantillon pressé à 100°C sous 5 tonnes pendant 2 heures (**Figure 122**). Les morceaux de matériau introduits initialement sont encore bien discernables.



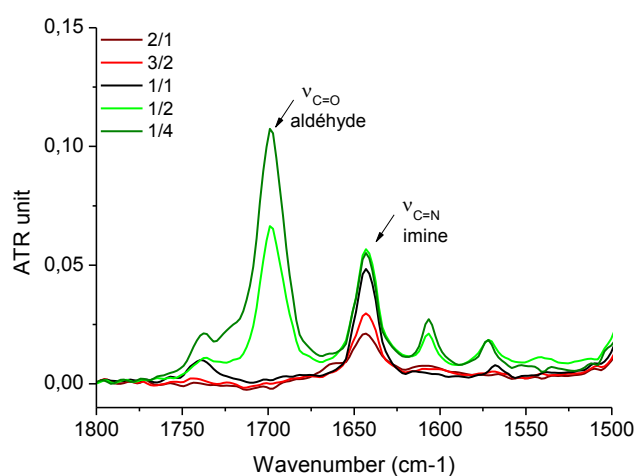
**Figure 122** - Image du matériau **PEG4A-PEG2Ac** après remise en forme à 100°C pendant 120 minutes à la sortie de la presse (a) et démoulé (b)

Pour réaliser un matériau de cette composition, il est donc nécessaire de procéder comme avec un thermodurcissable classique, c'est-à-dire, d'effectuer la réticulation sans solvant et directement dans le moule de la forme finale souhaitée. La réticulation a été menée sous presse à 100°C pendant 2 heures.

### 2.2.2. Mesure de la conversion en imine par spectroscopie infrarouge

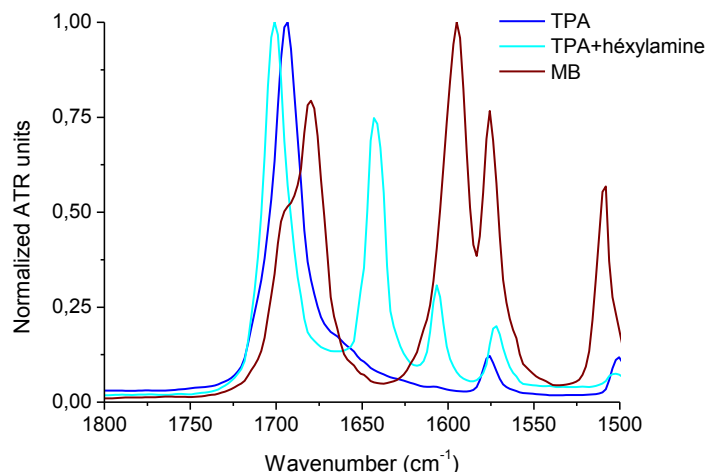
La spectroscopie infrarouge permet de sonder, dans la gamme de nombres d'onde 1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ , les vibrations des doubles liaisons C=O, C=N et C=C. Cette technique de caractérisation permet donc d'observer aisément la formation de liens imine et de vérifier s'il reste des fonctions aldéhyde aromatiques dans les réseaux.

Les matériaux **PEG4A-TPA** en défaut de réticulant aldéhyde **TPA** (rapports **2/1** et **3/2**) ne présentent pas de bande caractéristique de la vibration d'élongation du C=O (**Figure 123**). Toutes les fonctions aldéhydes ont donc réagi avec les amines des PEG pour former des liaisons imine dont la bande d'élongation du C=N est bien visible à  $1643\text{ cm}^{-1}$  et croît en intensité avec la quantité de réticulant. Cette bande de vibration C=N atteint une intensité maximale avec la stœchiométrie 1/1 en fonctions amine et aldéhyde. Les matériaux **PEG4A-TPA 1/2** et **1/4**, formulés avec un excès de fonctions aldéhyde, montrent deux vibrations localisées à  $1738\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité croît avec la quantité de réticulant aldéhyde, tandis que l'intensité de la bande imine C=N reste constante. Comme expliqué dans la partie précédente, les bandes à  $1738\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement à la vibration d'élongation de la liaison C=O de fonctions aldéhyde libres et associées par liaison hydrogène.



**Figure 123** – Extrait du spectre FTIR en mode ATR des réseaux **PEG4A-TPA** en fonction du rapport en fonctions amine/aldéhyde

On note également qu'en cas d'excès de fonctions aldéhyde, deux bandes apparaissent à  $1607\text{ cm}^{-1}$  et  $1572\text{ cm}^{-1}$ , pouvant être attribuées à des vibrations d'élongation des C=C aromatiques du réticulant. En effet, à cause de la centrosymétrie du TPA, seule une bande antisymétrique  $\nu_{C=C}$  est active et apparaît à  $1576\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 124**). Quand l'une des fonctions aldéhyde réagit pour former l'imine, la centrosymétrie disparaît et rend active la vibration symétrique  $\nu_{C=C}$ . C'est ce que l'on observe sur le spectre infrarouge d'un mélange équimolaire de TPA et d'héxylamine, constitué de TPA libre, de mono et de diimines (**Figure 124**). Pour confirmer cette observation, le spectre du 4-méthoxybenzaldéhyde, non centrosymétrique, est comparé : deux bandes de vibration C=C sont également observables.

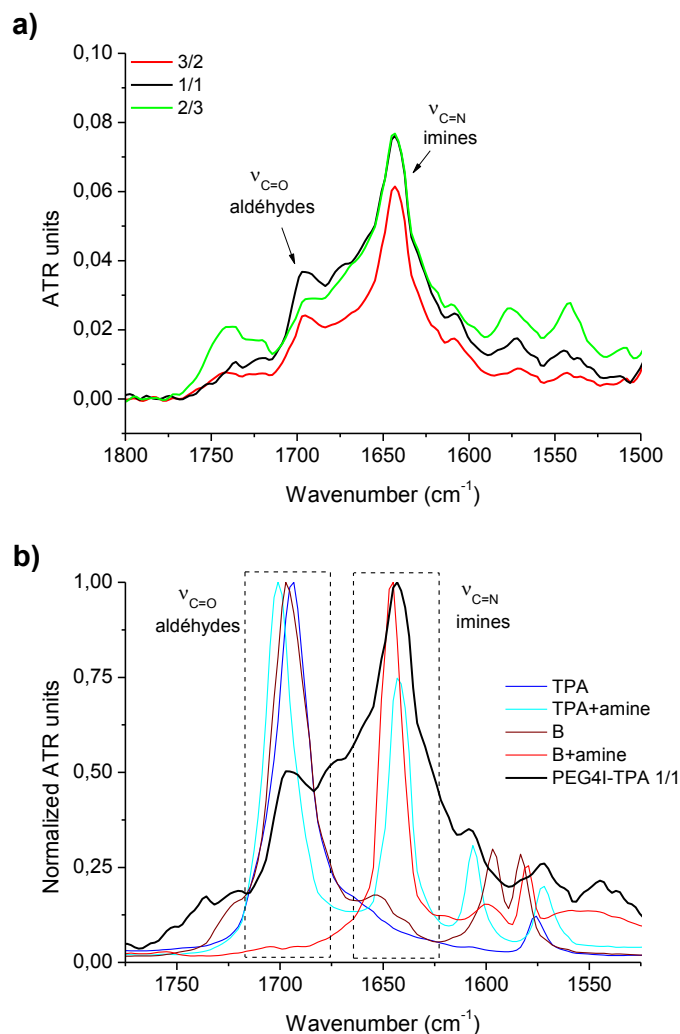


**Figure 124** – Extrait du spectre infrarouge en mode ATR du réticulant téréphtaldéhyde **TPA**, du produit de condensation entre le **TPA** et l'héxylamine et du 4-méthoxybenzaldéhyde **MB**.

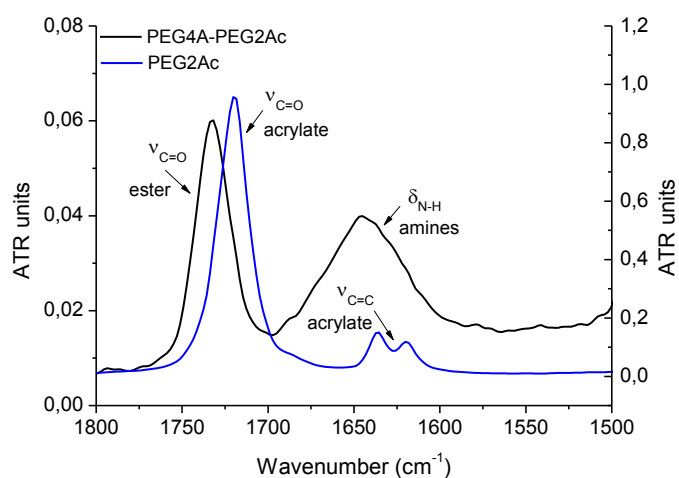
L'interprétation des spectres infrarouge des réseaux **PEG4I-TPA** est plus délicate. Les trois réseaux présentent des bandes de vibration C=O caractéristiques de l'aldéhyde et de vibration C=N caractéristiques des fonctions imine (**Figure 125a**). Cependant, les bandes sont plus larges que celles observées pour les réseaux **PEG4A-TPA**, et on ne distingue pas de différences marquées entre les spectres des réseaux **PEG4I-TPA** de différentes stœchiométries.

Les matériaux **PEG4I-TPA** étant réalisés par échange des benzaldéhydes **B** liés du **PEG4I** et du réticulant aldéhyde **TPA**, nous avons comparé les spectres de **B**, **TPA**, et de mélanges équimolaires d'héxylamine avec **B** ou **TPA**, avec celui du réseau **PEG4I-TPA 1/1** (**Figure 125b**). Ainsi, la bande élargie vers 1650 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence des C=N imines formées avec le benzaldéhyde **B** (résiduelles du **PEG4I**) et avec le téréphtaldéhyde **TPA** (obtenues lors de la réticulation du réseau). De même, la bande élargie de vibration des C=O des groupes aldéhydes est associée à un mélange de **B** (échangés par **TPA**) et de **TPA** non réagis, piégés dans le matériau.

Enfin, le spectre infrarouge du réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac** est donné en **Figure 126**. Dans l'acrylate non réagi, la conjugaison du C=O de l'ester avec la double liaison abaisse son nombre d'onde à 1720 cm<sup>-1</sup>. L'addition de Michael sur la double liaison (**Figure 118**), ici associée à la réticulation du réseau, supprime la conjugaison et déplace cette bande à 1732 cm<sup>-1</sup>. La bande très large centrée vers 1650 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons N-H de fonctions amine primaire et secondaire présentes dans le réseau.



**Figure 125** – Extrait des spectres FTIR en mode ATR **a)** des réseaux **PEG4I-TPA** en fonction du rapport en fonctions amine/aldéhyde. **b)** du **TPA**, du benzaldéhyde **B** et de leur produit de condensation avec l'héxylamine comparés au spectre de **PEG4I-TPA 1/1**.



**Figure 126** – Extrait du spectre FTIR en mode ATR du réseau **PEG4A-PEG2Ac** et du réticulant diacrylate **PEG2Ac**

### 2.3. Gonflement des réseaux en solvant inerte anhydre (THF)

Des tests de gonflement ont été réalisés dans du THF anhydre pendant une semaine à 25°C (10 mg d'échantillon dans 3 mL de solvant). Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 13**. Le taux de gonflement  $Q$  et la fraction de gel  $G$  sont définis comme suit :

$$Q = \left( \frac{V_g}{V_f} \right)_m = \left( \frac{V_{\text{polymère réticulé}} + V_{\text{solvant}}}{V_{\text{polymère réticulé}}} \right) = \frac{m_f / \rho_m + (m_g - m_f) / \rho_s}{m_f / \rho_m}$$

$V_g$  et  $V_f$  sont respectivement le volume du matériau gonflé et après séchage ;  $m_i$ ,  $m_g$  et  $m_f$  les masses du matériau avant gonflement, dans l'état gonflé et après séchage ;  $\rho_m$  et  $\rho_s$  sont la densité de la matrice polymère et la densité du solvant dans lequel est réalisé le gonflement. La fraction de gel des matériaux représente la portion réticulée qui ne se solubilise pas lors du gonflement du réseau. Elle peut être calculée avec l'équation :

$$G = \frac{m_f}{m_i}$$

Dans ce solvant, inerte vis-à-vis de la fonction imine, tous les matériaux gonflent sans se dissoudre. Leur fraction de gel  $G$  est supérieure à 90 % et, de même que le taux de gonflement  $Q$ , ne varie pas de manière significative d'un échantillon à l'autre, quelle que soit la chimie ou la stœchiométrie.

Le gonflement du **PEG4A-TPA 1/1** dans du THF a également été réalisé à 60°C. Alors qu'à cette température les échanges imines sont rapides, le matériau gonfle sans se dissoudre avec un taux de gonflement de 440%. Ces matériaux possèdent donc une bonne résistance au solvant et ne se dépolymérisent pas au cours des échanges, ce qui caractérise les réseaux vitrimères (échanges par mécanisme associatif).

Ref	$m_i$ (mg)	$m_g$ (mg)	$m_f$ (mg)	$\rho_{\text{solvant}}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$Q$	$G$
PEG4A-TPA 1/1	12,9	100	11,8	0,889	3	0,91
PEG4A-TPA 1/1 60°C	24,7	315	23,3	0,889	4,4	0,94
PEG4A-TPA 3/2	10,1	12,2	10,1	0,889	1,0	1,00
PEG4A-TPA 2/1	10,8	71,4	10,7	0,889	2,5	0,99
PEG4I-TPA 1/1	11,1	74,8	10,1	0,889	2,7	0,91
PEG4I-TPA 2/3	8,4	42,7	8,1	0,889	2,2	0,96
PEG4I-TPA 3/2	11,4	60,2	11,1	0,889	2,2	0,97
PEG4A-PEG2Ac	7,8	36,8	7,2	0,889	2,1	0,92

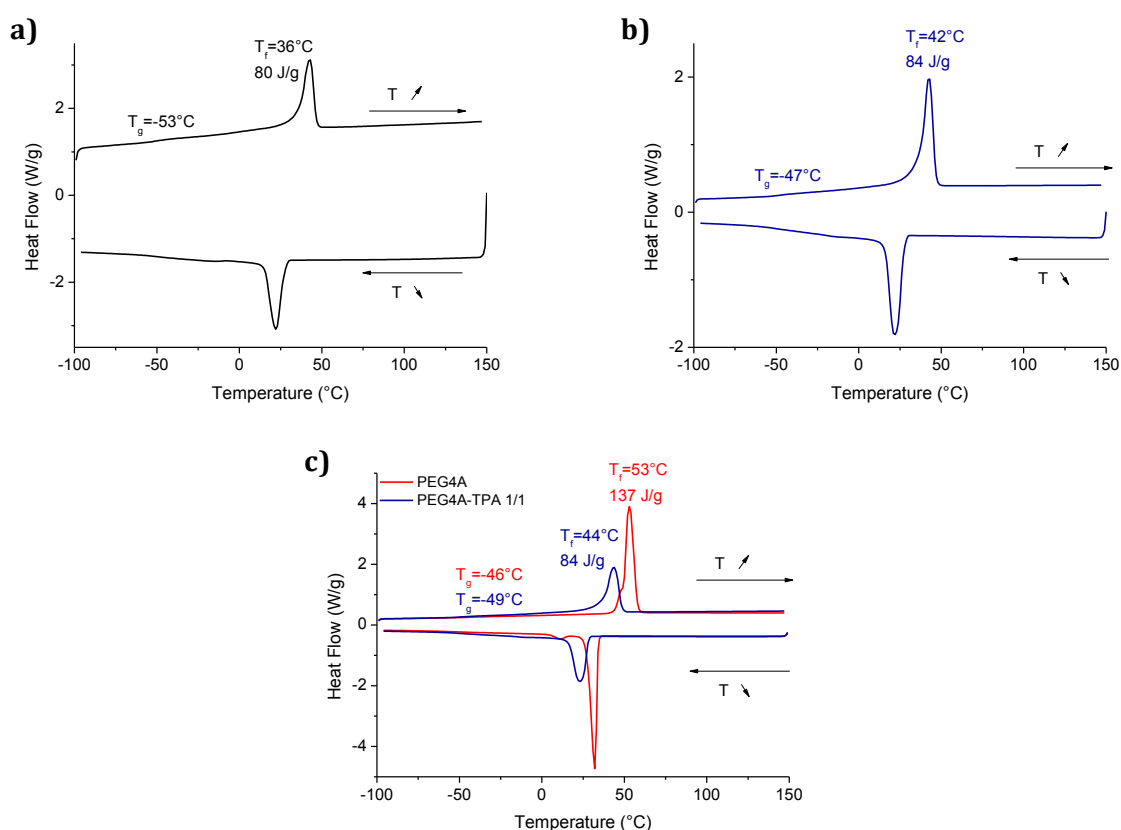
**Tableau 13** – Résultats de gonflement des réseaux dans le THF anhydre.  
Sauf indication, le gonflement est réalisé à température ambiante.  
 $Q$  est le taux de gonflement et  $G$  la fraction de gel.

## 2.4. Propriétés thermiques et mécaniques

Les matériaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** ont été conçus pour présenter des propriétés dynamiques à haute température. **PEG4A-PEG2Ac**, conçu comme un réseau permanent dépourvu de liaisons imine échangeables, doit servir de référence. Dans cette partie, les propriétés thermiques et mécaniques des réseaux PEG sont comparées en fonction de leur chimie (amine/aldéhyde ou imine/aldéhyde) et de leur stœchiométrie en réticulant **TPA**.

### 2.4.1. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes des différents matériaux sont comparables (**Figure 127**). Les températures de transition vitreuse, de fusion et d'enthalpie de fusion correspondantes sont rassemblées dans le **Tableau 14**.



**Figure 127** – Thermogrammes de a) **PEG4A-PEG2Ac**, b) **PEG4I-TPA 1/1** et c) de **PEG4A-TPA 1/1**.

Les matériaux **PEG4A-TPA** contenant un **défaut de réticulant** (2/1 et 3/2) ont la même température de fusion que **PEG4A**, alors que ceux présentant un **excès** (1/2 et 1/4) voient leur température baisser de 53°C à 44°C, indiquant que la cristallisation des chaînes est gênée par les points de réticulation plus nombreux. De même, l'enthalpie de fusion associée diminue quand la quantité de **TPA** augmente, la proportion de chaînes cristallisables diminuant avec l'augmentation du nombre de points de réticulation.

A l'inverse,  $T_g$ ,  $T_f$ , et l'enthalpie de fusion des réseaux **PEG4I-TPA** ne dépendent pas de la quantité de réticulant. La fusion des chaînes est observée à 42°C avec une enthalpie de 80-85 J/g.

Enfin, le réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac** a une température de fusion de 36°C, légèrement plus basse que les autres matériaux, mais une  $T_g$  et une enthalpie de fusion similaires à celles des autres réseaux de stœchiométrie 1/1.

Matériau	$T_f$ (°C)	$T_g$ (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
PEG4A	53	-46	138
PEG4A-TPA 2/1	52	-47	103,8
PEG4A-TPA 3/2	53	-51	97,4
PEG4A-TPA 1/1	44	-49	86,7
PEG4A-TPA 1/2	43	-50	84,7
PEG4A-TPA 1/4	44	-49	89,3

Matériau	$T_f$ (°C)	$T_g$ (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
PEG4I-TPA 3/2	43	-49	85
PEG4I-TPA 1/1	42	-47	84
PEG4I-TPA 2/3	42	-48	82

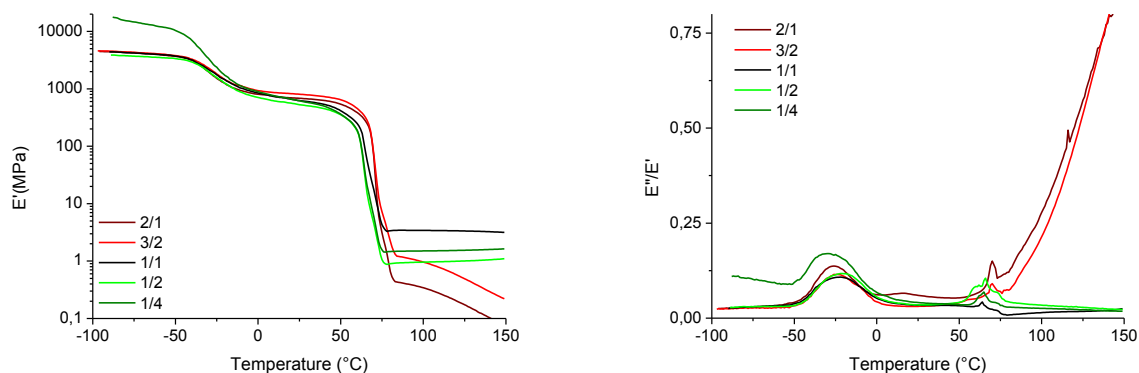
  

Matériau	$T_f$ (°C)	$T_g$ (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)
PEG4A-PEG2Ac	36	-53	80

**Tableau 14** – Température de transition vitreuse, température et enthalpie de fusion, déterminées à partir des thermogrammes de DSC

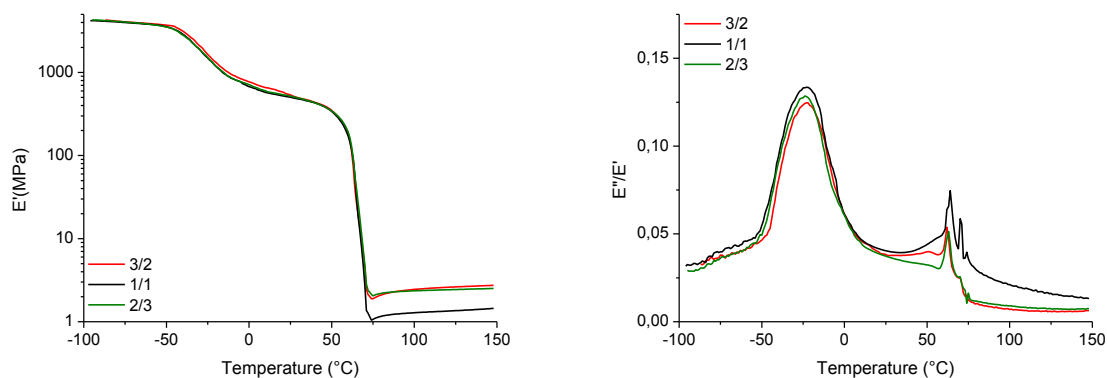
#### 2.4.2. Analyse mécanique par DMA

L'évolution de  $E'$  et de  $\tan\delta$  en fonction de la température de réseaux **PEG4A-TPA** de stœchiométries différentes sont présentées en **Figure 128**. Quel que que soit le rapport amine/aldéhyde, les  $T_\alpha$  et  $T_f$  des matériaux sont très similaires, -25°C et 70°C respectivement. Pour la stœchiométrie 1/1 et en excès de réticulant (vert), les matériaux sont des réseaux "permanents" et présentent un plateau caoutchoutique après la fusion des chaînes  $T_f$ . Les réseaux en défaut de réticulant (rouge) ne présentent pas de plateau et fluent au-delà de la fusion des chaînes.

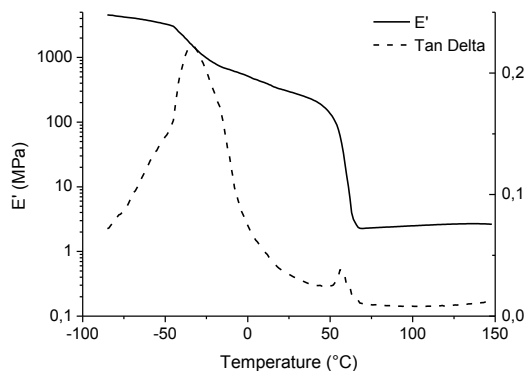


**Figure 128** – Evolution de  $E'$  et de  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ) en fonction de la température de **PEG4I-TPA** de différentes stœchiométries : rouge : défaut de réticulant aldéhyde ; vert : excès de réticulant aldéhyde ; noir : stœchiométrie.

L'analyse mécanique des réseaux **PEG4I-TPA** de différentes stœchiométries est présentée sur la **Figure 129**. Leurs courbes d'évolution de  $E'$  et  $\tan\delta$  en fonction de la température sont très similaires et les trois matériaux présentent un plateau au delà de la fusion des chaînes. Enfin, le réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac** est bien réticulé et présente une  $T_\alpha$  de  $-30^\circ\text{C}$ , une  $T_f$  localisée à  $55^\circ\text{C}$  et un plateau caoutchoutique au-delà (**Figure 130**).



**Figure 129** – Evolution de  $E'$  et de  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ) en fonction de la température de **PEG4I-TPA** avec différentes stœchiométries : rouge : défaut de réticulant aldéhyde ; vert : excès de réticulant aldéhyde ; noir : stœchiométrie.



**Figure 130** – Evolution de  $E'$  et de  $\tan\delta$  ( $E''/E'$ ) de **PEG4A-PAG2Ac** en fonction de la température.

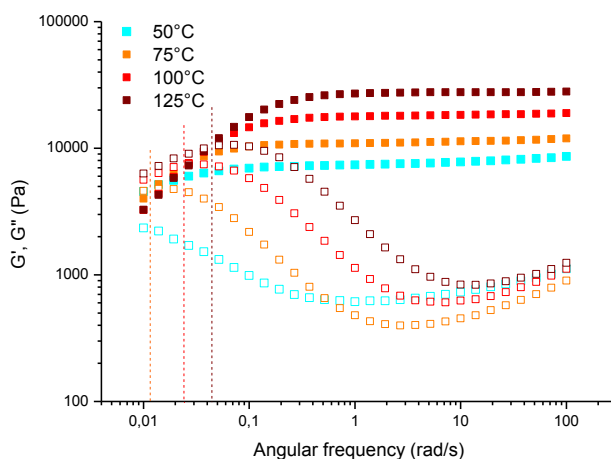


2.4.3. Rhéologie

Des expériences de balayage en fréquence ont été réalisées à différentes températures sur les réseaux **PEG4A-TPA ratio 1/1** (**Figure 131**) et **PEG4A-PEG2Ac** (**Figure 132**), dans un rhéomètre équipé d'une géométrie plan/plan. Cette étude permet de caractériser le comportement des matériaux, solide ou liquide viscoélastique, en fonction de la fréquence de sollicitation. Pour chaque matériau, un même échantillon a été sollicité, en commençant par la température la plus basse et en augmentant par palier. Avant chaque palier, une période d'équilibrage thermique de 30 minutes est appliquée.

Pour des sollicitations plus rapides que le temps de vie de la liaison imine (supérieures à 1 rad/s), le système **PEG4A-TPA 1/1** se comporte comme un solide élastique. L'existence d'un plateau du module élastique  $G'$  restant supérieur au module de perte  $G''$  aux temps courts est caractéristique d'un réseau réticulé. Pour des sollicitations plus lentes que les réarrangements de liaisons imine, le système se comporte comme un liquide viscoélastique, dont on retrouve dans le régime terminal, les comportements caractéristiques en fonction de la fréquence ( $G' \sim \omega^2$  et  $G'' \sim \omega^1$ , avec  $\omega$  la fréquence angulaire).<sup>233</sup>

A 50°C, le matériau se comporte comme un solide sur presque toute la gamme de fréquences : les échanges sont très lents, la cristallisation partielle des chaînes gênant les mouvements. Le régime liquide viscoélastique est observé à partir de 75°C, c'est-à-dire au dessus de la fusion  $T_f$  des chaînes PEG. Le temps de relaxation, correspondant au croisement des courbes de  $G'$  et  $G''$ , diminue avec l'augmentation de la température (**Figure 131** et **Tableau 15**) : la vitesse des échanges de transimination est accélérée par une élévation de température.

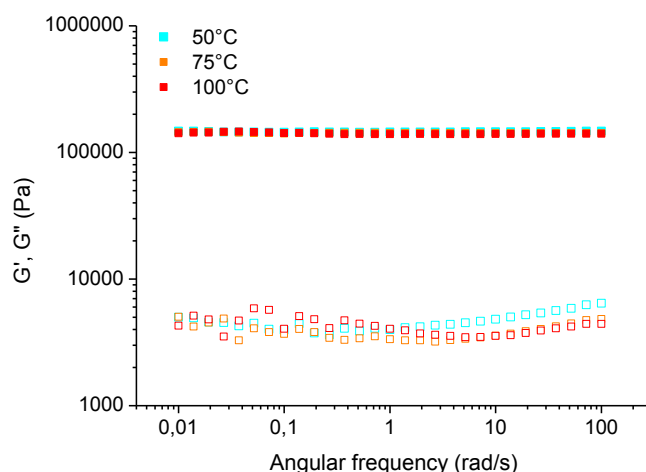


**Figure 131** – Évolution des modules de conservation ( $G'$ , carrés pleins) et de perte ( $G''$ , carrés vides) en fonction de la fréquence de sollicitation à différentes températures sur le réseau **PEG4A-TPA 1/1**

En revanche, le réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac** se comporte comme un solide même après la température de fusion, déterminée par DSC à 36°C.  $G'$  reste supérieur à  $G''$  sur toute la gamme de fréquences : le réseau est réticulé et semble donc bien permanent (**Figure 132**).

Température (°C)	75	100	125
Temps de relaxation (s) mesuré par rhéologie	90	45	20
Temps de relaxation (s) mesuré par DMA	120	50	10

**Tableau 15** – Temps de relaxation mesurés pour le réseau **PEG4A-TPA 1/1** à 75, 100 et 125°C à partir d'expériences de rhéologie de balayage en fréquence et de relaxation de contraintes en DMA



**Figure 132** – Évolution des modules de conservation ( $G'$ , carrés pleins) et de perte ( $G''$ , carrés vides) en fonction de la fréquence de sollicitation à différentes températures sur le réseau **PEG4A-PEG2Ac**

#### 2.4.4. Relaxation de contraintes des réseaux PEG-imines

Les expériences de rhéologie sur le réseau **PEG4A-TPA 1/1** ont montré qu'à des températures supérieures à la température de fusion des chaînes PEG, le matériau a un comportement viscoélastique. L'étude systématique de leur relaxation à une contrainte de déformation de 3 % a été réalisée à plusieurs températures (25°C, 75°C, 100°C et 130°C). Faute de matière, pour une chimie donnée, toutes les mesures ont été réalisées sur le même échantillon. Pour tous les échantillons, l'expérience de DMA présentée en 2.4.2 a été réalisée au préalable.

Les courbes de relaxation des matériaux **PEG4A-TPA 1/4**, **1/1** et **3/2** sont présentées sur la **Figure 133**. A 25°C, en dessous de la température de fusion (44 – 52°C), les réseaux ne relaxent pas. Au delà, les temps de relaxation sont déterminés par ajustement exponentiel des courbes et sont rassemblés dans le **Tableau 16**. Pour les matériaux en défaut de réticulant (**3/2** et **2/1**), les relaxations après la fusion des chaînes sont chaotiques et peu fiables car les échantillons fluent et ne conservent pas de longueur fixe. La relaxation du matériau avec un ratio 1/1 dépend de la température (l'énergie d'activation pour le rapport 1/1 avait été déterminée à 50 kJ/mol dans la partie 1.3.3). En revanche le temps de relaxation du réseau 1/4 ne semble pas dépendre de la température. Il est difficile de conclure à partir de ces résultats sur l'effet de la quantité de réticulant sur le temps de relaxation du matériau.

Ratio amine/aldéhyde	$\tau$ (s) 75°C	$\tau$ (s) 100°C	$\tau$ (s) 130°C	Remarques
2/1	9	-	-	Flue
3/2	13	-	-	Flue
1/1	124	50	11	OK
1/2	-	-	-	A cassé
1/4	41	58	53	OK

Tableau 16 – Temps de relaxation des réseaux **PEG4A-TPA** mesurés en fonction de la température

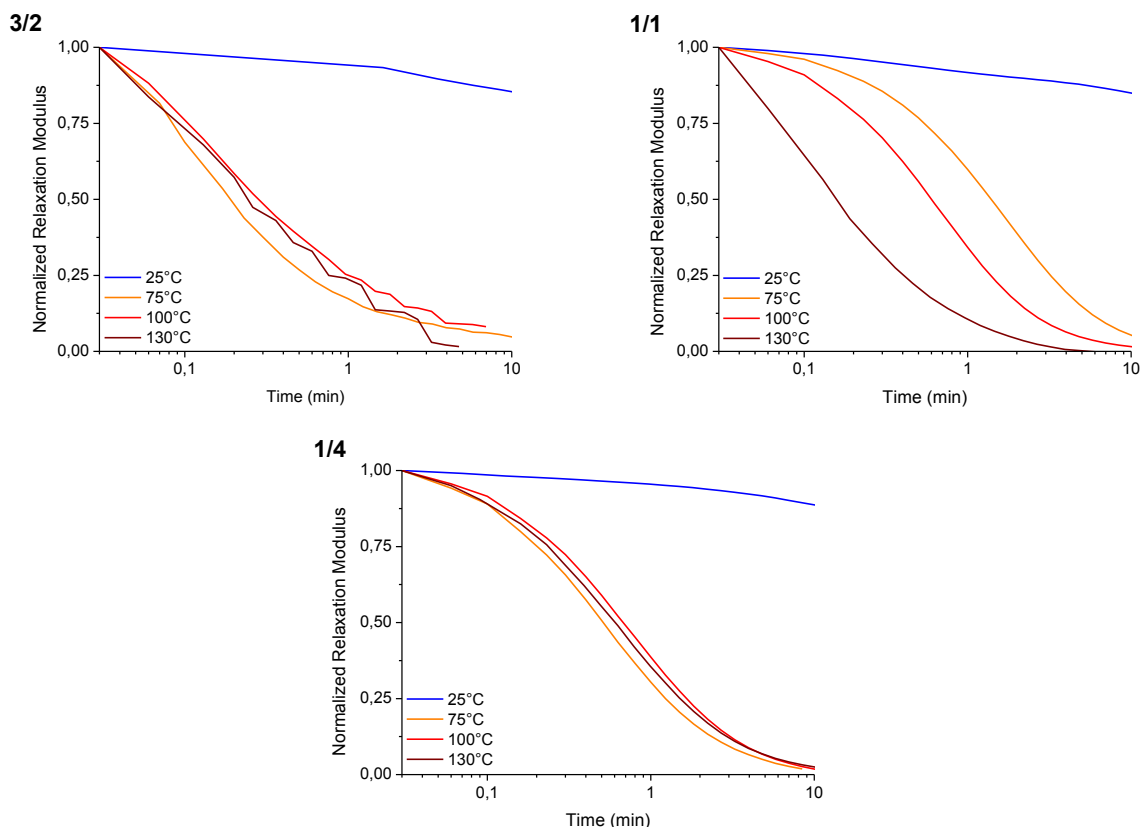


Figure 133 – Courbes de relaxation des réseaux **PEG4A-TPA** 3/2, 1/1 et 1/4 à différentes températures

Les courbes de relaxation des trois réseaux **PEG4I-TPA** réalisées à 50°C, 75°C, 100°C, et 130°C sont présentées en **Figure 134**. Les temps de relaxation correspondants sont rassemblés dans le **Tableau 17**. Excepté pour le réseau en défaut de réticulant aldéhyde, les temps de relaxation mesurés à 100 et 130°C sont similaires. L'évolution du temps de relaxation avec la température suit globalement une loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation est de 28 kJ/mol, plus faible que le système amine+aldéhyde **PEG4A-TPA** (50 kJ/mol). Ces matériaux relaxent plus lentement que les réseaux **PEG4A-TPA** dont le temps de relaxation caractéristique est inférieur à la minute à 100°C. Ce résultat était attendu car il n'y a pas théoriquement de fonctions amine libres dans ces réseaux.

Ratio imine/adéhyde	$\tau$ (min) 50°C	$\tau$ (min) 75°C	$\tau$ (min) 100°C	$\tau$ (min) 130°C
3/2	13.2	4.9	3.4	1.6
1/1	9.9	5.5	2.7	2.5
2/3	18.7	11.4	2.5	2

Tableau 17 – Temps de relaxation des réseaux PEG4I-TPA mesurés en fonction de la température

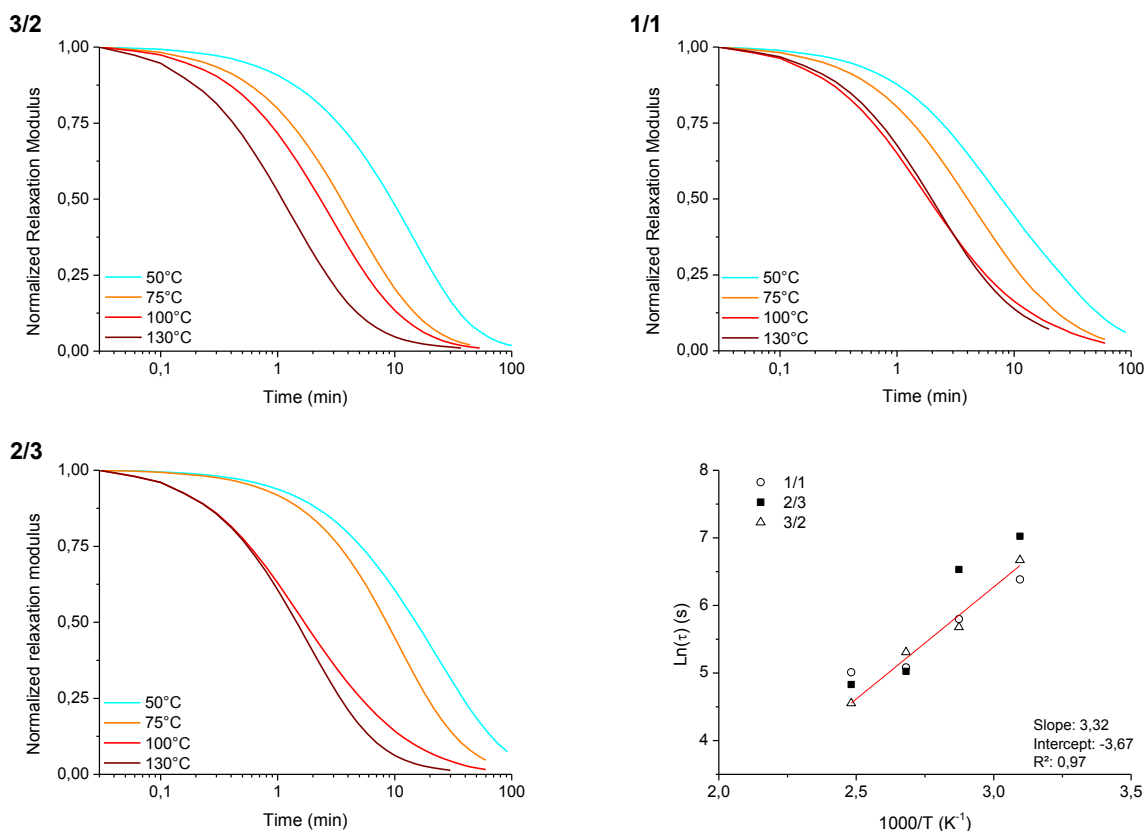


Figure 134 – Courbes de relaxation des réseaux PEG4I-TPA 3/2, 1/1 et 2/3 à différentes températures et évolution globale de  $\ln(\tau)$  en fonction de l'inverse de la température  $T$ .

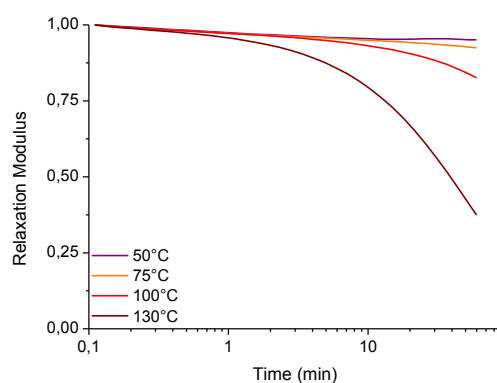
Comme nous l'avons précisé, pour une chimie donnée, toutes les expériences de relaxation ont été réalisées sur un même échantillon. Afin de vérifier que les matériaux ne se dégradent pas trop pendant le chauffage prolongé, ces derniers ont été analysés par DSC post-expérience DMA. Il apparaît que les réseaux PEG4A-TPA 1/1 et PEG4I-TPA 1/1 conservent des  $T_f$  et  $T_g$  similaires à celles mesurées avant les expériences de DMA (Tableau 18).

Matériau	PEG4A-TPA 1/1		PEG4I-TPA 1/1	
	avant DMA	après DMA	avant DMA	après DMA
$T_f$ (°C)	44	43	42	44
Enthalpie de fusion (J/g)	87	84	84	83
$T_g$ (°C)	-49	-50	-47	-46

Tableau 18 –  $T_g$ ,  $T_f$  et enthalpie de fusion avant et après les expériences de relaxation de contraintes

2.4.5. Réponse du réseau **PEG4A-PEG2Ac** à une déformation imposée à chaud

Le comportement du réseau permanent **PEG4A-PEG2Ac** en réponse à une déformation fixe de 3 % a été étudié à 50°C, 75°C, 100°C et 130°C (**Figure 135**). A 50°C et 75°C, au dessus de la fusion des chaînes (36°C), le réseau ne relaxe pas. Ce résultat est attendu car le réseau a été formé par addition de Michael conduisant à la formation de liens permanents et, *a priori* non réversibles (amines secondaires ou tertiaires liées au carbone en position  $\beta$  du carbonyle de la fonction ester de l'acrylate initial) (**Figure 118**). Cependant, à partir de 100°C, un phénomène de relaxation très lent est observable, qui s'accélère avec la température ( $\tau = 34$  min à 130°C). Bien qu'il s'agisse *a priori* d'un réseau permanent, comme mis en évidence par les expériences de gonflement réalisées dans le THF (**Tableau 13**), le réseau **PEG4A-PAG2Ac** relaxe lentement les contraintes à haute température, ce qui pourrait être dû à des réactions d'échange. Le matériau contient de nombreux liens ester, échangeables dans certaines conditions. Dans une première hypothèse, bien que la formulation du réseau ne prévoie pas la présence de fonctions alcool, l'hydrolyse à haute température d'une faible fraction des liens ester par des traces d'eau piégées dans le matériau, reste possible. De plus, les amines, comme la benzyldiméthylamine, ont une activité catalytique vis-à-vis de la transestérification des esters avec des alcools.<sup>234-236</sup> Ainsi, les échanges observés au delà de 100°C pourraient être des réactions de transestérification catalysées par les amines du réseau. Une seconde hypothèse est la métathèse directe de fonctions esters. Cependant, il semble que cette réaction requiert habituellement la présence d'un métal de transition<sup>237</sup> ou d'un alcoolate avec un contre-ion métallique.<sup>238</sup>

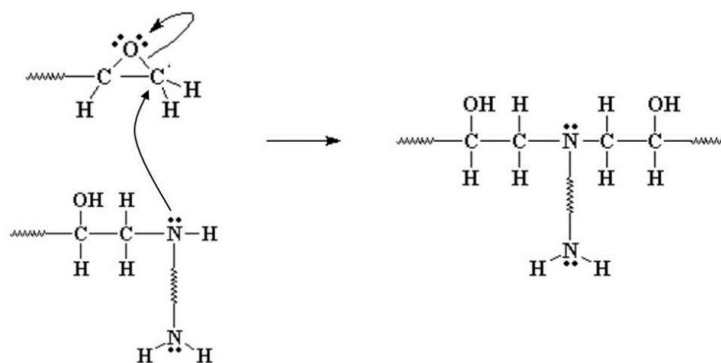


**Figure 135** – Courbes de relaxation du réseau **PEG4A-PEG2Ac** à différentes températures

Jusqu'à 100°C, le réseau **PEG4A-PEG2Ac** se comporte comme un réseau permanent comme le montrent les expériences de rhéologie (**Figure 132**) et de relaxation de contraintes (**Figure 135**). Au delà de 100°C, ce matériau présente cependant un certain dynamisme : la relaxation est beaucoup plus lente que les réseaux imines mais non négligeable. Ce matériau ne peut donc servir de référence « réseau permanent » pour mettre en évidence que la relaxation des contraintes dans les réseaux PEG-imines est due aux échanges de transimination.

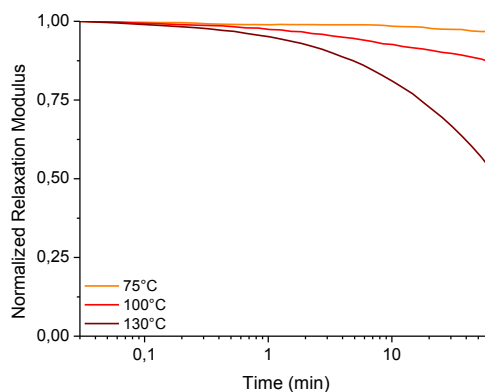
Un second réseau PEG permanent a donc été formé par réaction des amines primaires du **PEG2A** et le diépoxyde **DGEBA** étudié aux chapitres 2 et 3, sur le modèle des résines époxy durcissables classiques. Les amines réalisent une attaque nucléophile sur les époxydes

conduisant à la formation de liens permanents (**Figure 136**).<sup>239-241</sup> Une amine primaire peut ouvrir deux fonctions époxydes.



**Figure 136** – Mécanisme d'addition nucléophile d'une amine sur un époxyde

Le réseau obtenu par réticulation du PEG-diamine **PEG2A** avec le diépoxyde **DGEBA** est insoluble dans le THF, le chloroforme et l'eau. Le comportement de ce réseau en réponse à une déformation est présenté en **Figure 137**. Le matériau a un comportement de réseau permanent jusqu'à 100°C. En revanche une relaxation lente est à nouveau observée à 130°C. Il doit s'agir en définitive d'une dégradation du réseau PEG à cette température. Il a été montré dans la littérature que les PEG sont oxydables.<sup>242</sup>



**Figure 137** - Courbes de relaxation du réseau **PEG2A-DGEBA** à différentes températures

Les réseaux **PEG4A-PEG2Ac** et **PEG2A-DGEBA** ne relaxent pas jusqu'à 100°C. Ce résultat confirme que la dynamique induite par l'échange des liens imines avec des fonctions amine, aldéhyde ou imine permet aux réseaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** d'être remis en forme à chaud.

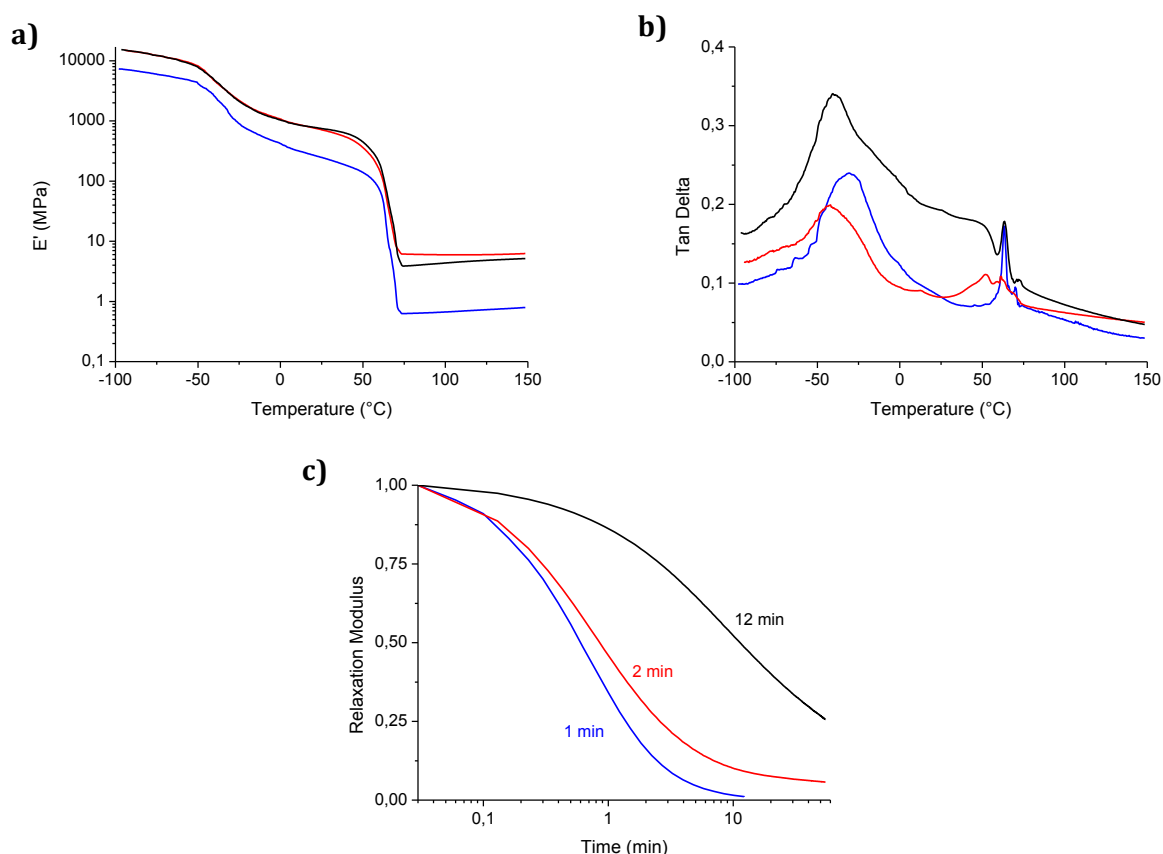
## 2.5. Composites PEG4A-TPA/silice

Dans le chapitre 3, nous avons conclu que, pour les composites époxy-acide/silice, lier les particules et la matrice par des liens covalents réversibles permettait d'atteindre de meilleures propriétés vitrimères car les réarrangements du réseau sont facilités. Nous

avons supposé que ce concept était adaptable à n'importe quelle chimie vitrimère tant que la fonctionnalisation de surface des particules était adaptée à la nature de la réaction d'échange. Pour le montrer, des composites à matrice PEG-imine et contenant de la silice Zeosil fonctionnalisée imine (IMINE) et non fonctionnalisée (BARE) ont été étudiés.

Le réseau **PEG-imine** utilisé a la même chimie que **PEG4A-TPA 1/1**, mais la fonctionnalité moyenne du **PEG4A** est de 3 au lieu de 3,7. Le réseau est donc plus faiblement réticulé. Comme observé pour la matrice époxy-acide, l'ajout de charges (25 wt.%) dans le réseau PEG-imine renforce son module de conservation  $E'$  quelle que soit leur fonctionnalisation sur toute la gamme de température (**Figure 138a**). Les valeurs de  $T_{\alpha}$  et  $T_f$  ne sont pas altérées par la silice (**Figure 138b**).

Des expériences de relaxation de contraintes à 100°C ont été réalisées afin de comparer la capacité des matériaux à réorganiser leur topologie sous contrainte. Les composites relaxent plus lentement que la matrice (**Figure 138c**). Cependant, le composite contenant de la silice fonctionnalisée imine améliore grandement le processus de relaxation. En effet, un temps caractéristique de 2 minutes est obtenu avec IMINE-Zeosil, contre 12 minutes avec BARE-Zeosil. Ces résultats confirment que pour conserver de bonnes capacités de réarrangement du réseau, il est nécessaire d'adapter la nature de la surface de la charge à la chimie vitrimère considérée.



**Figure 138** - Analyse mécanique dynamique (**a et b**, 15 $\mu$ m et 1 Hz) et **c**) relaxations de contraintes à 100°C (3% de déformation) de la matrice PEG-imine (bleu), du composite PEG-imine/BARE-Zeosil (noir) et du composite PEG-imine/IMINE-Zeosil (rouge). Taux de charge 25 wt%.

## 2.6. Conclusions supplémentaires

Les matériaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** sont des réseaux insolubles dans le THF. Leur cohésion est assurée par la formation de liens imine réversibles. Grâce au dynamisme induit par ces liens échangeables, les matériaux peuvent être remis en forme aisément en quelques minutes par chauffage au dessus de 70°C. Le système amine+aldéhyde **PEG4A-TPA** forme des réseaux qui relaxent plus vite que ceux du système imine+aldéhyde **PEG4I-TPA**. En effet, la présence de fonctions amine, même à l'état de traces, permet de réaliser des réactions d'échange rapides avec les imines par transimination.<sup>209</sup> La présence de fonctions amine libres est confirmée par la sensibilité de ces matériaux à l'oxydation, qui se traduit par une coloration brune, d'autant plus marquée que le réticulant aldéhyde est en défaut.

Les réseaux PEG-imines élaborés et étudiés dans cette partie présentent donc toutes les caractéristiques des vitrimères (insolubilité à chaud, relaxation totale des contraintes, remise en forme). Souhaitant obtenir des matériaux vitrimères hydrosolubles sous certaines conditions, de pH notamment, nous allons maintenant présenter leur comportement en immersion dans l'eau.

## 3. Dissolution des vitrimères PEG-imines dans l'eau

Dans la dernière partie du chapitre 4, la tenue du lien imine dans l'eau en fonction du pH et du rapport amine/aldéhyde a été étudiée sur des molécules modèles. Dans l'eau, à pH acide, l'imine se présente sous sa forme dissociée amine+aldéhyde. La proportion maximale en imine stable dans l'eau est obtenue pour des pH basiques supérieurs à 10. Un défaut d'aldéhyde augmente la proportion en imines stables. La dissolution des réseaux devrait donc être dépendante du pH et du taux de réticulant introduit dans les matériaux.

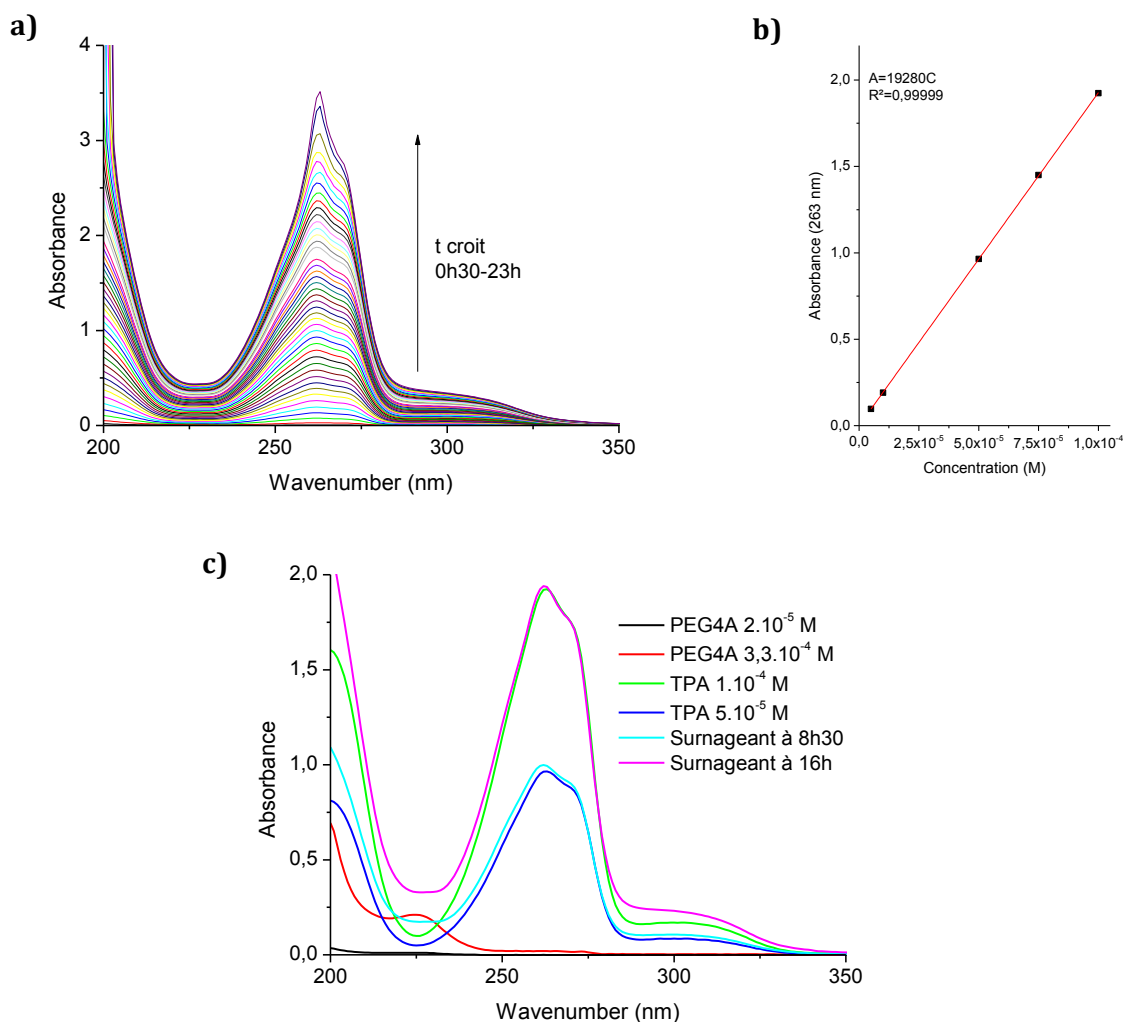
### 3.1. Suivi de la dissolution des réseaux dans l'eau

Dans l'eau déionisée non tamponnée, le **PEG4A-TPA 1/1** (2,5 mg/mL) se dissout totalement en 24h et sans agitation pour laisser place à un liquide transparent. Afin d'étudier plus avant le processus de dissolution du gel, l'évolution de la concentration en **TPA** relargué dans l'eau peut être suivie par spectroscopie UV. L'expérience de gonflement a donc été réalisée directement dans une cuve UV et l'évolution du spectre d'absorption du surnageant de gonflement a été suivie au cours du temps (**Figure 139**). Pour comparaison, les spectres d'absorption dans l'eau du **PEG4A** et du **TPA** sont donnés **Figure 139b**. Le **PEG4A** n'absorbe qu'en dessous de 250 nm et le **TPA** montre un maximum d'absorption à 263 nm.

Les spectres d'absorption des surnageants, enregistrés après 8h30 et 16h de gonflement, sont très similaires à celui du **TPA** dans la zone 250-350 nm. Ainsi, lors de la dissolution du



gel, du **TPA** et du **PEG4A** libres sont relargués dans le solvant. En utilisant une courbe de calibration reliant la concentration en **TPA** dans l'eau à l'absorbance mesurée à 263 nm (**Figure 139a**), il est possible d'estimer la quantité de **TPA** dans le surnageant à tout instant  $t$ . La valeur de temps  $t_{\infty}$  des expériences de gonflement a été arbitrairement fixée à 96 h. La cinétique de dissolution est donc reliée à la concentration en réticulant libre, relargué du réseau, après hydrolyse des imines.



**Figure 139 – a)** Evolution du spectre d'absorption en fonction du temps pour un gonflement de **PEG4A-TPA 1/1** (2,5 mg/mL) dans de l'eau Milli Q non tamponnée et **b)** courbe de calibration **TPA** dans l'eau. **c)** comparaison des spectres d'absorption du surnageant de gonflement de **PEG4A-TPA 1/1** à 8h30 et 16h et des spectres de **PEG4A** et **TPA** de concentrations connues.

Le **Tableau 19** rassemble les conditions et les résultats des expériences de gonflement dans l'eau réalisées sur les matériaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** de différentes stœchiométries. Sauf indication contraire, ces expériences ont été réalisées dans de l'eau Milli Q non tamponnée (NT) et le pH indiqué dans la dernière colonne correspond au pH mesuré à 96 h. Afin d'étudier l'effet du pH sur la cinétique de dissolution des matériaux, des gonflements ont été réalisés dans des solutions aqueuses tamponnées (T) à pH 5,35 et pH 12.

Dans les tableaux figurent :

- la concentration massique initiale avant dissolution du matériau,  $C_m$ ,
- la concentration molaire théorique maximale en **TPA** correspondant à la concentration massique initiale,  $C_{th}(\text{TPA})$ ,
- la concentration molaire en **TPA** mesurée à 96 h,  $C_{exp}(\text{TPA})$ ,
- la concentration molaire en **TPA** à 96 h  $C_{exp}(\text{TPA})$  normalisée par la concentration massique initiale  $C_m$ . Cette normalisation permet de comparer les échantillons entre eux en s'affranchissant des écarts de masse initiale.

PEG4A-TPA	$C_m$ mg/mL	$C_{th}(\text{TPA})$ mmol/L	$C_{exp}(\text{TPA})$ mmol/L	$C_{exp}(\text{TPA})$ ramenée à $C_m=1\text{mg/mL}$	pH
1/1	2,47	0,45	0,52	0,21	NT : 9
1/1	0,31	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,21	NT : 9
1/1	0,4	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	0,19	T : 12
1/1	0,34	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,24	T : 5,35
1/2	2,87	1	0,78	0,27	NT : 9
2/1	2,97	0,27	0,19	0,06	NT : 9

PEG4I-TPA	$C_m$ mg/mL	$C_{th}(\text{TPA})$ mmol/L	$C_{exp}(\text{TPA})$ mmol/L	$C_{exp}(\text{TPA})$ ramenée à $C_m=1\text{mg/mL}$	pH
1/1	2,93	0,51	0,69	0,24	NT : 9
1/1	0,34	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,18	NT : 9
1/1	0,37	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,19	T : 12
2/3	2,33	0,60	0,54	0,23	NT : 9
2/3	2,83	0,73	0,65	0,23	NT : 9
3/2	2,77	0,32	0,64	0,23	NT : 9

**Tableau 19** – Récapitulatif des conditions des expériences de gonflement réalisées sur les réseaux **PEG4A-TPA** (haut) et **PEG4I-TPA** (bas)

Quelles que soient les conditions de gonflement, tous les échantillons de PEG-imines vitrimères se dissolvent totalement en environ 24 heures, à l'exception de **PEG4A-TPA 2/1**.

Cependant, ce matériau, qui possède beaucoup d'amines libres, est très oxydé comme en témoigne sa couleur brun foncé (les autres matériaux sont jaunes pâles) (**Figure 121**).

Par ailleurs, la concentration finale en **TPA**, déterminée par l'absorbance à 263 nm, est très souvent supérieure à la concentration théorique, déterminée à partir des quantités de réactifs utilisés pour la formation des matériaux. Ce résultat contradictoire peut avoir deux explications :

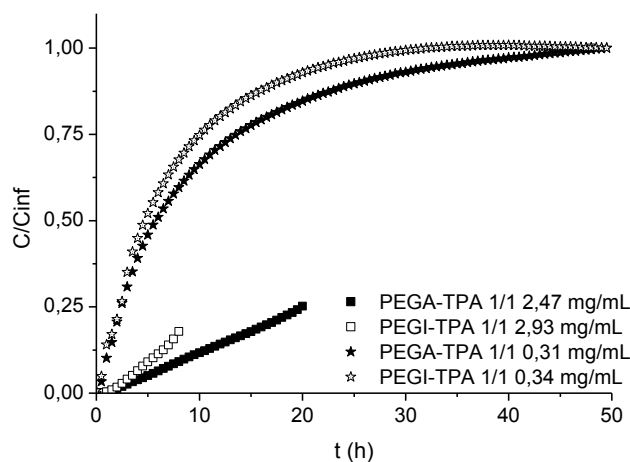
- une surestimation de la concentration expérimentale en cas d'évaporation du solvant eau (4 jours dans un pilulier fermé avec parafilm)
- une superposition de plusieurs bandes d'absorption de coefficient d'extinction molaire différent, par exemple aldéhyde et imine. Néanmoins, cette hypothèse semble peu probable car la bande d'absorption dans la gamme 250-350 nm a une forme similaire à celle du téréphaldéhyde pur.

Les concentrations mesurées par spectroscopie UV ne sont donc pas totalement fiables, mais cette technique permet de suivre la vitesse de dissolution d'un matériau.

### 3.2. Effet de la taille de l'échantillon

Lors du gonflement d'un réseau dans un solvant, des phénomènes diffusifs interviennent. La taille de l'échantillon a généralement un impact sur la cinétique de gonflement. Nous avons essayé d'être reproductibles au niveau de la taille des échantillons : ils étaient tous monoblocs et la masse était contrôlée au dixième de milligramme près.

La cinétique de dissolution des PEG-imines dépend en effet de la masse initiale comme le montrent les suivis des réseaux **PEG4I-TPA 1/1** et **PEG4A-TPA 1/1** à deux concentrations massiques initiales différentes (**Figure 140**).  $C/C_{inf}$  représente la concentration au temps  $t$  ramenée à la concentration à  $t_{\infty}$  (96 h). Avec 2,5 mg de gel par mL d'eau, l'absorbance sature rapidement. Cependant on constate que la cinétique de dissolution est plus rapide pour les échantillons de plus petite taille. Il est donc important de comparer le gonflement de matériaux pour des concentrations massiques initiales similaires.



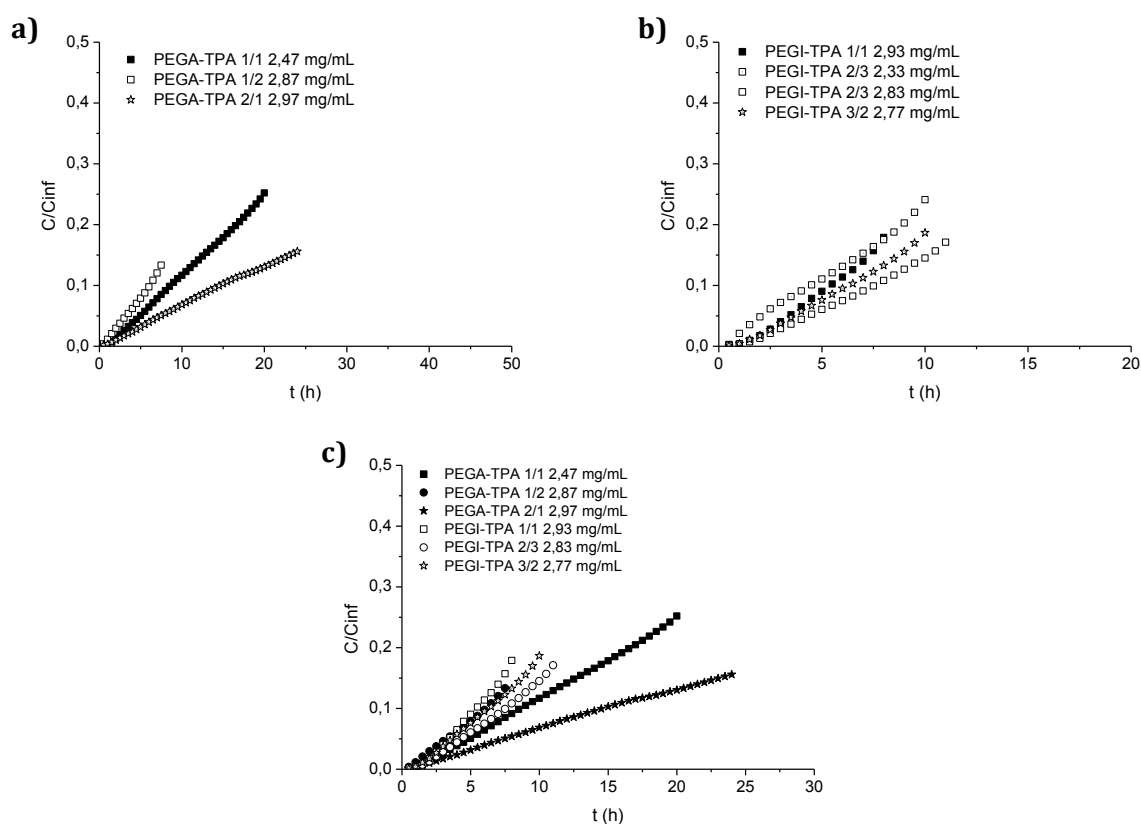
**Figure 140** – Suivi en spectroscopie UV de la concentration de **TPA** relargué normalisée par la concentration infinie mesurée à 96 h. Dépendance de la concentration massique initiale en gel.

### 3.3. Effet du taux de réticulant

Les cinétiques de dissolution des réseaux PEG-imines de différentes stœchiométries sont présentées pour les premières heures d'expérience (**Figure 141**).

Pour les réseaux **PEG4I-TPA**, le taux de réticulant semble avoir peu d'impact sur leur cinétique de dissolution, davantage sensible à la quantité initiale de matériau (et donc la dimension). La dissolution des réseaux **PEG4A-TPA** est en revanche plus rapide quand il y a plus de réticulant aldéhyde. Enfin, la comparaison des deux types de matériaux (**Figure 141c**) montre que pour des stœchiométries comparables, les gels **PEG4I-TPA** se dissolvent plus vite que les gels **PEG4A-TPA**.

Par étude infrarouge (**Figure 125**), nous avons observé que les gels **PEG4I-TPA**, quelle que soit leur stœchiométrie, contiennent une quantité non négligeable de fonctions aldéhyde (benzaldéhyde et téréphtaldéhyde), tandis que seuls les gels **PEG4A-TPA** en excès de **TPA** en contiennent. Les cinétiques de dissolution sont donc sensibles à la présence initiale d'aldéhydes libres dans le réseau. Le benzaldéhyde, nécessairement présent dans les réseaux **PEG4I-TPA** en fin de protocole, a une plus grande mobilité (taille moléculaire et monofonctionnalité) que le **TPA** bifonctionnel. Ceci pourrait alors expliquer pourquoi l'échange avec les réticulants **TPA** (donc la dissolution des réseaux) est plus rapide dans les réseaux **PEG4I-TPA** que dans les réseaux **PEG4A-TPA**, et que la cinétique de dissolution des **PEG4I-TPA** ne soit pas trop sensible à la stœchiométrie.



**Figure 141** – Suivi en spectroscopie UV de la concentration de **TPA** relarguée normalisée par la concentration infinie mesurée à 96 h.

Dépendance avec le taux de réticulant aldéhyde pour **a) PEG4A-TPA** et **b) PEG4I-TPA**.

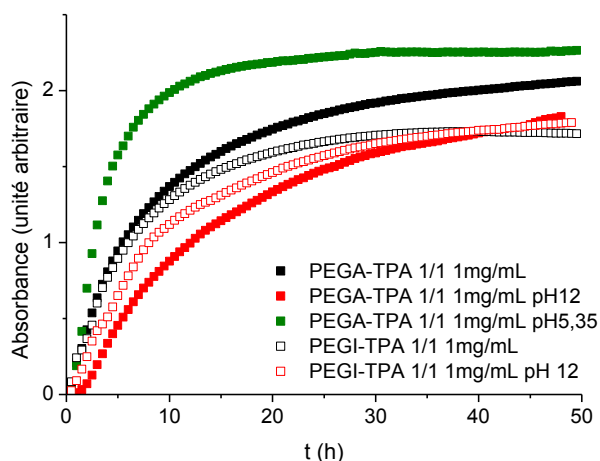
**c) Comparaison des cinétiques de dissolution en fonction de la chimie du réseau.**

### 3.4. Effet du pH

Enfin, l'effet du pH de l'eau sur la cinétique de dissolution des réseaux **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA** a été étudié (**Figure 142**). Les expériences ont été réalisées dans des conditions diluées (0,3-0,4 mg de gel /mL de solvant). Les courbes sont normalisées pour représenter l'absorbance arbitraire qu'on aurait avec une concentration de 1 mg/mL, ce qui permet de s'affranchir des écarts de masse initiale de gel.

Quels que soit la chimie du réseau et le pH, l'absorbance augmente rapidement puis se stabilise. Le réseau **PEG4A-TPA 1/1** (symboles pleins sur la **Figure 142**) est particulièrement sensible au pH. A pH basique (courbe rouge, pH 12), domaine de stabilité de la liaison imine (cf. chap 4), le plateau d'absorbance est plus faible que dans de l'eau à pH neutre (courbe noire), ce qui suggère qu'une partie des liens imine n'est pas hydrolysée et qu'une fraction de gel n'est pas dissoute. Cependant, visuellement, aucun morceau de gel ou dépôt n'est observé. A pH acide (courbe verte, pH 5.35), domaine d'hydrolyse de la liaison imine (cf. chapitre 4), le plateau d'absorbance est plus élevé et plus vite atteint qu'à pH neutre, ce qui suggère que toutes les liaisons imine ont été hydrolysées.

La sensibilité au pH du réseau **PEG4I-TPA 1/1** est très peu marquée. Un pH basique ralentit légèrement la dissolution mais ne semble pas influencer le taux d'aldéhyde final en solution. Le processus de dissolution est probablement dans ce cas contrôlé par la présence des molécules **B** monofonctionnelles qui viennent rompre le réseau en s'échangeant avec **TPA**.



**Figure 142** – Evolution de l'absorbance à 253 nm (aldéhydes) au cours de la dissolution des réseaux **PEG4A-TPA 1/1** et **PEG4I-TPA 1/1** dans l'eau en fonction du pH

## Conclusions

Les réseaux polymères étudiés dans ce chapitre, réseaux PEG-imines, sont composés de PEG téléchéliques ou branchés (4 bras), fonctionnalisés à leurs extrémités par des fonctions

amine ou imine, et réticulés par condensation avec des molécules aromatiques portant plusieurs fonctions aldéhydes.

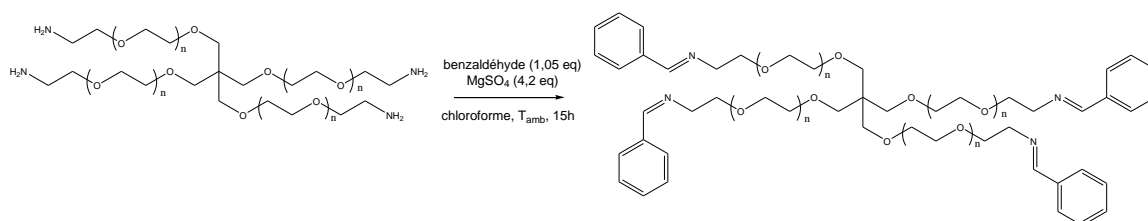
Les matériaux formés à partir des PEG tétrafonctionnels et du téréphtaldéhyde, **PEG4A-TPA** et **PEG4I-TPA**, montrent des propriétés vitrimères. En effet, ces matériaux sont facilement recyclés et remis en forme en quelques minutes sous presse chauffante (au dessus de la température de fusion des chaînes PEG, 70°C). Ils gonflent, même à chaud, dans les solvants anhydres et inertes vis-à-vis de la dissociation de liaisons imine, comme le THF. Le matériau présentant les meilleures propriétés est probablement le réseau **PEG4A-TPA 1/1**. Il relaxe très vite les contraintes et est peu sensible à l'oxydation.

Enfin, ces matériaux se dissolvent dans l'eau. Le taux et la cinétique de dissolution dépendent de la taille de l'échantillon immergé (phénomènes diffusifs) et du pH. Un pH acide et une petite taille favorisent une dissolution rapide et complète du réseau. La présence de fonctions aldéhyde monofonctionnelles libres accélère également le phénomène de dissolution.

Les propriétés vitrimères et le caractère hydrosoluble des réseaux étudiés dans ce chapitre, en font de bons candidats pour le domaine de la délivrance de médicaments. Le relargage de molécules peut être contrôlé dans le temps en jouant sur la cinétique de dissolution du réseau (dimensions, pH...). De plus, le matériau se décompose complètement et serait donc facile à évacuer. Il faudrait néanmoins étudier la toxicité du réticulant utilisé.

## Partie expérimentale

✓ PEG4A → PEG4I



	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	eq	V (mL)	d (g/mL)
PEG-tétramine	10800	3	1,1 (NH <sub>2</sub> )	1	-	-
benzaldéhyde	106,1	0,124	1,17	1,05	-	-
MgSO <sub>4</sub> anhydre	120,4	0,560	4,65	4,2		
Chloroforme	119,4	-	-	-	50	1,49

Le **PEG4A** (3 g, 1 eq) est dissout dans 50 mL de chloroforme anhydre. Sont ajoutés successivement le benzaldéhyde (124 mg, 1,05 eq) et le sulfate de magnésium anhydre (560 mg, 4,2 eq). Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante une nuit. Le résidu solide est filtré sous vide et le solvant évaporé sous pression réduite. Le produit est un liquide jaune.

**RMN <sup>1</sup>H** δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) : 8.24 (s, 3.26H, a) – 7.66 (d, 7.39H, b) – 7.34 (d, 7.6H, c) – 3.60 (m, 978H, d). 8% d'impureté benzaldéhyde résiduel.

✓ Formation des réseaux PEG-imines

Tous les réseaux PEG-imines ont été formés selon le protocole ci-après, les quantités de réactifs sont données dans le tableau récapitulatif.

Le polymère (500 mg) est dissous dans 4 mL de chloroforme anhydre. Une deuxième solution, contenant le réticulant dissous dans 1 mL de chloroforme anhydre, est alors ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation 12h, le temps que le gel se forme. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite et le résidu est séché sous vide à 100°C pendant une heure. Le matériau est alors remis en forme une dizaine de minutes sous presse à 100°C (sous une pression de 3 tonnes). Les matériaux pressés sont ensuite conservés en présence d'un sachet de gel de silice déshydratant.

Réseau	Polymère		Réticulant		
	Type	Masse (mg)	Type	Masse (mg)	M (g/mol)
PEG2A-TFB 1/1	PEG2A	500	TFB	41,5	162,1
PEG2A-4MB 1/1	PEG2A	400	4MB	85	552,4
PEG4A-TPA 1/1	PEG4A	500	TPA	12,4	134,13
PEG4A-TPA 2/1	PEG4A	500	TPA	6,3	134,13
PEG4A-TPA 3/2	PEG4A	500	TPA	8,6	134,13
PEG4A-TPA 1/2	PEG4A	500	TPA	24,8	134,13
PEG4A-TPA 1/4	PEG4A	500	TPA	49,7	134,13
PEG4I-TPA 1/1	PEG4I	500	TPA	12	134,13
PEG4I-TPA 3/2	PEG4I	500	TPA	8	134,13
PEG4I-TPA 2/3	PEG4I	500	TPA	18	134,13

✓ Formation du réseau PEG4A-PEG2Ac

2.5g de **PEG4A** sont fondus dans un four à 90°C. 116 mg de PEG-diacrylate (250 g/mol, Sigma-Aldrich) sont ajoutés et le mélange est homogénéisé par agitation manuelle avant d'être versé dans un moule en laiton placé entre deux feuilles de papier siliconé et placé 2 heures sous presse à 80°C pour réticuler le réseau.

✓ Formation du réseau PEG2A-DGEBA

0.5g de **PEG2A** sont fondus dans un four à 90°C. 134 mg de **DGEBA** (174 g/mol époxyde, Sigma-Aldrich) sont ajoutés et le mélange est homogénéisé par agitation manuelle avant d'être versé dans un moule en laiton placé entre deux feuilles de papier siliconé et placé 3 heures sous presse à 80°C pour réticuler le réseau.

✓ Silice IMINE-Zeosil

La silice de précipitation Zeosil® 1165MP (80g) est ajoutée à 320 mL de cyclohexane. L'organosilane 3-aminopropyltriméthoxysilane (9,5 wt%, quantité équivalente à 2

molécules / nm<sup>2</sup>) est ensuite ajouté et le mélange est agité 30 minutes à température ambiante pour permettre l'imprégnation des microperles avec la solution. Le solvant est évaporé à 55°C sous pression réduite puis le chauffage est poussé à 90°C pendant 1 heure pour permettre la condensation de l'organosilane à la surface de la silice. La silice fonctionnalisée amine AMINO-Zeosil est enfin lavée avec 500 mL de cyclohexane puis 200 mL de THF pour éliminer les réactifs et séchée sous vide à 80°C pendant une nuit. Le taux de greffage déterminé par ATG est 2 molécules/nm<sup>2</sup>.

875 mg de silice AMINO-Zeosil est mélangé avec 2,7 mL de benzaldéhyde (50 équivalents par fonction amine) dispersés dans 100 mL de chloroforme anhydre par ultrasons et mélangés pendant 2 heures. La silice est récupérée par centrifugation et lavée avec 3 fois 150 mL de chloroforme anhydre. Le taux de greffage en benzaldéhyde est estimé à 1 molécule/nm<sup>2</sup> par ATG. Les particules sont séchées sous vide à 80°C pendant 5 heures.

#### ✓ Préparation des composites PEG4A-TPA/silice

125 mg de particules de silice (fonctionnalisées ou non) sont dispersées par ultrasons 10 minutes dans 5 mL de chloroforme anhydre afin d'obtenir une solution transparente. Le PEG4A (500 mg) est ajouté et une nouvelle étape d'ultrasons de 10 minutes est appliquée. Enfin le TPA (13.4 mg) est ajouté et le mélange est agité pendant 12h, le temps que le gel se forme. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite et le résidu est séché sous vide à 100°C pendant une heure. Le matériau est alors remis en forme une dizaine de minutes sous presse à 100°C (sous une pression de 3 tonnes). Les matériaux pressés sont ensuite conservés en présence d'un sachet de gel de silice déshydratant.





**Chapitre 6**  
**Chimie covalente réversible aux interfaces**  
**Application à la nanocatalyse**

---



<b>CHAPITRE 6 : CHIMIE COVALENTE REVERSIBLE AUX INTERFACES - APPLICATION A LA NANOCATALYSE</b> .....	<b>181</b>
<b>Introduction à la nanocatalyse</b> .....	<b>182</b>
<b>1. Synthèse du système catalytique SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP</b> .....	<b>187</b>
1.1. Particules de silice SiO <sub>2</sub> .....	187
1.2. Nanoparticules de palladium .....	187
1.2.1. Synthèse de nanoparticules Pd-TOP .....	189
1.2.2. Caractérisation TEM .....	190
1.2.3. Détermination de la nature et de la densité des groupements de surface .....	191
1.3. Fixation du catalyseur Pd-TOP à la surface du support de silice .....	192
<b>2. Dispersion du système catalytique par des chaînes polymères et transfert de phase</b> .....	<b>193</b>
2.1. Etat de dispersion de SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> dans divers solvants .....	194
2.1.1. Dispersion des particules de silice fonctionnalisées amine .....	194
2.1.2. Expériences de re-dispersion avec du benzaldéhyde .....	195
2.2. Dispersion du système catalytique par du PDMAEMA et transfert de phase .....	196
2.2.1. Etude du transfert de phase toluène/eau du PDMAEMA .....	196
2.2.2. Stabilisation de la dispersion de SiO <sub>2</sub> @Pd-TOP par ajout de PDMAEMA .....	197
2.2.3. Transfert de phase du nanocatalyseur.....	198
2.2.4. Tentative de récupération du nanocatalyseur par rupture des liens imines .....	199
<b>3. Etude de l'activité catalytique et de la recyclabilité sur une réaction de couplage de Suzuki classique</b> .....	<b>201</b>
3.1. Généralités sur la réaction de couplage de Suzuki .....	201
3.2. Suivi de la réaction .....	202
3.3. Etude du pouvoir catalytique de SiO <sub>2</sub> @Pd-TOP .....	202
3.3.1. Pd-TOP non supporté .....	202
3.3.2. Activité catalytique de SiO <sub>2</sub> @Pd-TOP .....	204
3.3.3. Activité catalytique de SiO <sub>2</sub> @Pd-TOP+polymère.....	205
3.4. Tentative de récupération du système catalytique par transfert de phase .....	209
<b>Remarques et conclusions</b> .....	<b>210</b>
<b>Partie expérimentale</b> .....	<b>212</b>

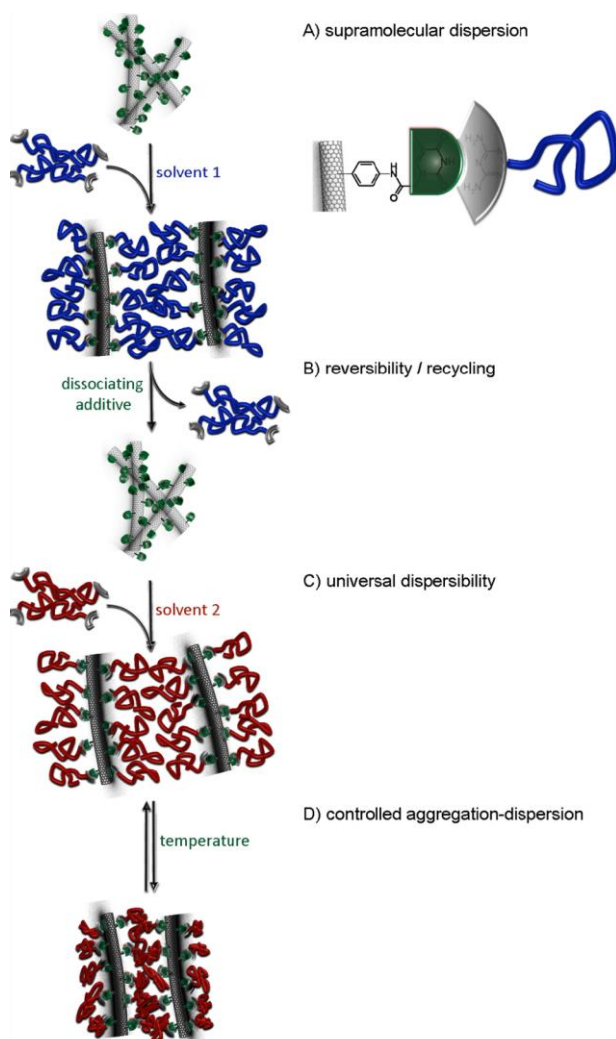


## Chapitre 6 : Chimie covalente réversible aux interfaces - Application à la nanocatalyse

En étudiant les nanocomposites époxy-silice dans les chapitres 2 et 3, nous avons conclu que le contrôle des interactions à l'interface entre une charge minérale et une matrice polymère est déterminant dans des systèmes dynamiques. Ainsi, lier les charges de silice par des liens échangeables à la matrice vitrimère époxy-acide a permis non seulement de favoriser leur dispersion et d'optimiser l'adhésion interfaciale, deux paramètres essentiels pour les propriétés mécaniques des composites, mais aussi de préserver le dynamisme du réseau vitrimère même en présence de forts taux de charges. Dans cette dernière partie, nous souhaitons exploiter la chimie covalente réversible dans un autre domaine : la nanocatalyse en solution.

Une étude précédente au laboratoire a montré que la chimie supramoléculaire peut permettre de contrôler l'état de dispersion de nanotubes de carbone en solution<sup>243</sup> (**Figure 143**). Des oligomères monofonctionnalisés par un motif supramoléculaire, la diaminotriazine (DAT), peuvent s'attacher à la surface de nanotubes de carbone, fonctionnalisés à leur surface par des motifs complémentaires, des thymines (Thy). L'interaction Thy/DAT est sélective et forme trois liaisons hydrogène parallèles. En bon solvant, les chaînes polymères attachées se déploient et assurent une stabilisation stérique des nanotubes dans la solution. Le lien supramoléculaire Thy/DAT est réversible et peut être rompu par ajout d'une molécule compétitive des liaisons hydrogène, comme le diméthylsulfoxyde (DMSO). Les chaînes se détachent alors et ne permettent plus de stabiliser les nanotubes dans le solvant : ils s'agrègent et peuvent être récupérés par filtration. En adaptant la nature chimique de la chaîne polymère en fonction de celle du solvant de dispersion (polystyrène pour des solvants peu polaires, poly(propylène glycol) pour des solvants polaires), ce mode de dispersion contrôlable devient quasi-universel, dans tout solvant non compétiteur des liaisons hydrogène.

Sur le même concept, nous avons souhaité formuler des nanocatalyseurs, pouvant être dispersés et agrégés selon que des chaînes polymères sont ou non attachées à leur surface. Le lien exploité ici est le lien imine, covalent réversible, qui n'est pas sensible aux solvants protiques, et comme nous l'avons vu au chapitre 4 assez stable en milieu aqueux. La réversibilité sera obtenue par des variations de pH.



**Figure 143** – Dispersion de nanotubes de carbone dans divers solvants grâce à l'établissement de liens supramoléculaires réversibles avec des chaînes polymères monofonctionnelles (extrait de PrévotEAU et al.<sup>243</sup>).

## Introduction à la nanocatalyse

La catalyse se divise en deux branches principales : la catalyse hétérogène et la catalyse homogène. Dans les deux cas, les catalyseurs sont des dérivés de métaux, le plus souvent nobles, comme le palladium, l'or, le platine, l'iridium, etc... Il est donc particulièrement important de pouvoir les recycler le plus facilement et le plus complètement possible à la fin du cycle catalytique. Le système le plus adapté, et qui se retrouve dans 85% des procédés industriels catalysés, est la catalyse hétérogène. En effet, le catalyseur est le plus souvent solide alors que réactifs et produits sont gazeux ou liquides. Cependant, des problèmes liés aux conditions opératoires apparaissent, comme la diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques et le maintien de la surface active (directement liée aux nombres de sites catalytiques). C'est pourquoi la plupart des catalyseurs sont constitués de métaux finement divisés, ou de matériaux de porosité contrôlée pour augmenter la surface active et limiter le contrôle diffusif. Etant dans une phase différente de celle des réactifs et

des produits, le recyclage du catalyseur est particulièrement aisé, ce qui explique l'essor industriel qu'a connu ce système.

Dans un système catalytique homogène, les sites catalytiques sont moléculaires (complexes organométalliques). Ils sont dans la même phase (liquide ou gaz) que les réactifs, ce qui favorise leurs interactions et conduit ainsi à une grande sélectivité chimique et une optimisation relativement simple de l'activité du catalyseur. Cependant, ce type de catalyse ne représente que 15% des procédés industriels, essentiellement dans les industries pharmaceutique et agro-alimentaire où la sélectivité est importante, car il reste difficile de séparer le catalyseur du milieu réactionnel en fin de réaction. Le recyclage du catalyseur homogène est donc un enjeu économique et environnemental majeur, d'autant plus que les complexes de métaux lourds utilisés sont chers et toxiques.

Une manière efficace de palier ce problème de récupération du catalyseur est d'hétérogénéiser les sites catalytiques homogènes. Il est possible de greffer le catalyseur à la surface ou à l'intérieur des pores d'un support minéral solide tel que l'alumine ou la silice ou d'un support polymère (membranes). Un greffage covalent du catalyseur est préférable à une simple adsorption en surface afin de résister aux étapes de lavage, car si le catalyseur est solubilisé par le solvant de lavage il est éliminé avec le reste des réactifs. Le système catalytique est alors recyclable et réutilisable. Néanmoins, les sites actifs deviennent moins accessibles qu'en catalyse homogène ce qui conduit à une réduction de l'activité catalytique du système. L'hétérogénéisation d'un système homogène n'est donc pas une solution suffisante. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouveaux systèmes alliant les avantages des systèmes homogènes et hétérogènes, plus précisément une activité et une sélectivité élevées ainsi qu'une séparation et un recyclage aisés du catalyseur. Ce but peut être atteint par le biais de la *nanocatalyse*.

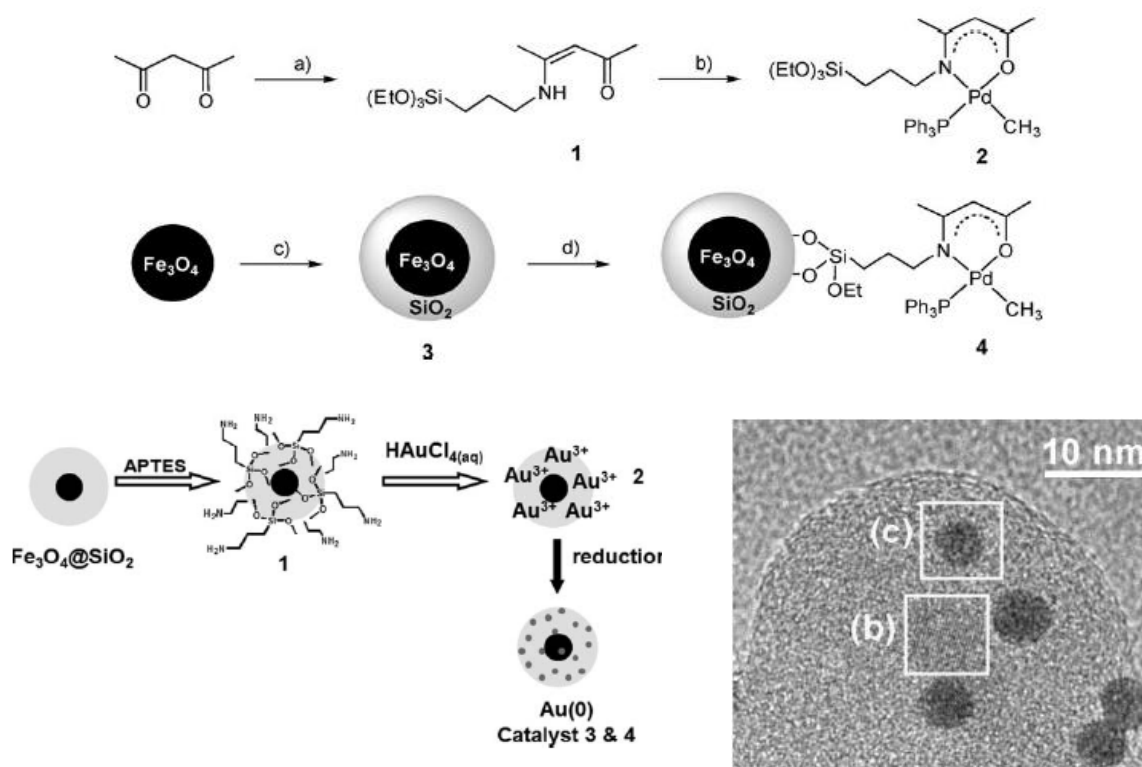
La découverte et la maîtrise de la synthèse de nanoparticules métalliques ont permis le développement des nanocatalyseurs. Les nanoparticules de palladium,<sup>244</sup> de platine<sup>245</sup> ou d'or<sup>246</sup> montrent une très bonne activité catalytique. Cependant, du fait de leur petite taille, elles ont tendance à s'agréger en cours de réaction ou lors de leur récupération par centrifugation et ce malgré l'utilisation de stabilisants. En effet, si leurs performances augmentent avec la diminution de leur taille (en dessous de 10 nm de diamètre), leur agrégation devient inévitable comme on a pu l'observer pour des nanoparticules de palladium<sup>247</sup> ou d'or.<sup>248</sup> La fixation de ces nanoparticules catalytiques à la surface d'un support minéral (silice, alumine, zéolites, nanotubes, etc...) permet de les stabiliser.

Diminuer la taille du support, jusqu'à atteindre l'échelle nanométrique, permet d'augmenter leur rapport surface/volume de façon drastique. Ainsi, les particules-supports développent une capacité de stockage en catalyseur bien plus grande que la plupart des matrices hétérogènes conventionnelles. La surface exposée du composant actif est également plus importante, conduisant ainsi à une augmentation significative de l'activité catalytique du système. Cependant, quand le support est de taille nanométrique, les techniques de séparation catalyseur/milieu réactionnel, telles que la filtration ou la centrifugation, deviennent des étapes difficiles et chronophages.

Une alternative, actuellement très étudiée, est l'utilisation de particules-supports magnétiques.<sup>43</sup> Leur nature paramagnétique permet une séparation du milieu réactionnel

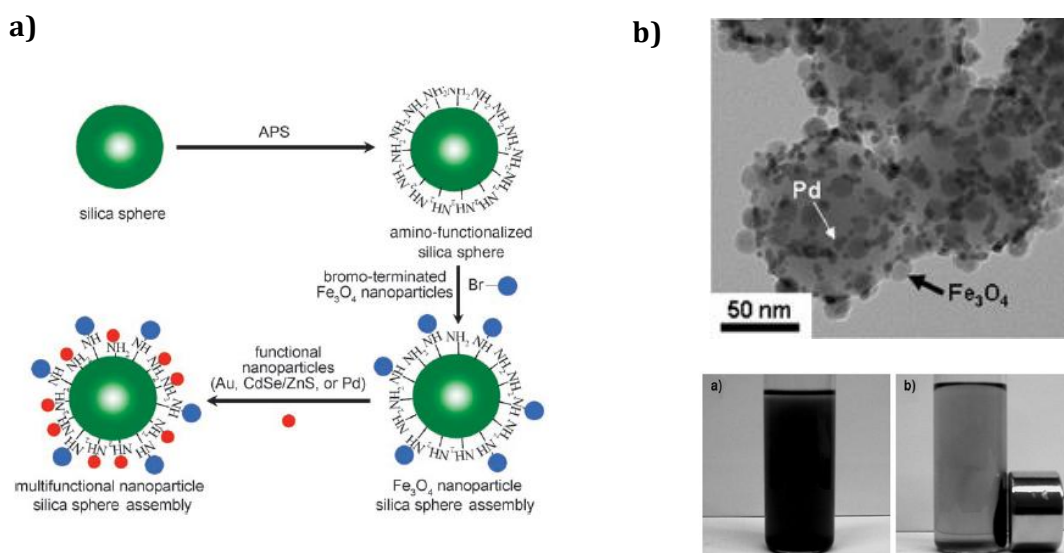


efficace par simple utilisation d'un aimant. Le système catalytique le plus courant est présenté dans la **Figure 144**. Il est en général constitué d'un cœur magnétique et d'une surface neutre, une couche de silice par exemple, qui va empêcher le cœur magnétique d'interférer avec le site catalytique et permettre une fixation plus aisée de ce dernier. La couche de silice est typiquement d'une épaisseur de l'ordre du nm (1-10 nm) et le cœur magnétique d'environ 10 nm de diamètre.<sup>248-252</sup> La variété de catalyseurs pouvant être fixés en surface est très vaste : nanoparticules métalliques (**Figure 144** bas)<sup>42,247,248,252</sup> ou complexes organométalliques (**Figure 144** haut)<sup>250,253-256</sup> d'or, de palladium, de ruthénium, de platine, de cuivre... Le nombre de réactions pouvant être catalysées par de tels systèmes est tout aussi important : hydrogénations,<sup>251</sup> oxydations, couplages de Suzuki,<sup>253,257</sup> de Sonogashira,<sup>253</sup> de Heck... La **Figure 145** présente une seconde alternative. Le support est une particule de silice, à la surface de laquelle sont greffées à la fois des particules magnétiques pour la récupération du catalyseur et des particules de palladium pour l'activité catalytique.



**Figure 144** – Haut : Synthèse de NP supports d'un complexe de Pd. (a) APTS, micro-ondes (b) EtOTI, sel de Pd THF (c) TEOS (d) 2, toluène, 100°C, 12h (extrait de Jin et al<sup>253</sup>)

Bas : Synthèse et caractérisation TEM de nanocomposites Au NP/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (extrait de Oliveira et al<sup>248</sup>)



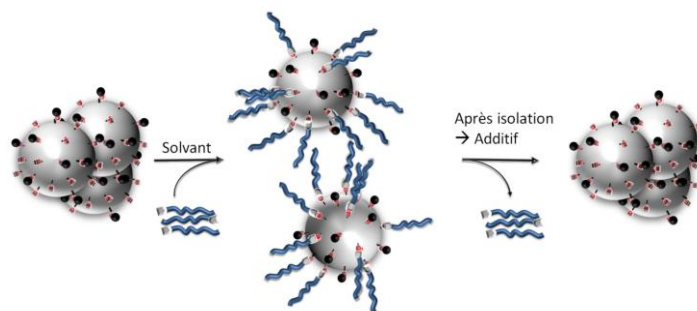
**Figure 145** – **a)** Procédure de synthèse, et **b)** images TEM d'assemblages de nanoparticules / particules de silice multifonctionnelles (extrait de Kim et al<sup>42</sup>)

La réalisation de tels systèmes nécessite le choix et la maîtrise de la taille, la forme, la composition, la structure électronique et la stabilité thermique et chimique des nanomatériaux (support et site catalytique). Les systèmes catalytiques récupérables magnétiquement donnent de bons résultats. La synthèse d'un tel dispositif reste cependant longue. Il faut au préalable synthétiser le cœur magnétique, y déposer une couche fine et uniforme de silice, fonctionnaliser la surface de cette couche puis y fixer le site catalytique. Nous souhaitons explorer une autre voie de récupération.

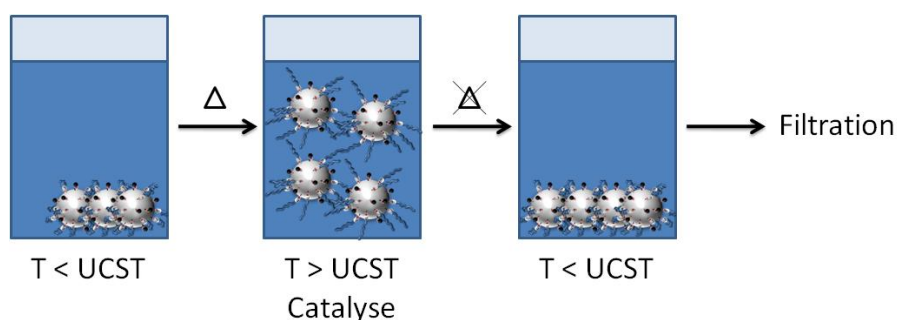
L'idée est d'abord de mettre au point un système catalytique dispersable par greffage de chaînes polymères (stabilisation stérique des nanocatalyseurs) (**Figure 146**). Le choix du polymère permettant de disperser le système doit être adapté à la nature chimique du solvant du milieu réactionnel (eau, apolaire/polaire, aprotique/protique...). Le système particules/polymère peut être séparé du mélange réactionnel en fin de réaction en mettant à profit une propriété caractéristique du polymère utilisé. Il peut s'agir par exemple d'une modification de sa solubilité avec la température (UCST, Upper Critical Solution Temperature) ou de sa capacité à changer de phase sous l'action d'un stimulus. Si le polymère présente une UCST (**Figure 147**), il est soluble à chaud et permet la dispersion des particules catalytiques. En fin de réaction, de retour à température ambiante, il passe en mauvais solvant, et le système particules/polymère précipite permettant ainsi sa récupération par filtration. Avec un polymère capable de changer de phase (**Figure 148**), la réaction est tout d'abord menée dans un bon solvant du polymère. En fin de réaction, un stimulus modifie la nature chimique de la chaîne polymère : il passe en mauvais solvant et peut effectuer un transfert de phase vers un autre solvant bien choisi.

Pour donner un caractère recyclable et universel, le polymère doit également pouvoir être détaché facilement pour pouvoir isoler le catalyseur (**Figure 146**). C'est ici que le caractère réversible du lien covalent entre le système catalytique et le polymère présente un avantage certain. Dans cette étude, ce lien réversible sera une imine, obtenue par réaction entre une amine primaire et un aldéhyde aromatique, qui peut être rompu par

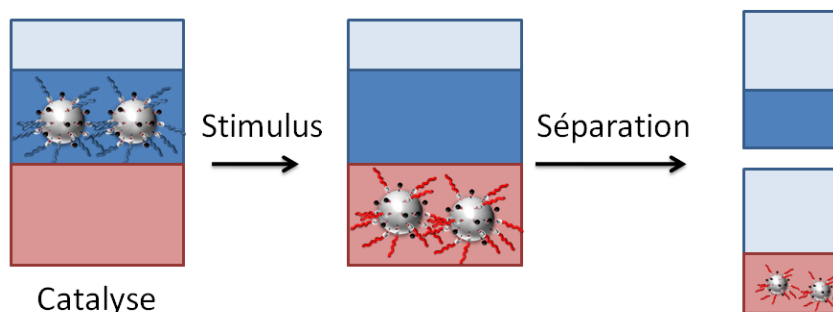
ajout d'acide. La réaction de formation du lien imine est totalement déplacée dans le sens direct et quasiment instantanée comme nous avons pu le vérifier dans le chapitre 4.<sup>205</sup>



**Figure 146** – Schéma de principe du contrôle de la dispersion/agrégation d'un système catalytique par la formation/rupture de liens covalents réversibles entre les particules et les chaînes polymères monofonctionnelles

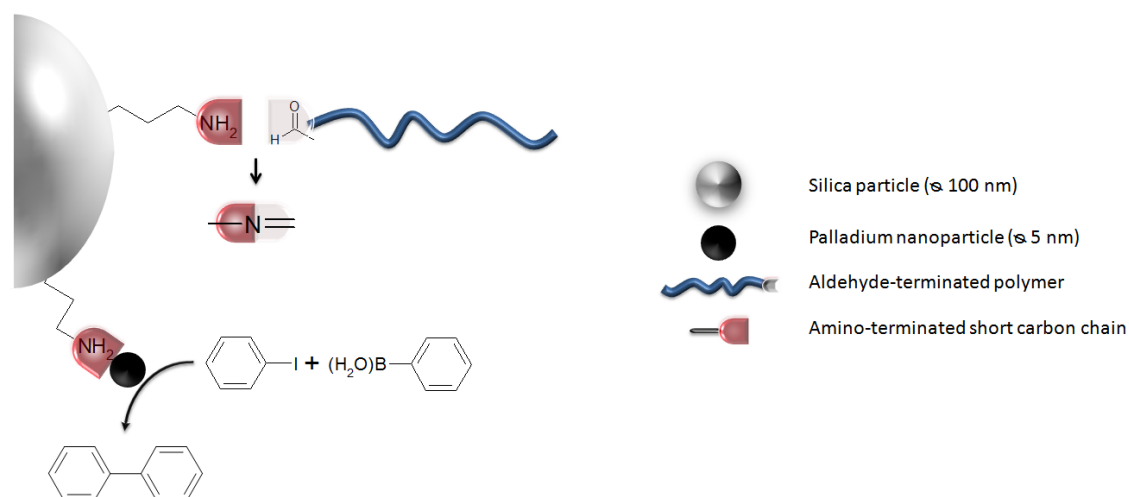


**Figure 147** – Schéma de principe du système catalytique dispersé par un polymère à UCST



**Figure 148** – Schéma de principe du système catalytique récupéré par transfert de phase

Le support utilisé dans cette étude est une particule de silice d'environ 100 nm de diamètre. A cette taille, il est encore possible d'utiliser la centrifugation pour isoler les particules de la phase liquide et faciliter ainsi les étapes de lavage. Ces particules-supports ont été fonctionnalisées en surface par des amines. Les fonctions amine sont utilisées pour fixer le catalyseur, des nanoparticules de palladium, et pour former des liens imine avec des chaînes polymères monofonctionnelles aldéhyde (**Figure 149**).



**Figure 149** – Schéma de principe du système catalytique étudié (catalyseur : particule de palladium, lien réversible : fonction imine)

## 1. Synthèse du système catalytique SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP

### 1.1. Particules de silice SiO<sub>2</sub>

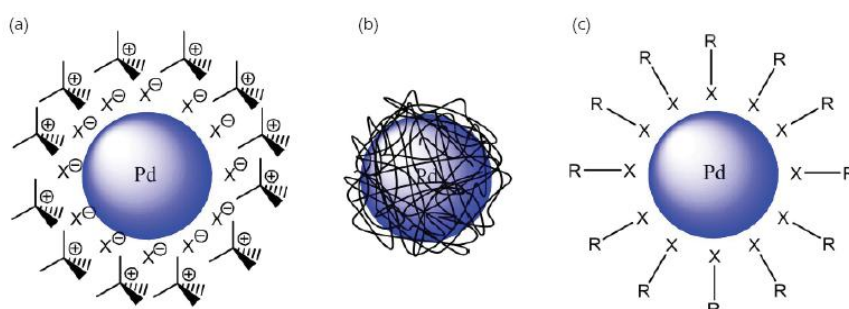
Le protocole de synthèse de particules de silice est identique à celui présenté dans le chapitre 2 pour la synthèse des particules monodisperses de 100 nm de diamètre. Il est rappelé dans la partie expérimentale de ce chapitre. Les particules sont obtenues par hydrolyse et condensation de TEOS dans un mélange éthanol/ammoniaque/eau. La fonctionnalisation de la surface des particules est réalisée par greffage de (3-aminopropyl)triméthoxysilane directement dans le milieu réactionnel. La quantité de groupements amine en surface est estimée à environ 2 NH<sub>2</sub>/nm<sup>2</sup> de silice (déterminée par analyse thermogravimétrique, détaillée dans le chapitre 2).

### 1.2. Nanoparticules de palladium

Le palladium est un métal fréquemment utilisé en catalyse, notamment pour l'hydrogénation, l'oxydation, la formation de liaisons C-C.... C'est pourquoi les nanoparticules de palladium (Pd) ont été très largement étudiées. La préparation de nanoparticules de Pd de taille et de forme contrôlées ainsi que la monodispersité des échantillons sont les clés de matériaux catalytiques efficaces, il est essentiel d'avoir un rapport aire/volume le plus grand possible.

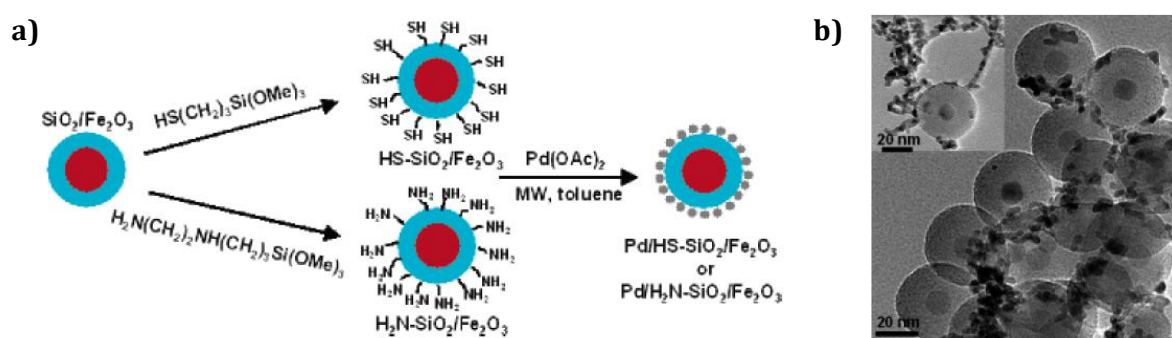
Les nanoparticules, matériaux finement divisés et thermodynamiquement instables au regard du processus d'agrégation, doivent être stabilisées. La stabilisation est permise par la mise en place de forces répulsives, électrostatiques ou stériques. L'entité stabilisante, un ligand ou un surfactant, est habituellement introduite au cours de la formation des

nanoparticules, qui sont obtenues soit par réduction chimique soit par décomposition thermique de précurseurs métalliques. L'interaction particule-stabilisant est une interaction dynamique qui autorise l'échange de ligands/surfactants. Le choix de la force et de la nature de la liaison permet d'obtenir des dispersions ayant une stabilité à long terme. L'interaction peut être : un lien covalent fort (cas des thiols), un atome adsorbé en surface (cas des amines) ou de type électrostatique (structure en double couche de surfactants).<sup>258</sup> Les stabilisants les plus fréquents sont des ligands organiques, des surfactants et des polymères (**Figure 150**).



**Figure 150** – Schéma représentant la stabilisation de nanoparticules de palladium par divers groupes stabilisants : (a) surfactants, (b) polymères et (c) ligands (Extrait de Cookson et al.<sup>258</sup>)

Les ligands organiques contenant un hétéroatome sont des stabilisants très efficaces. L'hétéroatome se lie à la surface des nanoparticules tandis que la chaîne organique du ligand, en bon solvant, se déploie et empêche leur agrégation par répulsion stérique.<sup>259</sup> Les métaux du groupe du platine ayant un caractère mou au sens HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), se lient d'autant mieux aux ligands contenant des hétéroatomes à caractère mou, comme le soufre ou le phosphore. Sharma *et al.* ont ainsi synthétisé des nanoparticules de Pd de 1 à 4 nm stabilisées par du glutathion, un tripeptide soufré.<sup>260</sup> Cependant, l'utilisation de stabilisants soufrés est limitée car le soufre peut empoisonner la particule et donc limiter son activité catalytique. Ainsi, des nanoparticules de Pd, fixées à la surface de particules de silice par des groupements thiol, montrent une activité catalytique plus faible que lorsqu'elles sont liées par des fonctions amine. De plus, le recyclage est peu satisfaisant car les sites catalytiques en surface se décrochent (lessivage) et s'agrègent (**Figure 151**).<sup>261</sup>



**Figure 151** – a) Schéma du système catalytique utilisé par Yi et al. b) Image TEM des particules Pd/HS-SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après 14 cycles d'hydrogénation du nitrobenzène. Les nanoparticules de Pd commencent à s'interconnecter et à se détacher de la surface. (Figures extraites de Yi et al.<sup>261</sup>)

De nombreux auteurs utilisent des ligands phosphine lors de la préparation de nanoparticules de Pd monodisperses, comme par exemple la décomposition thermique d'un complexe palladium-trioctylphosphine (TOP) par Kim & al.<sup>262</sup> La taille moyenne peut être contrôlée par les conditions opératoires : de 3.5 nm quand le complexe Pd(acac)<sub>2</sub> est chauffé à 300°C dans la trioctylphosphine qui joue le rôle de stabilisant et de solvant, à 7.5 nm à 250°C dans l'oléylamine. Le complexe Pd(acac)<sub>2</sub> conduit à une meilleure monodispersité des particules formées que PdCl<sub>2</sub> ou Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La molécule de monoxyde de carbone générée *in situ* lors de la décomposition du ligand acétylacétonate (acac) pourrait en effet jouer un rôle-clé dans le contrôle du processus de croissance.<sup>262</sup>

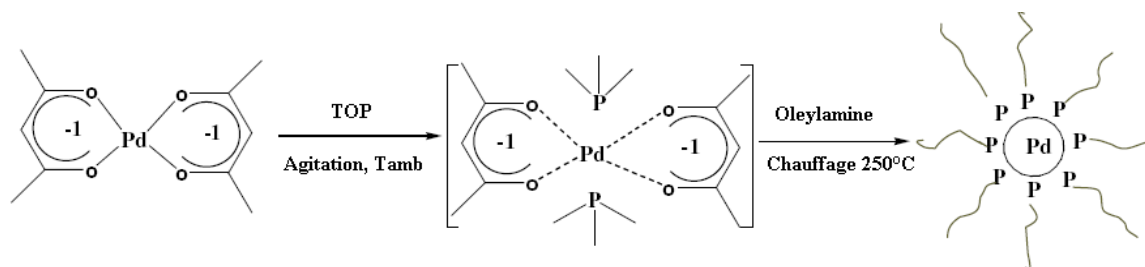
Lorsque les particules sont stabilisées par des groupements phosphine, des échanges de ligands sont possibles. Ceci est notamment vrai pour des particules de Pd stabilisées par TOP car la force de la liaison est suffisamment faible pour permettre des déplacements en surface. Son & al. ont ainsi réalisé des échanges de ligands entre la trioctylphosphine et une grande variété de phosphines monodentates ou bidentates.<sup>263</sup>

Les groupements amine, riches en électrons, sont très utilisés comme stabilisants de nanoparticules de métaux précieux car la paire libre de l'azote s'adsorbe efficacement à la surface du métal. Les amines primaires à longues chaînes alkyle, comme l'oléylamine, empêchent de surcroît l'agrégation des particules par stabilisation stérique. En association avec TOP, l'oléylamine sert de solvant et de réducteur au complexe Pd-TOP préformé. Utilisée seule ou en combinaison avec de l'acide oléique, l'oléylamine est à la fois stabilisant, solvant et réducteur.<sup>264</sup> Les performances catalytiques des nanoparticules stabilisées par des alkylamines sont excellentes. Le palladium conserve son pouvoir catalytique car, malgré la présence de ces groupes stabilisants, la surface du métal reste accessible aux réactifs. L'accessibilité de la surface a été analysée par RMN <sup>1</sup>H qui montre la présence d'échanges rapides entre ligands libres et liés en surface du catalyseur.

La stabilisation des nanosystèmes peut aussi être atteinte par leur incorporation au sein d'une matrice polymère, constituée soit de polymères flexibles soit de structures dendritiques. L'agrégation est également empêchée par la gêne stérique. Les polymères tels que le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) ou l'alcool polyvinylique (PVA) sont très largement utilisés car ils sont peu coûteux et solubles dans de nombreux solvants.<sup>265-268</sup> L'utilisation de polymères est souvent associée à la réduction d'un précurseur métallique par un alcool à haute température. Plusieurs heures de reflux sont nécessaires pour obtenir une conversion totale du précurseur. L'utilisation d'alcool en tant que réducteur a l'avantage de ne conduire qu'à la formation de sous-produits organiques simples. Les particules stabilisées PVP ont déjà fait leurs preuves en tant que catalyseurs.<sup>265</sup>

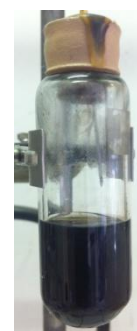
### 1.2.1. Synthèse de nanoparticules Pd-TOP

Les particules de palladium utilisées dans cette étude (Pd-TOP) sont obtenues par décomposition thermique du complexe Pd(acac)<sub>2</sub> (**Schéma 3**).<sup>262</sup> Le ligand utilisé est la trioctylphosphine et le solvant/réducteur l'oléylamine.



**Schéma 3** – Synthèse de nanoparticules de palladium par décomposition thermique de  $\text{Pd}(\text{acac})_2$

Le complexe  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  est un solide jaune. Lorsqu'il est mis en présence de TOP, un échange de ligands a lieu et le mélange prend une teinte plus orangée. Après 30 minutes à  $250^\circ\text{C}$ , le milieu réactionnel a pris une couleur noire, caractéristique de la formation de palladium métallique  $\text{Pd}(0)$  (**Figure 152**).



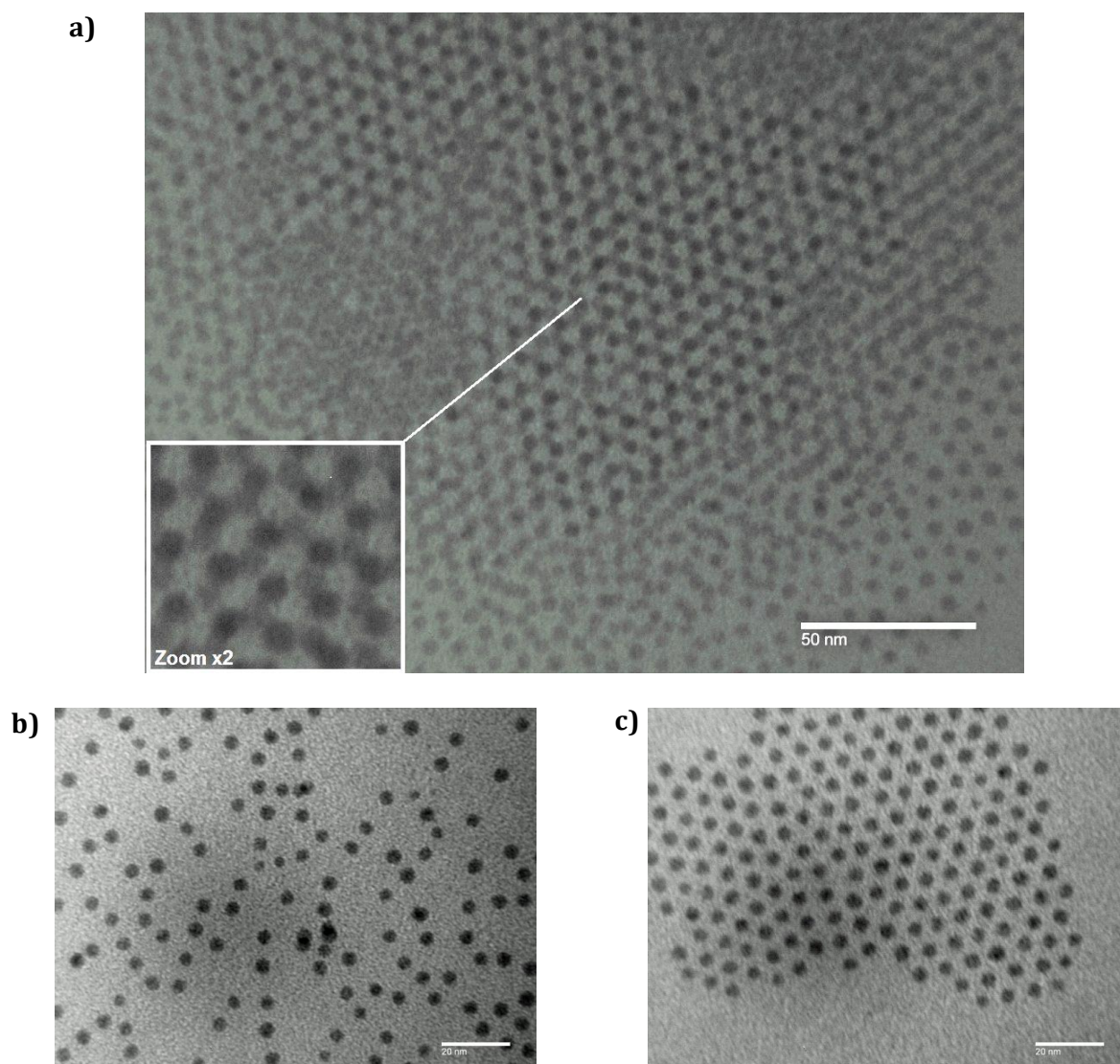
**Figure 152** – Milieu réactionnel après chauffage à  $250^\circ\text{C}$

La synthèse par décomposition thermique d'un complexe de palladium conduit à une suspension de nanoparticules monodisperses d'environ 5 nm de diamètre (*cf.* caractérisations TEM). La solution est stable dans le temps (au moins un mois). Les particules sont isolées du milieu réactionnel par précipitation dans l'éthanol, mauvais solvant des ligands TOP. Après lavage à l'éthanol, les particules sont facilement redispersibles dans un solvant apolaire comme le cyclohexane ou le toluène.

### 1.2.2. Caractérisation TEM

Comme le montrent les images de la **Figure 153**, les particules sont monodisperses et s'agencent spontanément sur les grilles de TEM. Leur caractère monodisperse leur permet de s'organiser en couche avec un arrangement hexagonal compact (**Figure 153a**). Cet arrangement hexagonal compact a déjà été observé dans la littérature pour diverses nanoparticules métalliques monodisperses.<sup>262,269,270</sup> Les particules de palladium sont espacées de 3 nm en moyenne, ce qui correspond à un peu plus du double de la longueur du ligand TOP lié au palladium (**Figure 155**). Les chaînes alkyle des ligands ne semblent pas s'enchevêtrer. Des empilements compacts de deux voire trois couches ont également été observés. Dans les zones moins riches en particules, leur répartition est aléatoire à la surface de la grille. Un traitement d'image à l'aide du Logiciel Image J a permis de mesurer leur taille. Les particules ont une taille moyenne de 4,5 nm (calculée sur 158 particules). L'écart-type est de 0,3 nm.



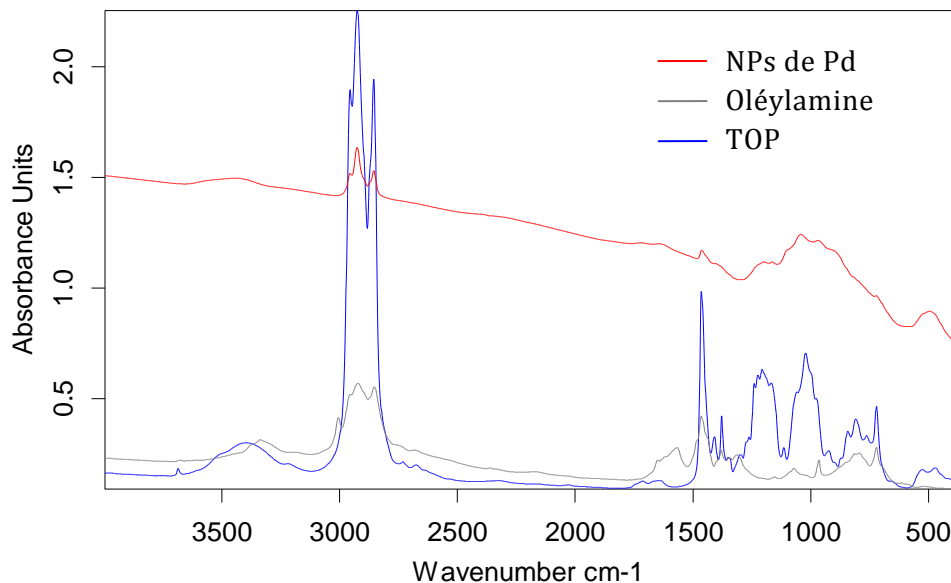


**Figure 153** – Images TEM des nanoparticules de palladium Pd-TOP : (a) arrangement hexagonal compact (b) empilement de plans et (c) particules dispersées éloignées (échelle bas : 20 nm)

### 1.2.3. Détermination de la nature et de la densité des groupements de surface

Au cours de la synthèse, la trioctylphosphine et l'oléylamine sont susceptibles de stabiliser la surface de la particule en solution. Le spectre FTIR en transmission des particules de Pd, après lavage et séchage, est comparé à ceux du TOP et de l'oléylamine (**Figure 154**). Les bandes principales de la trioctylphosphine sont visibles, indiquant que les particules de Pd sont stabilisées essentiellement par le TOP. Les bandes élargies observées vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  dans chacun des spectres peuvent être dues à des traces d'eau contenues dans le KBr utilisé pour faire les pastilles.

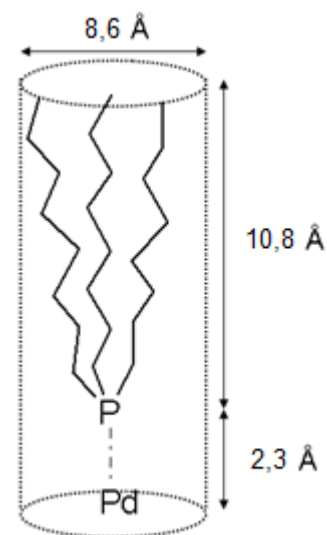




**Figure 154** – Spectres infrarouge de nanoparticules Pd et des surfactants (transmission, DTGS)

L'utilisation de l'angle de Tolman ( $132^\circ$  pour un phosphore lié à trois chaînes alkyle) conduit à une surface théorique par ligand de  $0,95 \text{ nm}^2$  (ou environ 1 ligand par  $\text{nm}^2$ ). Ce cas de figure correspond au cas où les chaînes octyle sont complètement libres de se déployer.

Une analyse ATG des particules de palladium, lavées plusieurs fois à l'éthanol puis séchées à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit, a révélé que la proportion en masse de groupements organiques est de 25% (il s'agit d'une borne supérieure car il se peut qu'il y ait des molécules de trioctylphosphine présentes mais non liées à la surface). Si l'on considère que seule la trioctylphosphine est à la surface de la particule, alors la densité de greffage expérimentale en surface est de 5,4 ligands/ $\text{nm}^2$  soit une surface de  $0,2 \text{ nm}^2$  disponible par ligand phosphine (beaucoup plus faible que la surface déterminée théoriquement). Dans ce cas les chaînes sont étendues et resserrées (cf. représentation schématique **Figure 155**).

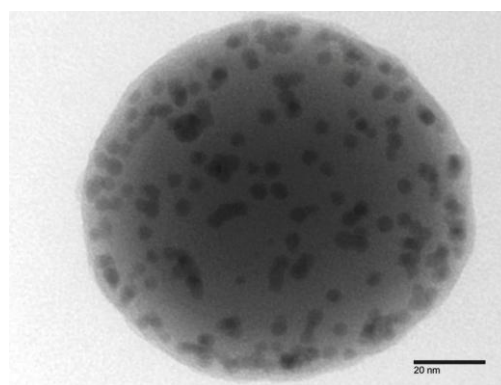
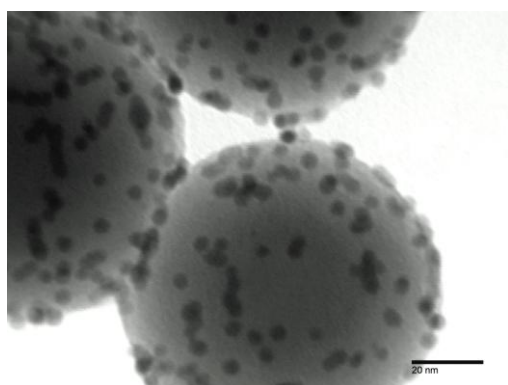
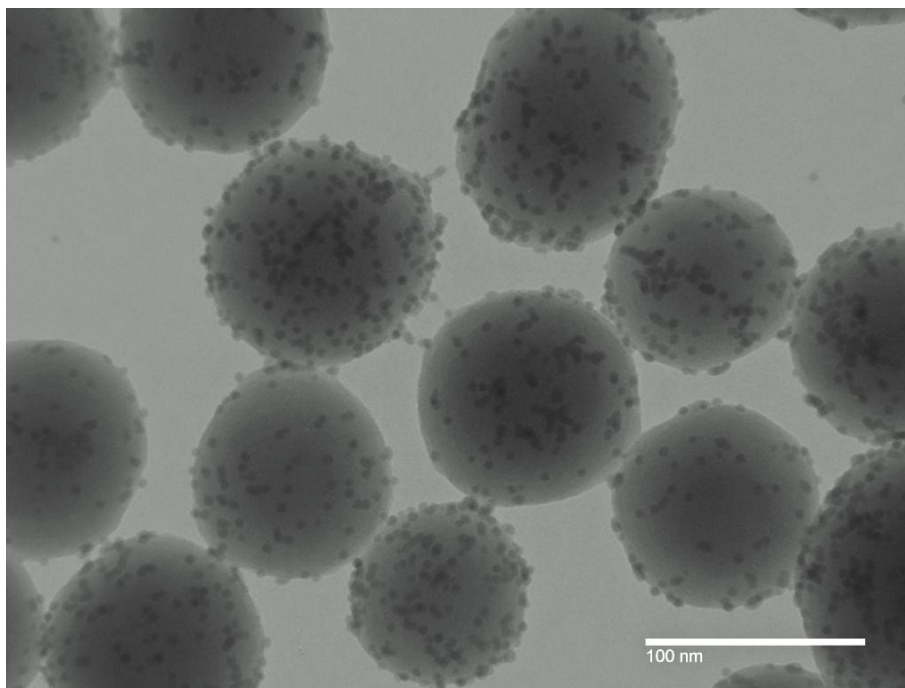


**Figure 155** – Ligand trioctylphosphine lié à la particule en palladium ( $0,2 \text{ nm}^2/\text{ligand}$ )

### 1.3. Fixation du catalyseur Pd-TOP à la surface du support de silice

Les particules Pd-TOP sont ajoutées à une dispersion de  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  dans du chloroforme. Après quelques heures sous agitation à température ambiante, les particules se greffent sur leur support par le biais de la fonction amine qui vient s'attacher en surface du palladium

en procédant à un échange ligand TOP/amine. Le greffage est relativement uniforme sur les différentes particules de silice (**Figure 156**) La densité de greffage en surface est variable et la densité moyenne est d'environ 0,01 nanoparticule/nm<sup>2</sup>. Une analyse élémentaire a permis de déterminer le pourcentage massique en palladium à 6,9 %.



**Figure 156** – Nanoparticules Pd-TOP sur des particules de silice (TEM) (échelle bas : 20 nm).

## 2. Dispersion du système catalytique par des chaînes polymères et transfert de phase

Cette partie étudie la dispersion de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP par des chaînes polymères terminées aldéhyde pouvant se lier à la surface des particules par la formation d'un lien imine. Le polymère choisi montrera des capacités de transfert de phase afin de pouvoir séparer le catalyseur du milieu réactionnel en fin de cycle. Plusieurs points seront traités successivement :

- étude de la stabilité de  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  dans divers solvants d'intérêt ;
- vérification que la formation d'un lien imine avec du benzaldéhyde ou le polymère améliore l'état de dispersion ;
- étude du transfert de phase du polymère seul ;
- vérification de l'activité catalytique du catalyseur sur une réaction de couplage classique et étude de l'effet de la présence du polymère sur celle-ci ;
- récupération du système catalytique complet à la fin de la réaction par transfert de phase.

Le polymère choisi pour disperser le système catalytique  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  est le poly(méthacrylate de N,N'-diméthylaminoéthyle), abrégé par la suite PDMAEMA (**Figure 157**). Ce polymère, synthétisé au laboratoire, est terminé par une fonction benzaldéhyde. Il a une masse molaire voisine de 12 000 g/mol et un IP de 1.26 (résultats obtenus par GPC avec calibration PMMA).

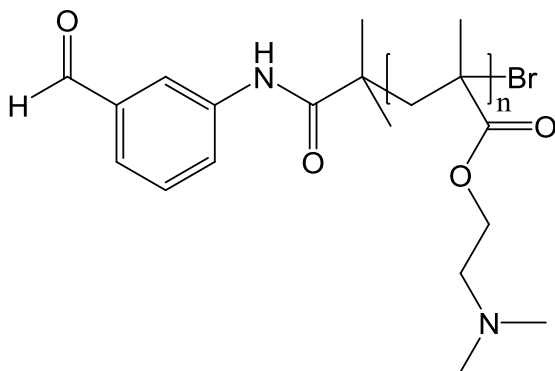


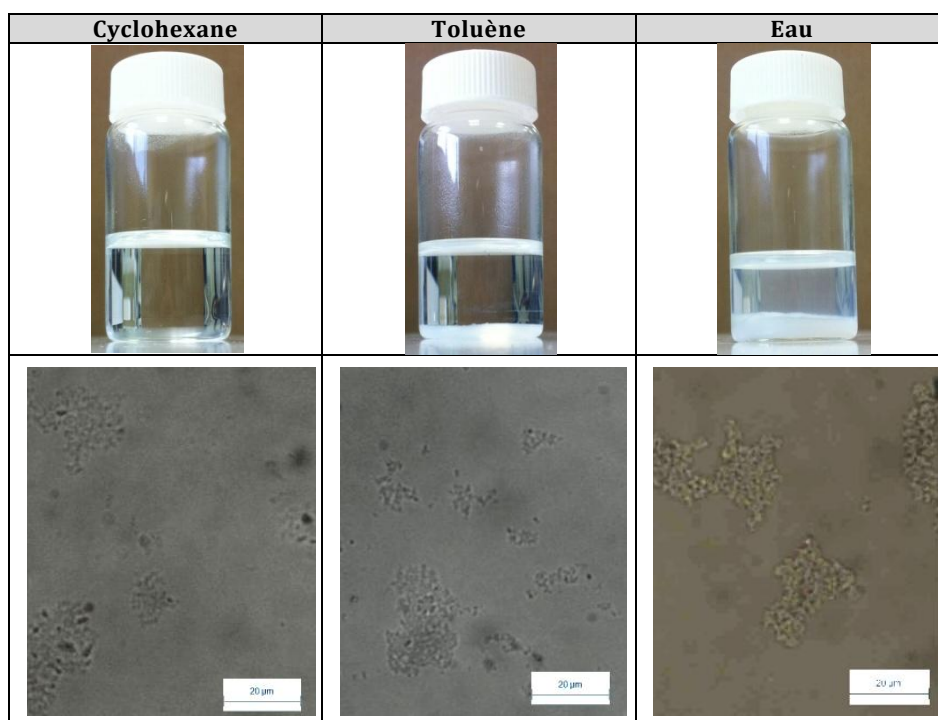
Figure 157 - Formule du PDMAEMA

## 2.1. Etat de dispersion de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ dans divers solvants

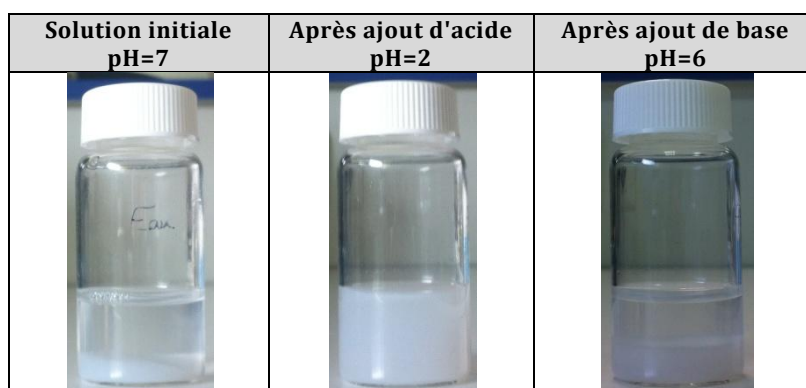
### 2.1.1. Dispersion des particules de silice fonctionnalisées amine

La silice fonctionnalisée amine n'est pas stable dans le cyclohexane, le toluène et l'eau à pH 7. En effet, des particules dispersées par ultrasons précipitent au bout de quelques minutes (voir photos **Tableau 20**).

$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  n'est pas stable à pH 7 car elle n'est pas chargée. Une expérience de variation de pH dans l'eau valide cette hypothèse (**Tableau 21**) : par ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 35 wt.% (pH 2), les particules se chargent positivement (ammoniums) en surface et se dispersent très bien dans l'eau. La solution reste stable au moins 24 heures. Ensuite, l'ajout de quelques gouttes d'une solution de soude à 10 wt.% à cette même solution (pH 6) déclenche la précipitation des particules.



**Tableau 20** – Tests de dispersion de  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  dans divers solvants (images de microscopie électronique : x50, échelle 20  $\mu\text{m}$ )



**Tableau 21** – Etat de la dispersion de particules de silice fonctionnalisées amine dans de l'eau en fonction du pH

### 2.1.2. Expériences de re-dispersion avec du benzaldéhyde

Avant de disperser les particules fonctionnalisées amine à l'aide du PDMAEMA, il est souhaitable de montrer que les groupements amine primaire à la surface de la silice sont réactifs en présence d'un aldéhyde. Pour cela, du benzaldéhyde (7 molécules par  $\text{nm}^2$  de surface de silice, soit environ 3 équivalents par rapport au greffage en amine) a été ajouté à une dispersion de silice fonctionnalisée amine dans du toluène (0,5 wt%, ultrasons 15 minutes à 200 W). La solution est laissée sous agitation pendant 2 heures. La dispersion obtenue n'est pas stable. De même qu'en l'absence de benzaldéhyde, les particules de silice précipitent. La vitesse de précipitation est cependant plus lente en présence du benzaldéhyde (5 minutes contre 1 minute pour la silice seule). La **Figure 158** montre l'aspect de la dispersion une minute après arrêt de l'agitation.

Le même test a été effectué en large excès de benzaldéhyde (1000 équivalents pour 1 nm<sup>2</sup> de silice) mais le résultat visuel est identique. L'observation au microscope (x50) n'a pas révélé de différence notable de l'aspect des agrégats des solutions avec ou sans benzaldéhyde. Il est probable que, même si le benzaldéhyde est fixé à la surface de la silice par la formation d'un lien imine, la répulsion stérique qu'il génère ne soit pas suffisante pour permettre une dispersion stable.



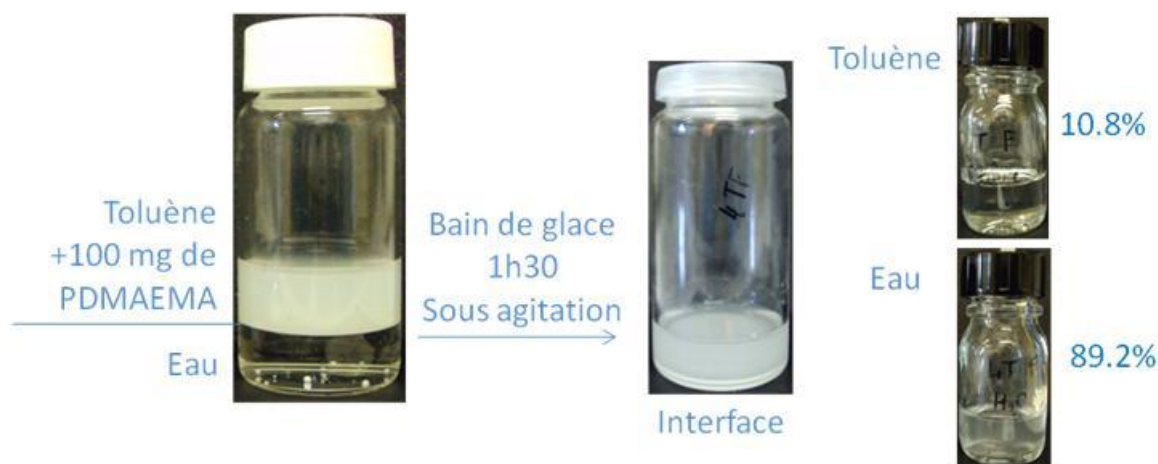
**Figure 158** – Dispersions de silice fonctionnalisée amine en absence (gauche) et en présence (droite) de benzaldéhyde, photo prise 1min après arrêt de l'agitation

## 2.2. Dispersion du système catalytique par du PDMAEMA et transfert de phase

Le PDMAEMA est à la fois thermosensible et sensible au pH. Il est soluble dans des solvants organiques comme le toluène ou l'acétate d'éthyle et dans des solutions aqueuses de pH suffisamment acide pour permettre la protonation au moins partielle des groupements amine répartis le long de sa chaîne. Ces propriétés permettent au polymère de réaliser un transfert de phase d'une phase organique à une phase aqueuse tamponnée (pH ≤ 8) par agitation à l'ambiante. En phase organique, le polymère est sous forme déprotonée. Au contact de la phase aqueuse tamponnée, les groupements amine se protonent et le polymère, en mauvais solvant dans la phase organique, passe en phase aqueuse.

### 2.2.1. Etude du transfert de phase toluène/eau du PDMAEMA

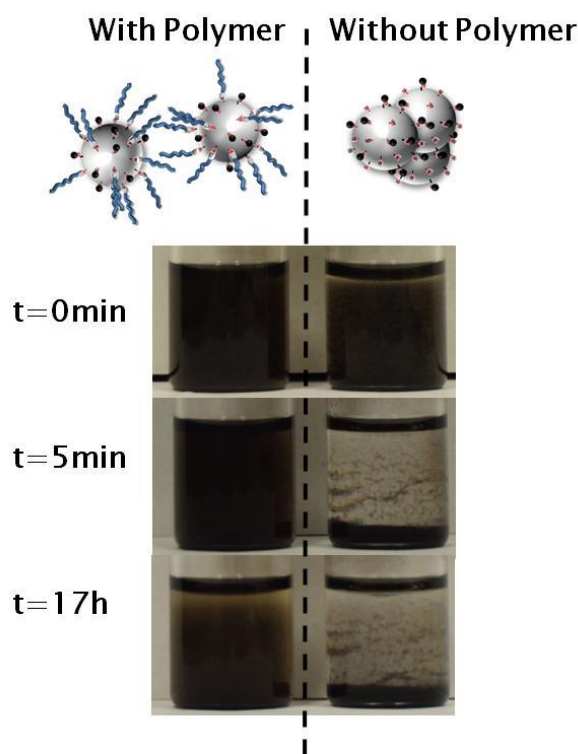
Les coefficients de partage du PDMAEMA ont été déterminés pour le système toluène/tampon phosphate à pH 8. Les résultats sont présentés sur la **Figure 159**. Les pourcentages en polymère sont obtenus à partir de mesures de masse et d'analyses RMN dans les phases organiques et aqueuses récupérées, et ne tiennent pas compte d'un éventuel gradient de concentration à l'interface, une émulsion polymère-solvant étant visible à l'interface après agitation. D'après ces résultats, pour le système toluène/tampon phosphate, 90 wt% du polymère effectue le transfert de phase souhaité.



**Figure 159** – Détermination du coefficient de partage de PDMAEMA pour le système toluène / tampon phosphate pH 8

### 2.2.2. Stabilisation de la dispersion de $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$ par ajout de PDMAEMA

Le pouvoir dispersant du polymère sur les particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  dans le toluène a ensuite été étudié. La **Figure 160** présente l'évolution dans le temps d'une dispersion de particules à 0.25 wt% en présence de 0.5 wt% de polymère dans le toluène. Cette dernière (à gauche de la figure) est comparée à une dispersion de 0.25 wt% particules sans polymère (droite).



**Figure 160** – Test de stabilité d'une dispersion de particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  par du PDMAEMA dans du toluène

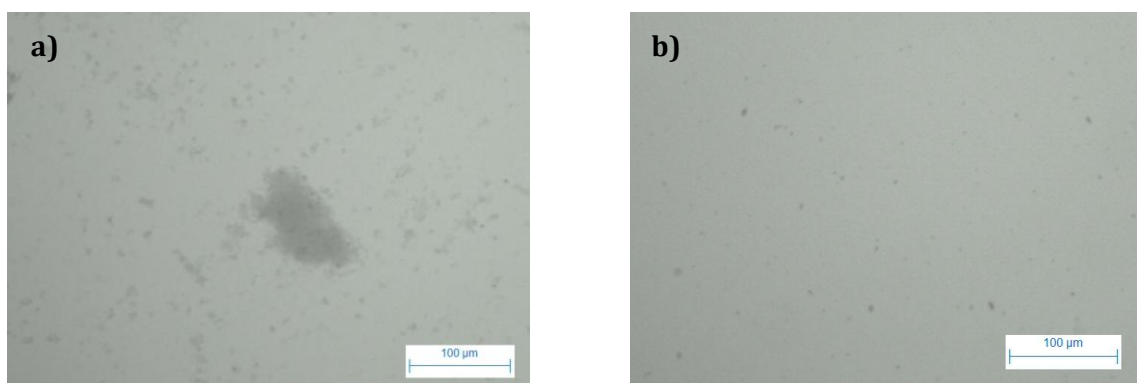
En l'absence de polymère, les particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  sont instables dans le toluène et sédimentent en moins de 5 minutes. L'ajout de 0.5 wt% de PDMAEMA permet d'améliorer efficacement la stabilité de la dispersion.

Ce résultat est confirmé par microscopie (**Figure 161**). En l'absence de polymère, les particules s'agrègent rapidement en amas d'une centaine de microns. Avec polymère, la dispersion est homogène et les agrégats éventuellement présents sont inférieurs au micron.

La stabilité de la dispersion est acceptable sur des temps allant jusqu'à deux heures. Au-delà, en l'absence d'agitation, un précipité apparaît. Cette stabilité à court terme étant suffisante pour les applications futures, nous n'avons pas tenté de l'améliorer.



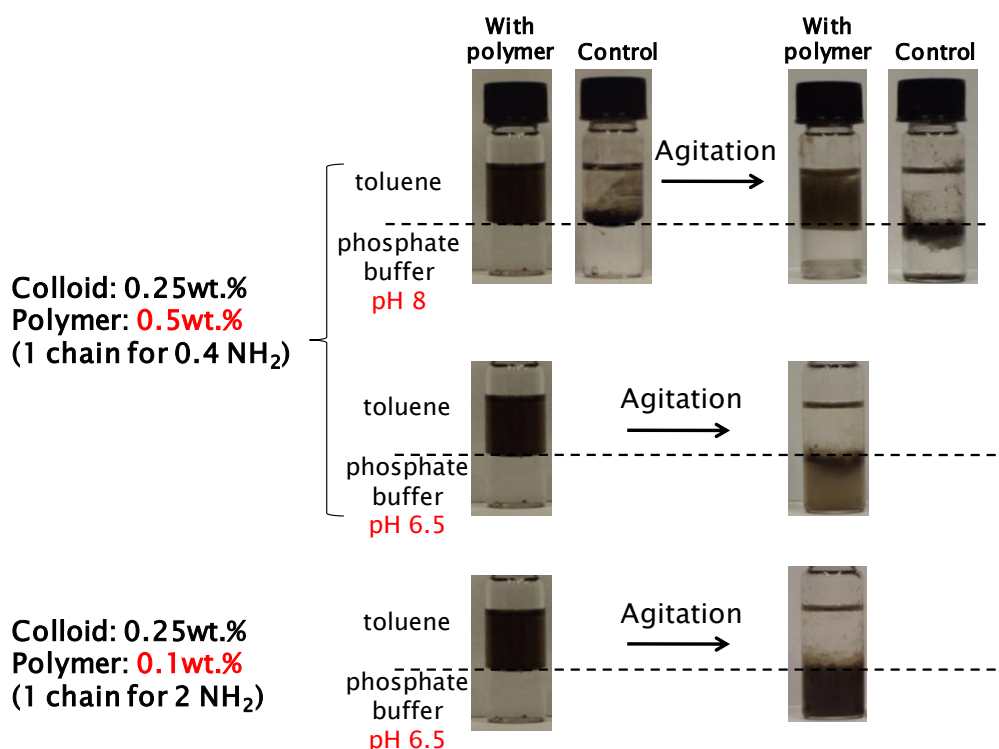
La précipitation, retardée mais non complètement empêchée, pourrait être due à une faible densité de greffage en surface ou à la taille des particules (100 nm). La présence de chaînes libres en solution pourrait conduire à des phénomènes de déplétion indésirables.



**Figure 161** – Photos au microscope optique (x10) de l'état de la dispersion de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP **a)** en absence de polymère et **b)** en présence de PDMAEMA.

### 2.2.3. Transfert de phase du nanocatalyseur

À la suite de l'étude de la dispersion dans le toluène, nous nous sommes intéressés au transfert de phase à température ambiante du système SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP + Polymère entre le toluène et une phase aqueuse. L'effet du pH de la phase aqueuse et de la concentration en polymère ont été étudiés, et les résultats sont reproduits sur la **Figure 162**. Une dispersion de contrôle, réalisée sans polymère, permet d'observer le comportement des particules seules. Les dispersions contiennent toutes 0.25 wt% de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP.



**Figure 162** – Effet du pH du tampon phosphate et de la concentration en polymère sur la qualité du transfert de phase toluène → phase aqueuse

L'effet du pH a été étudié sur une dispersion à 0.25 wt% en particules et 0.5 wt% en polymère. A ces concentrations massiques, il existe un excès de polymère de 2.5 chaînes par groupe  $\text{NH}_2$  présent en surface (environ  $2 \text{ NH}_2/\text{nm}^2$  de silice). A pH 8, le transfert de phase n'a pas lieu. Les particules et le polymère forment une très forte émulsion intermédiaire entre les phases organiques et aqueuses, qui restent toutes deux transparentes et incolores. A pH 6.5 en revanche, une partie des particules passe en phase aqueuse et la phase organique devient incolore. On note néanmoins la persistance d'une émulsion à l'interface.

Cette émulsion pouvant être due à la présence d'un excès de chaînes polymères libres en solution, l'expérience a été reproduite sur une dispersion de 0.25 wt% en particules et seulement 0.1 wt% en polymère (soit environ une chaîne pour 2 groupes  $\text{NH}_2$  de surface). Cette fois, l'interface semble plus nette et les particules bien dispersées dans la phase aqueuse après le transfert. A ce pH, les chaînes sont donc protonées ce qui permet leur transfert vers la phase aqueuse, mais toujours liées aux particules, comme le montre la dispersion. Le lien imine est donc intact.

Les meilleures conditions semblent donc être ici un **pH de 6.5** et un **défaut de polymère** (1 chaîne pour 2 groupes amines). Ces résultats sont qualitatifs, aucune mesure quantitative de la quantité restante de polymère et de particules dans la phase organique après transfert n'a été réalisée.

#### 2.2.4. Tentative de récupération du nanocatalyseur par rupture des liens imine

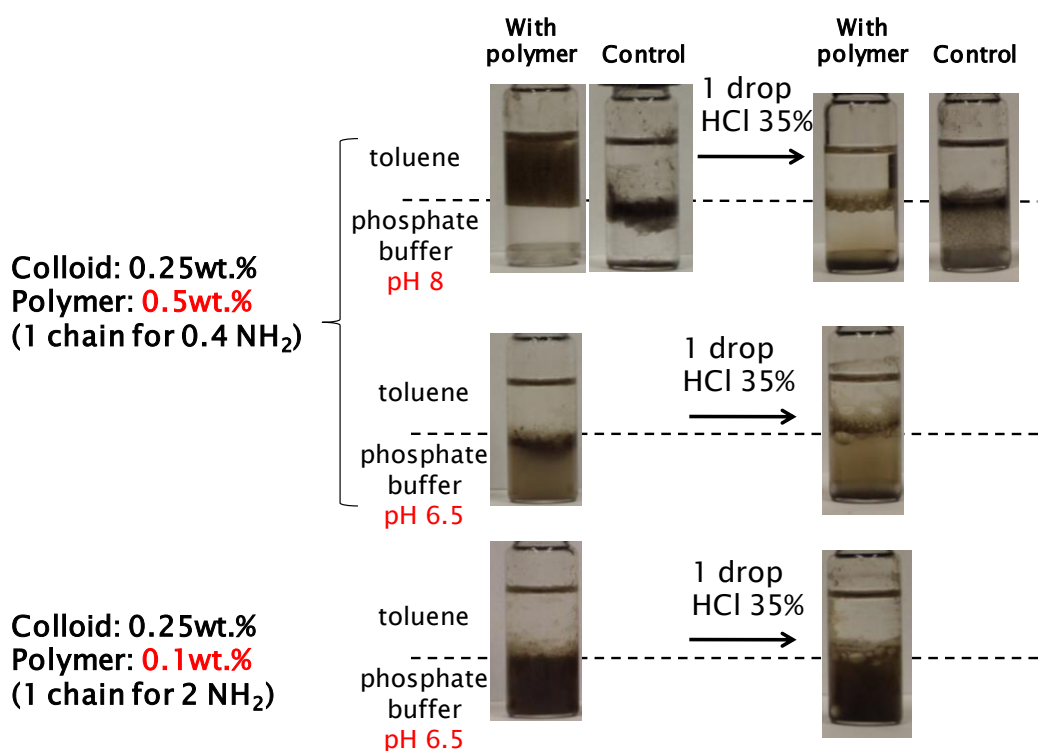
A la suite du transfert de phase, nous avons voulu récupérer les particules par ajout d'acide pour rompre le lien imine entre le support de silice et le PDMAEMA. Dans chacun des échantillons présentés en **Figure 162**, une goutte d'HCl concentré à 35% a été ajoutée et les solutions agitées pendant une heure. Les résultats sont présentés sur la **Figure 163**.

Sur l'échantillon *Control*, on constate que l'ajout d'acide a un effet sur les particules seules. En effet, une partie des particules est passée en phase aqueuse et n'est plus bloquée à l'interface. Les groupes amine libres en surface ont été protonés. Les particules, alors chargées, sont en bon solvant en phase aqueuse et quittent l'interface (comportement similaire à celui obtenu avec  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ , **Tableau 21**).

Avant l'ajout d'acide, à pH 8, le polymère est sous sa forme neutralisée et les particules sont stables dans le toluène. A pH 6.5, le polymère est protoné et l'ensemble polymère+particule est donc passé en phase aqueuse.

En présence du polymère PDMAEMA, l'acide peut à la fois protoner les amines tertiaires pendantes de la chaîne, protoner les amines primaires libres à la surface de la silice et rompre le lien imine (théoriquement) formé entre la chaîne polymère terminée aldéhyde et la surface fonctionnalisée amine des particules. Le pKa des amines tertiaires (vers 9,8) étant plus bas que le pKa des amines primaires (10,7), la chaîne polymère devrait se protoner avant que la surface de la silice ne se charge.





**Figure 163** – Tentative de récupération des particules par rupture du lien imine par ajout d'une goutte d'HCl à 35%

L'ajout d'acide provoque à pH 8 la précipitation des particules dans la phase aqueuse. Il est vraisemblable que les chaînes soient non seulement protonées mais également détachées de la surface des particules. Cependant, la quantité d'acide ajoutée ne semble pas suffisante pour charger la surface des particules. A pH 6.5 (dispersion à 0.1 wt% en polymère), la chaîne étant déjà protonée au moins partiellement, l'ajout d'acide doit achever de protoner la chaîne mais aussi rompre le lien imine. On note cependant que, comme en absence de PDMAEMA (*Control*), une partie des particules est dispersée en phase aqueuse, ce qui suggère qu'elles se sont chargées en surface.

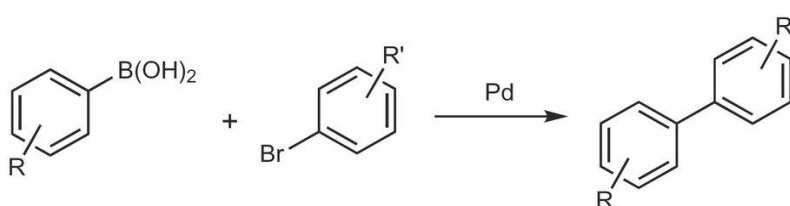
En défaut de polymère (dispersions à 0.1 wt%) et toujours à pH 6.5, la coloration de la phase aqueuse est très dense ce qui indique une meilleure dispersion de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP. En effet, dans ce cas, il reste peu d'amines tertiaires du polymère à protoner. Ce sont les amines primaires de surface qui se chargent massivement.

L'origine de la présence des particules dispersées en phase aqueuse obtenue après ajout d'HCl ne peut être clairement identifiée. En effet, la protonation des amines primaires portées par les particules ou des amines tertiaires du polymère accrochées à celles-ci conduirait au même résultat. Il est donc nécessaire de compléter ces expériences par une analyse systématique du précipité et du surnageant pour déterminer si les chaînes ont bien été détachées de la surface des particules. On peut cependant conclure que pour recycler le catalyseur, c'est-à-dire supprimer la stabilisation stérique et faire précipiter les particules nues, la quantité d'acide doit être contrôlée soigneusement de sorte que les liens imine soient rompus sans pour autant que les amines primaires des particules ne soient protonées.

### 3. Etude de l'activité catalytique et de la recyclabilité sur une réaction de couplage de Suzuki classique

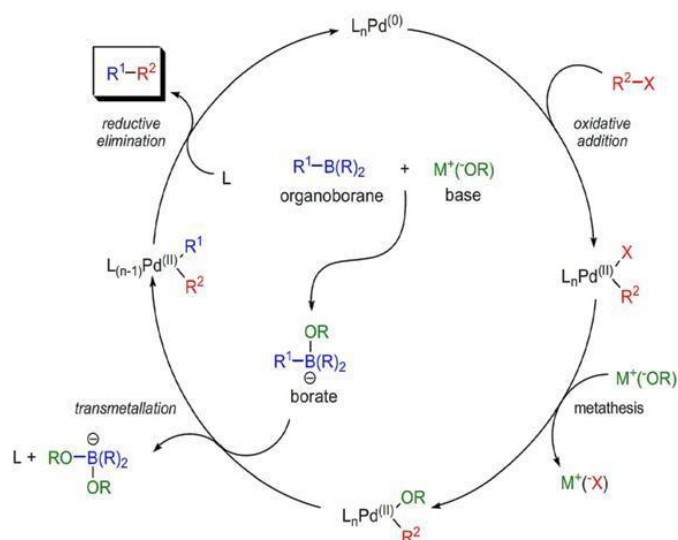
#### 3.1. Généralités sur la réaction de couplage de Suzuki

La réaction de catalyse choisie pour illustrer le pouvoir catalytique des particules de palladium synthétisées est le couplage de Suzuki-Miyaura. Il s'agit de la condensation d'un acide boronique avec un dérivé halogéné (brome ou iode) catalysée par un complexe de palladium (**Schéma 4**). Cette réaction est très utilisée pour tester l'efficacité d'un catalyseur au palladium. En effet, elle est bien connue et permet d'obtenir de très bons rendements.<sup>43,247,254,268,271</sup>



**Schéma 4** – Réaction de couplage de Suzuki-Miyaura

La transmétallation entre le palladium et le borate, et dont le mécanisme est présenté en **Figure 164**, nécessite la présence d'une base. Les plus couramment employées sont  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOEt}$ ... Le rôle de cette base n'est pour le moment pas connu de manière certaine.

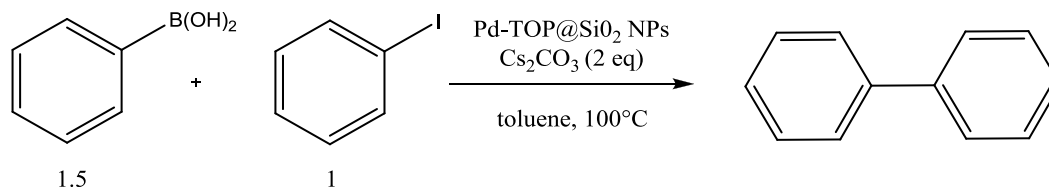


**Figure 164** – Mécanisme de la réaction de Suzuki

Dans sa publication de 1981,<sup>272</sup> Suzuki réalise le couplage de l'acide phénylboronique avec divers halogènes aromatiques. Les réactions sont conduites dans un mélange benzène/eau/éthanol (20/10/5 en volume) en présence de différentes bases. L'eau sert à solubiliser la base et limite la quantité d'acide phénylboronique présente sous forme de

trimère. Afin de n'utiliser qu'un solvant organique pour ne pas compliquer le transfert de phase, la réaction a été réalisée dans le toluène seul.

Dans la littérature,<sup>43,247,254,268,271</sup> l'acide boronique est en excès par rapport à l'halogène aromatique (au moins 10%) de même que la base. Les conditions suivantes ont été utilisées, la base pouvant être  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$  :



### 3.2. Suivi de la réaction

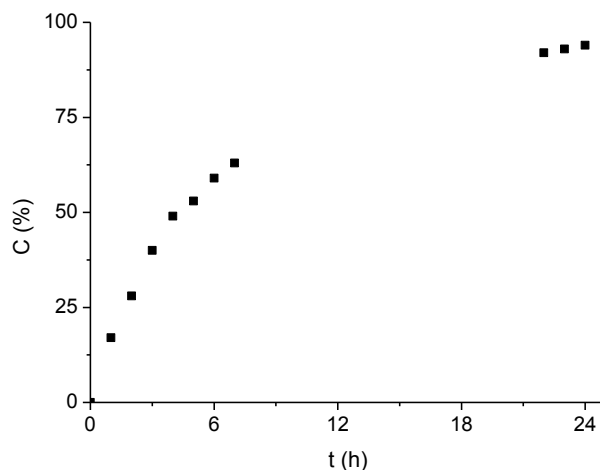
L'avancée de la réaction est suivie par GC-MS (Chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de masse). Le chromatogramme indique le nombre d'espèces présentes, le temps de rétention étant propre à chaque molécule, et le spectromètre de masse permet de les identifier. Les temps de rétention et les spectres de masse des réactifs et du produit attendu ont été identifiés par analyse de composés commerciaux. Des courbes de calibration ont été réalisées sur l'iodobenzène et le biphényle. Pour une concentration donnée en mol/L,  $A_{\text{biphenyl}}=1,9A_{\text{iodobenzene}}$ .

A un temps  $t$ , un prélèvement est réalisé dans le mélange réactionnel. Les conversions sont estimées en comparant les aires des pics correspondant à l'iodobenzène restant (temps de rétention 1,9 minutes) et au biphényle formé (3,9 minutes). Le pic correspondant à l'acide phénylboronique n'est pas systématiquement observable du fait de la mauvaise solubilité de cette molécule dans le milieu réactionnel.

### 3.3. Etude du pouvoir catalytique de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP

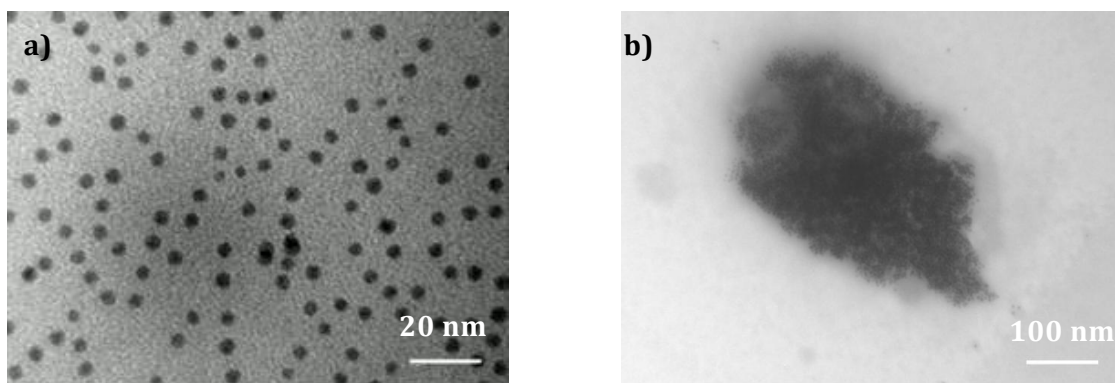
#### 3.3.1. Pd-TOP non supporté

Avant d'étudier le système supporté SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP, l'activité catalytique des nanoparticules de palladium dans les conditions expérimentales choisies a été étudiée. La réaction de couplage a été menée à 100°C dans une solution à 0.08 wt.% de particules de Pd-TOP dans du toluène. La réaction de couplage est rapide dans un premier temps (50 % après 5h) puis ralentit jusqu'à atteindre une conversion de 90 % en 20h (**Figure 165**).



**Figure 165** – Evolution de la conversion en biphenyle en présence du catalyseur Pd-TOP

Dès la première heure de chauffage, les particules de Pd-TOP, initialement de 4.5 nm de diamètre en moyenne (**Figure 166a**) ne sont plus stables dans le toluène et s'agrègent rapidement à l'arrêt de l'agitation. Une analyse TEM des particules récupérées en fin de réaction montre qu'elles forment des amas de plusieurs centaines de nm (**Figure 166b**). Ce résultat est similaire aux observations faites par Narayanan et El-Sayed.<sup>268</sup>



**Figure 166** – Particules de Pd-TOP : **a)** avant réaction, **b)** après réaction

Afin de déterminer la cause de cette agrégation, les particules ont été dispersées dans du toluène en présence d'une même quantité de base et laissées sous agitation. Sous un chauffage à 100°C, l'agrégation est totale et visible en moins d'une heure (**Figure 167**). A température ambiante, une partie seulement des particules s'agrègent en deux heures (**Figure 168**). Ainsi, la présence de carbonate de césium déstabilise les particules Pd-TOP, stables dans le toluène plusieurs mois en absence de base.

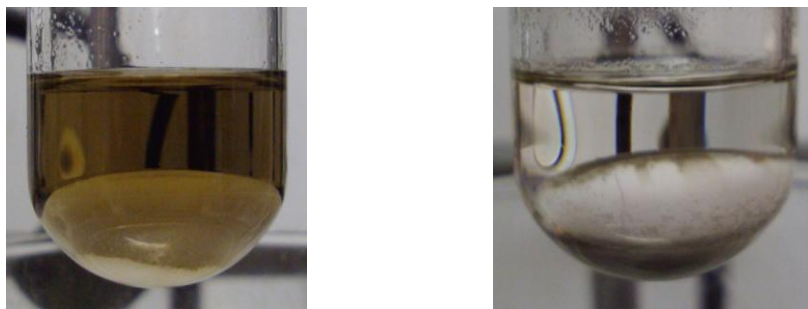


Figure 167 - Particules de palladium avant et après 1h d'agitation à 100°C

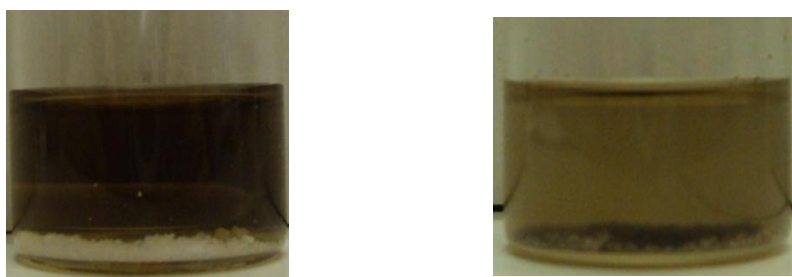


Figure 168 - Particules de palladium avant et après 2h d'agitation à température ambiante

### 3.3.2. Activité catalytique de $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$

Pour pouvoir comparer avec les résultats de l'expérience précédente, nous avons décidé de travailler à quantité constante de particules de palladium (~0.1 wt.%). Toutes les réactions ont été menées dans le toluène à 100°C sous atmosphère inerte. Le suivi des conversions pour les différents types de catalyseur a été réalisé par GC-MS et est présenté en **Figure 169**.

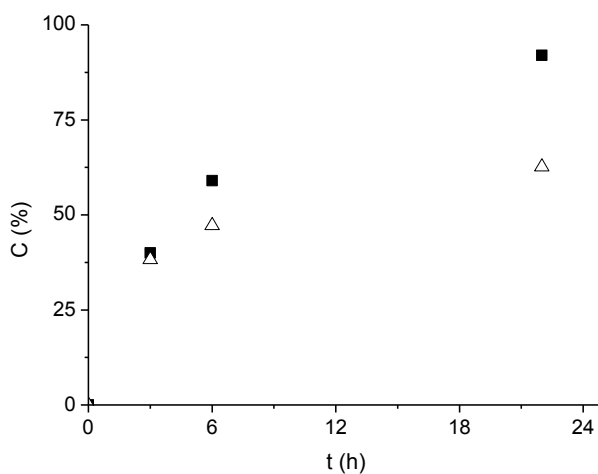


Figure 169 - Conversion en biphenyle au cours de la réaction de couplage entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique catalysée par Pd-TOP (carrés pleins) et  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  (triangles vides) dans du toluène à 100°C en présence de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . La concentration en palladium est 0,1 wt%.

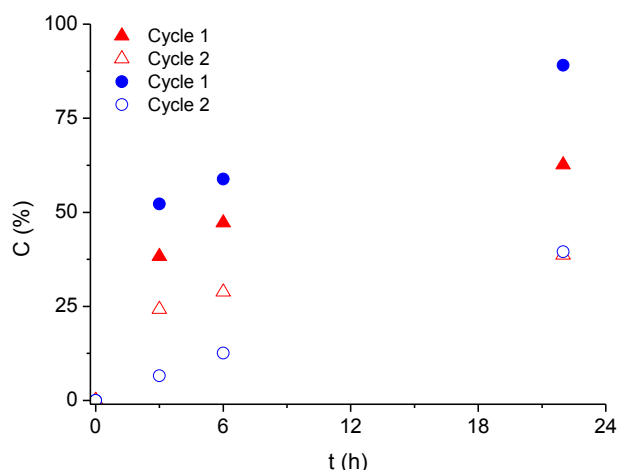
Les particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  possèdent une activité catalytique. Cependant, la conversion finale obtenue à la fin du premier cycle (60 %) est plus faible que dans le cas des particules Pd-TOP libres dans le même solvant (90 %). En effet, lorsque les particules métalliques sont fixées sur un support, leur surface catalytique libre est plus faible.

### 3.3.3. Activité catalytique de $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$ +polymère

L'activité catalytique de  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  a ensuite été comparée à celle du même catalyseur dispersé par du PDMAEMA (0,5 wt.% de particules et 0,2 wt.% de polymère), lié par un lien imine avec la surface des particules. Deux cycles successifs ont été réalisés afin d'étudier la recyclabilité du catalyseur en absence et en présence de polymère. A la fin du premier cycle, le milieu réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante, le surnageant éliminé et le résidu solide lavé à l'acétone puis séché avant de procéder au cycle de catalyse suivant.

Après 6 heures de réaction, les particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  non stabilisées et les particules  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  stabilisées par du PDMAEMA permettent d'atteindre des conversions de 47 % et 59 % respectivement. Sur ce premier cycle de catalyse, la présence de polymère améliore l'état de dispersion du système  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  et conduit à un meilleur effet catalytique (90% en 24h), proche de celui des nanoparticules de palladium non supportées, Pd-TOP.

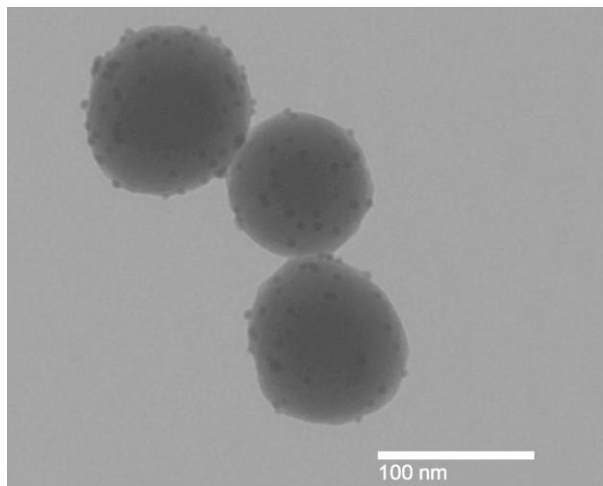
Au cours du second cycle catalytique, l'activité de  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  diminue fortement même en présence de PDMAEMA, et la conversion finale atteint péniblement 40 % dans les deux cas. On notera que nous n'avons pas ajouté de polymère entre le cycle 1 et le cycle 2, et que l'état de dispersion au début du second cycle était beaucoup moins bon qu'au premier cycle. Le lavage à l'acétone peut avoir décroché en partie les chaînes polymères, ce qui sera montré par la suite.



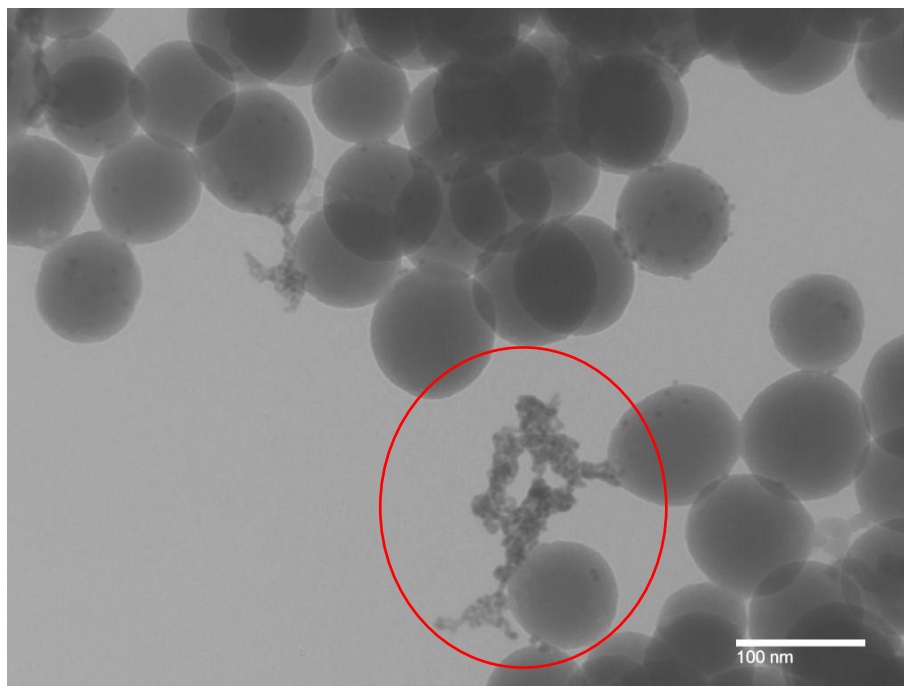
**Figure 170** – Conversion en biphényle au cours de la réaction de couplage entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique catalysée par  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  (triangles rouges) et  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  / PDMAEMA (ronds bleus) dans du toluène à 100°C en présence de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . La concentration en Pd est 0,1 wt%.

Des analyses TEM ont été réalisées pour juger de l'état des catalyseurs à la fin du second cycle de catalyse. En absence de polymère, les particules de palladium présentes en surface

de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP se décrochent de la silice au cours de la réaction (**Figure 171** avant réaction et **Figure 172** après réaction). Les conditions opératoires du couplage de Suzuki sont en effet très dures : une forte concentration en base, couplée à un chauffage à reflux sur une longue période de temps. Ces conditions sont défavorables aux particules de palladium qui se décrochent de la silice puis s'agrègent.



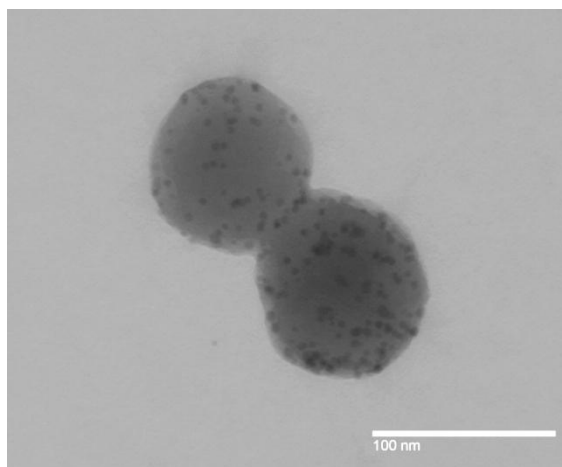
**Figure 171** – Image TEM de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP avant catalyse



**Figure 172** – Image TEM de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP après 60h de catalyse. En rouge est entouré un agrégat de particules de palladium.

En revanche, en présence de polymère, l'état de surface des particules SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP ne semble pas ou peu altéré après les deux cycles de catalyse (**Figure 173**). Les nanoparticules de palladium sont bien réparties à la surface et très peu d'agrégats de particules de palladium détachées de la surface ont été retrouvés sur la grille de TEM. Ceci est très

prometteur car l'activité catalytique et la recyclabilité du catalyseur dépendent avant tout de la stabilité du système au cours de la réaction.



**Figure 173** – Image TEM de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP/PDMAEMA après 60h de réaction (dispersion à 0.25 wt.% en particules et 0.1 wt.% en polymère)

Une nouvelle série de réactions de catalyse pour vérifier l'effet du PDMAEMA sur la conversion en biphenyle a été réalisée. Les conditions opératoires sont identiques à l'exception de la base qui a été remplacée par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Le **Tableau 22** rassemble les conversions obtenues après 16h de réaction catalysée par SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP sans et avec PDMAEMA. Entre chaque cycle, la phase liquide est éliminée et le résidu solide lavé à l'acétone puis séché. La dernière colonne précise si du polymère PDMAEMA a été rajouté avant de procéder à la réaction de couplage.

Au cours du premier cycle, le catalyseur en présence de polymère est deux fois plus efficace (39 % contre 21 % sans polymère). Au second cycle, après lavage et sans ajouter de polymère entre les deux cycles, la conversion chute à 26 %. Mais si on ajoute du polymère au début du cycle 3, le taux de conversion remonte à 38.5 %. Pour confirmer ce résultat, un 4<sup>ème</sup> cycle sans ajout de polymère suivi d'un 5<sup>ème</sup> cycle avec ajout de polymère ont été réalisés et les conversions sont très similaires à celles obtenues pour les cycles 2 et 3 respectivement. En parallèle, on observe une chute de la conversion de 21 à 11 % pour le mélange témoin, due à la détérioration du catalyseur. Le taux de conversion que nous obtenons est faible comparé à la littérature, avec un maximum à 40% de conversion. La base utilisée K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en est probablement la cause.<sup>273</sup>

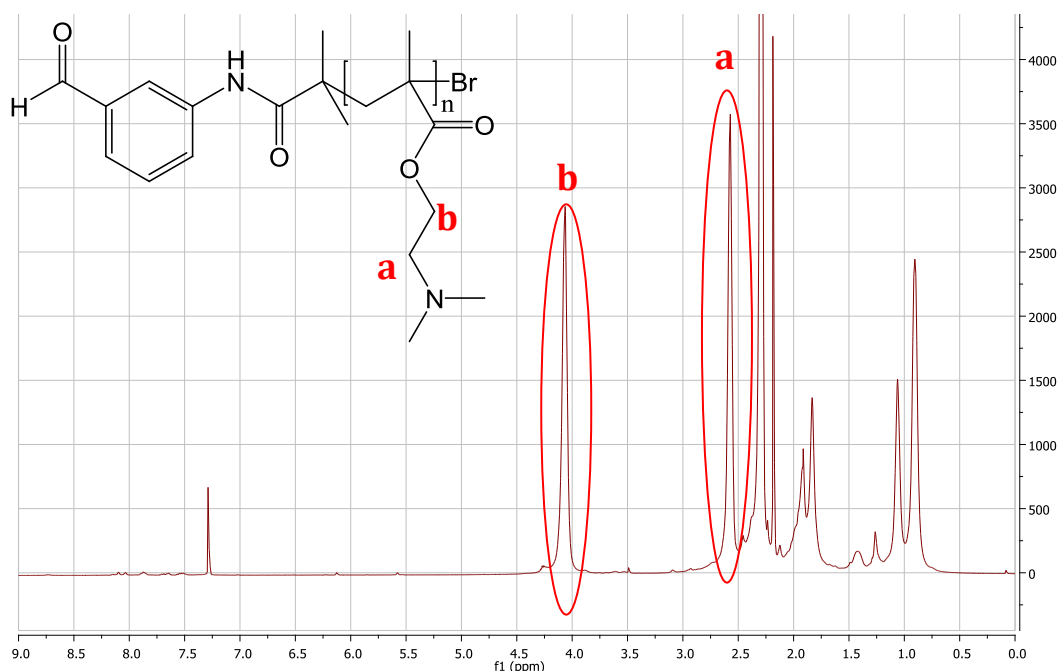
Cycle	C(%) sans polymère	C(%) avec PDMAEMA	
1	21	39	ajout 12 mg AR
2	17	26	-
3	15	38.5	ajout 10 mg AR
4	11.5	20.3	-
5	11	40	ajout 10 mg AR

**Tableau 22** – Conversions obtenues après 16h de réaction entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique catalysée par SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP avec et sans PDMAEMA dans du toluène à 100°C en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La concentration en palladium est 0,1 wt%.

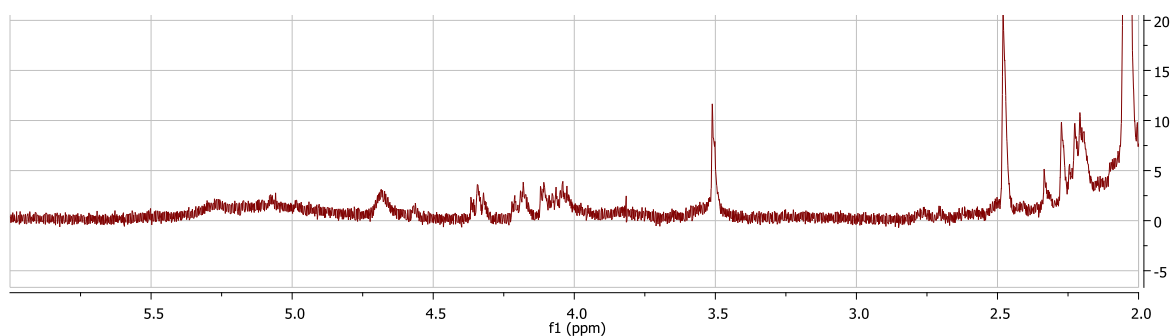


A la fin de chaque cycle, l'extrait sec du surnageant et des fractions de lavage ont été rassemblés et analysés par RMN  $^1\text{H}$ . Le PDMAEMA présente deux signaux caractéristiques localisés à 4,1 ppm et 2,6 ppm correspondant aux protons des  $\text{CH}_2$  du groupe pendent aminoéthyle (**Figure 174**). Le spectre d'un extrait sec d'un cycle du mélange témoin (sans PDMAEMA) est donné en **Figure 175** et comparé aux spectres des mélanges contenant du PDMAEMA (**Figure 176**). On note que le PDMAEMA est présent dans les fractions de lavage des mélanges où du PDMAEMA a été ajouté avant catalyse (cycles 1 et 3), alors qu'il n'est pas présent dans les fractions de lavage des mélanges où il n'y a pas eu d'ajout préalable à la catalyse (cycle 2).

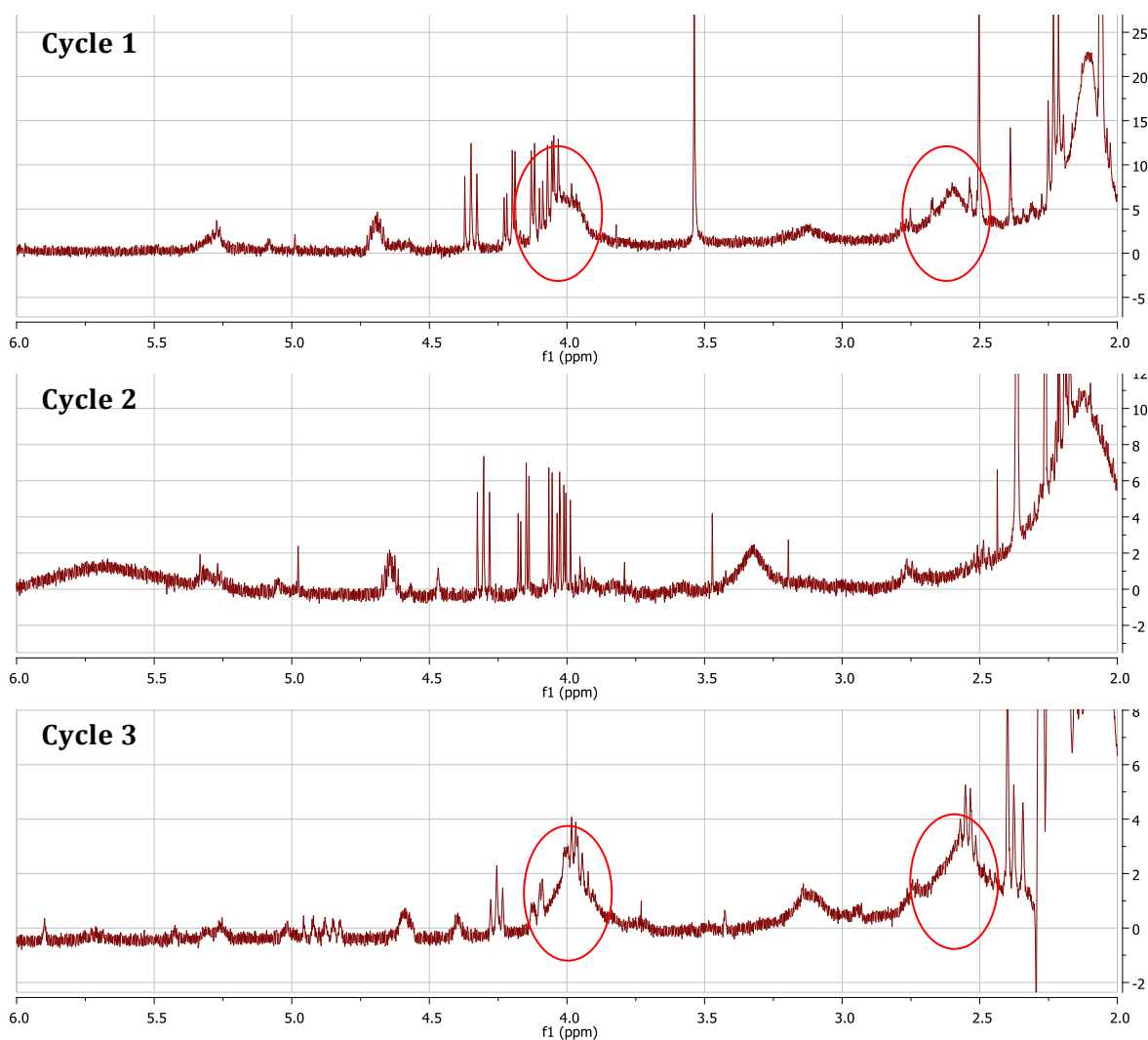
On pourrait faire l'hypothèse que le lavage à l'acétone déplace les chaînes polymères liées par un lien imine aux particules, mais dans ce cas, on devrait observer du PDMAEMA relargué (avec son aldéhyde aromatique terminal) dans le mélange après tous les cycles. Une partie du polymère ajouté est donc en excès et est éliminée au cours des lavages. Cette fraction de polymère non liée en surface du catalyseur semble jouer un rôle important sur l'état de dispersion et par conséquent l'efficacité du catalyseur, les conversions étant plus élevées que pour les cycles sans polymère ajouté. La nécessité de travailler en excès de polymère afin d'obtenir de bonnes conversions est un désavantage car le polymère excédentaire se retrouve en impureté dans la phase liquide contenant les réactifs.



**Figure 174** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  du PDMAEMA dans la gamme 9-0 ppm.



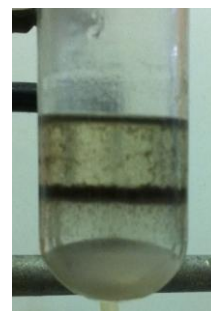
**Figure 175** – Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'extrait sec obtenu à la fin du cycle 1 du témoin sans polymère.



**Figure 176** – Spectres RMN  $^1\text{H}$  des extraits secs obtenus à la fin des cycles 1, 2 et 3 en présence de PDMAEMA.

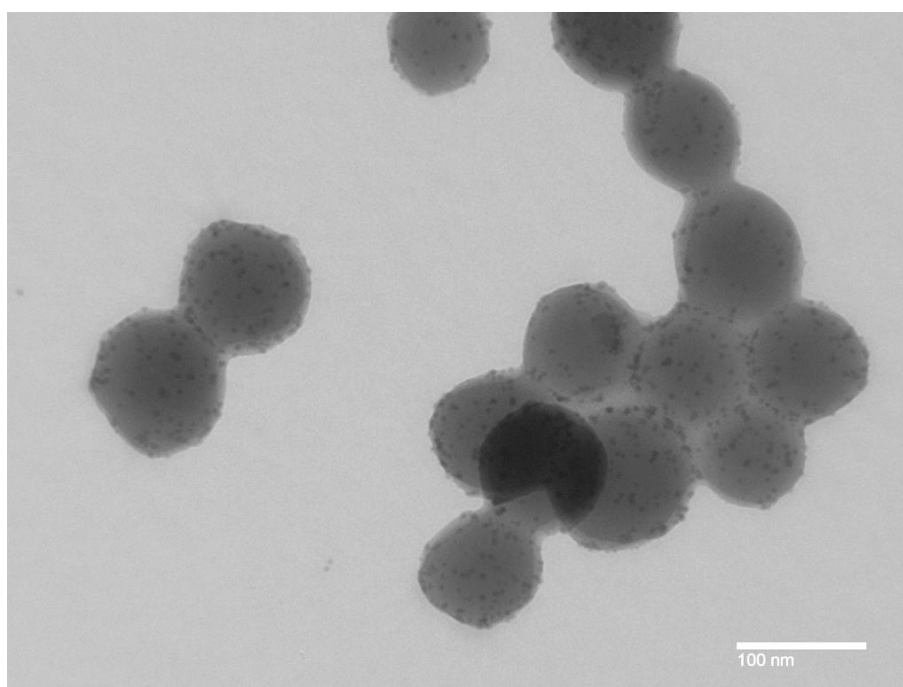
### 3.4. Tentative de récupération du système catalytique par transfert de phase

A la fin de la réaction, nous avons tenté d'effectuer comme précédemment un transfert de phase pour récupérer  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP/PDMAEMA}$  en phase aqueuse, dans les conditions optimales définies précédemment (pH 6.5 et 0.1 wt.% polymère). 10 mL de tampon phosphate à pH 6.5 sont ajoutés au milieu réactionnel. Après une heure d'agitation, toute la base est dissoute en phase aqueuse mais le système  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP/PDMAEMA}$  reste bloqué à l'interface (**Figure 177**). La quantité de base présente ayant fait varier le pH de la solution tamponnée significativement, cette première phase aqueuse a été éliminée. 10 mL de tampon phosphate à pH 6.5 sont à nouveau ajoutés. Même après plusieurs heures d'agitation, les particules sont toujours à l'interface.



**Figure 177** – Etat du mélange après ajout du tampon phosphate

Les particules ont donc été récupérées par centrifugation et traitées par une solution acide afin de rompre les liens imine entre les chaînes polymères et les particules SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP. Même après plusieurs lavages et séchage, les particules ne sont plus dispersables dans le cyclohexane, bon dispersant de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP. Sur l'image TEM des particules récupérées (**Figure 178**), on observe qu'elles sont recouvertes d'une fine couche de polymère qui les agrège en grappe. Il s'agit de toute évidence d'un résidu de PDMAEMA, ce qui expliquerait la différence de solubilité observée dans le cyclohexane. Le traitement acide n'a donc pas permis d'éliminer totalement le polymère, qui semble adsorbé à la surface des particules. En effet, le PDMAEMA possède de nombreux groupes pendants amine tertiaire. Bortolotto et al.<sup>274</sup> ont montré que ces groupes fonctionnels permettent de stabiliser des nanoparticules de palladium en s'adsorbant à leur surface sans pour autant diminuer leur activité catalytique. Ainsi adsorbé par ses fonctions amines tertiaires, le polymère peut donc stabiliser les particules de palladium au cours de la réaction de catalyse et empêche leur détachement des supports de silice et leur agrégation. On comprend alors que le traitement acide ne suffise pas à le détacher du système catalytique.



**Figure 178** – Image TEM de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP/PDMAEMA après 20h de réaction récupérées par transfert de phase, acidification et centrifugation.

## Remarques et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons souhaité mettre à profit la chimie covalente réversible à une interface particule/polymère pour contrôler leur état de dispersion en solution dans un autre domaine : la nanocatalyse.

Au cours de la réaction catalysée de couplage de Suzuki, les nanoparticules de palladium non supportées, Pd-TOP, présentent une activité catalytique vis-à-vis de la réaction de couplage entre l'iodobenzène et l'acide phénylboronique. Néanmoins, les conditions

expérimentales sont relativement dures et déstabilisent les particules de palladium qui s'agrègent au cours de la réaction, limitant ainsi leur recyclabilité.

La synthèse du système catalytique, composé de nanoparticules de palladium adsorbées à la surface d'un support de silice greffé avec des amines primaires, est bien maîtrisée et reproductible ( $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$ ). Le système  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  catalyse la réaction de couplage mais avec un taux de conversion plus faible que les particules de palladium libres pour un même pourcentage massique en palladium. De plus, après deux cycles de catalyse, les nanoparticules de palladium, initialement bien réparties à la surface de la silice, se sont détachées et agrégées.

Un polymère monofonctionnel équipé d'une fonction aldéhyde aromatique terminale, le PDMAEMA, a été ajouté au système catalytique. La fonction aldéhyde doit permettre de lier le polymère à la silice fonctionnalisée en surface par des fonctions amines par formation d'un lien imine. La formation de ce lien a été vérifiée avec le benzaldéhyde. Ajouté au milieu réactionnel, le polymère améliore l'état de dispersion du système catalytique et les taux de conversion par rapport au système seul. De plus, il stabilise les nanoparticules de palladium à la surface du support de silice et limite leur agrégation : l'efficacité catalytique du système est conservée sur plusieurs cycles.

Le PDMAEMA est capable de réaliser un transfert de phase du toluène vers l'eau par protonation de groupes amine tertiaire présents le long de sa chaîne. Nous souhaitons mettre à profit cette particularité en fin de réaction, pour récupérer dans une phase aqueuse le système catalytique initialement dispersé dans le toluène. Après transfert, le produit de la réaction serait alors dans la phase organique et le système catalytique et les sels dans la phase aqueuse. Néanmoins, nous avons pu constater que les conditions de synthèse perturbent le transfert de phase du polymère vers la phase aqueuse : les particules et le polymère restent bloqués à l'interface toluène/eau. Cette technique de récupération n'est donc pas adaptable aux conditions opératoires de la réaction de Suzuki choisie pour illustrer le concept.

Enfin, nous avons constaté que le système  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  est d'autant plus stable, et donc plus efficace, que la concentration en PDMAEMA est importante ou renouvelée. Nous avons également constaté qu'il n'est pas possible de détacher complètement le PDMAEMA par rupture du lien imine avec de l'acide. Il est apparu que le PDMAEMA peut s'adsorber sur les nanoparticules de palladium grâce aux nombreuses fonctions amine tertiaire réparties le long de sa chaîne. Le polymère est donc vraisemblablement lié à  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$  non seulement en un point par une fonction imine à la silice-support mais également par adsorption à la surface des nanoparticules de palladium. Cette double interaction expliquerait alors que les particules de palladium ne se détachent pas de leur support de silice au cours du cycle catalytique.

En conclusion, le PDMAEMA améliore l'activité catalytique de  $\text{SiO}_2\text{@Pd-TOP}$ . Néanmoins, son caractère amphiphile pose des problèmes. En effet, nous n'avons pas pu mettre à profit la liaison covalente réversible pour séparer le catalyseur du polymère car ce dernier s'adsorbe en surface des nanoparticules de palladium (sous sa forme non protonnée  $\text{NR}_3$ , et potentiellement à la silice quand il est protonné  $\text{NHR}_3^+$ ). Afin de prouver le concept établi en introduction, il faudrait changer la chimie du système, par exemple :

- en utilisant une chaîne polymère ne présentant aucune interaction avec la surface de palladium de la silice. Un choix possible serait une chaîne de polystyrène, qui présente également une UCST dans le cyclohexane ;
- en étudiant une autre réaction catalysée par le palladium ayant des conditions expérimentales moins sévères. En effet, la stabilité de la liaison imine dans de telles conditions (haute température et présence de base) est discutable.

## Partie expérimentale

### Matériel

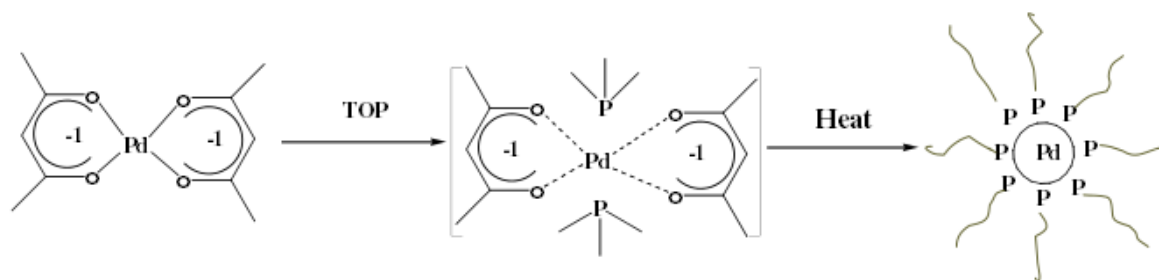
Tous les produits utilisés sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans étape de purification préalable. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS, 98%), l'éthanol absolu, le toluène, la trioctylphosphine (TOP, 97%) et l'iodobenzène (Ph-I, 98%) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (97%), l'acide phénylboronique (Ph-B(OH)<sub>2</sub>, 98+%) et le carbonate de césium (99,9%) ont été achetés chez Alfa Aesar. L'oléylamine (teneur de 80-90% en chaînes C18) provient d'Acros Organics. L'ammoniaque (35 wt% en NH<sub>3</sub>) vient de Fisher Chemicals. L'eau provient d'un système de purification Millipore Milli-Q.

### Synthèses

- ✓ Synthèse des particules de silice fonctionnalisées amine

Le TEOS est utilisé sans étape préalable de distillation. Deux équivalents, en volume par rapport au TEOS, de solution d'ammoniac à 35% ont été ajoutés au solvant (éthanol, 33 équivalents en volume). Après homogénéisation, le TEOS est ajouté rapidement sous agitation modérée. La réaction est menée à température ambiante, sous agitation modérée pendant sept heures. La solution, initialement incolore, blanchit environ une heure après l'ajout du TEOS. Du (3-aminopropyl)triméthoxysilane est ensuite ajouté afin de fonctionnaliser la surface de la silice avec des greffons propylamines. Après une nuit d'agitation, les particules sont récupérées par centrifugation et lavées plusieurs fois avec de l'éthanol. Les particules sont ensuite séchées à 80°C pendant une nuit. Le solide obtenu est une poudre blanche facilement dispersable dans l'eau. La quantité de groupements amine en surface est estimée à 2,2 NH<sub>2</sub>/nm<sup>2</sup> de silice (déterminé par analyse thermogravimétrique, détaillé dans le chapitre 2).

✓ Synthèse des particules Pd-TOP



	CAS N°	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Eq	V (mL)	T <sub>eb</sub> (°C)	d
Pd(acac) <sub>2</sub>		304,64	0.1	0.33	1	-	-	-
Oleylamine		267.49	-	30	91	10	364	0.813
TOP		370,64	-	2.2	6.7	1	284-291	0,831

Sous atmosphère de diazote, mélanger le Pd(acac)<sub>2</sub> et les 1 mL de TOP. La solution est jaune-orangée. Ajouter l'oleylamine et placer le mélange sous atmosphère inerte. Le mélange est lentement chauffé à 250°C (1h) puis maintenu à cette température 30 minutes. Formation d'une solution noire de nanoparticules colloïdales.

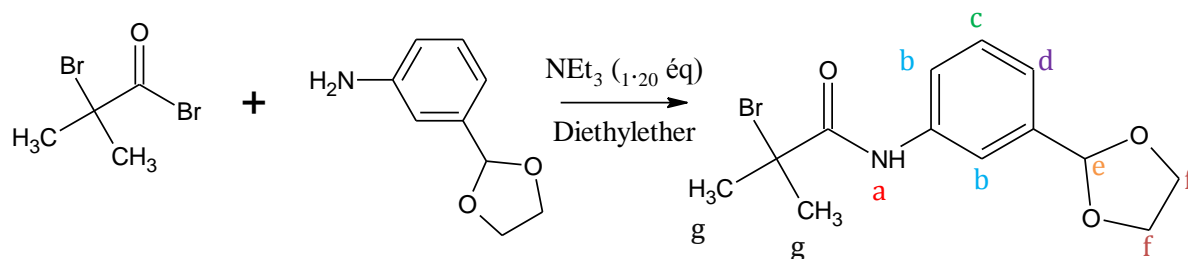
La solution est laissée ensuite revenir lentement à température ambiante. Les particules ne sont pas lavées mais conservées dans le solvant utilisé pendant la synthèse dans un pilulier anti-UV.

✓ Adsorption des particules de palladium sur le support de silice

Les particules contenues dans 1 mL de la solution de Pd-TOP préparée par décomposition thermique sont lavées 3 fois dans un excès d'éthanol (5 mL). Elles sont ensuite dispersées dans 3 mL de chloroforme et ajoutées à 10 mL d'une solution de SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> à 2 mg/mL. La solution est laissée sous agitation pendant 6 heures puis les particules sont récupérées par centrifugation et lavées plusieurs fois au chloroforme. Après séchage, la poudre obtenue de SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP est uniformément noire et présente un taux de palladium de 6,9 wt%.

✓ Synthèse du polymère polydiméthylaminoéthylmétacrylate (PDMAEMA)

Amorceur ATRP protégé

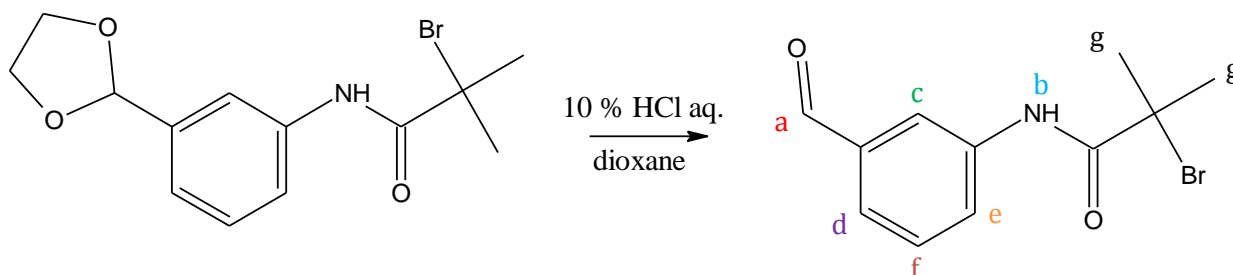


Réactifs	CAS N°	Mn (g/mol)	d (g/mL)	mmol	masse (g)	Volume (mL)
2-Bromoisobutyryl bromide 97% (1,2eq)	20769-85-1	229,91	1,86	86,99	20,00	10,75
3-Aminobenzaldehyde ethylene acetal (1eq)	6398-87-4	165,19		72,49	11,97	
Triethylamine (1,2 eq)	121-44-8	101,19	0,726	86,99	8,80	12,12
Diethylether	60-29-7	74,12	0,713			100,00

Mélanger le 3-aminobenzaldehyde ethylene acetal (12 g, 72.5 mmol) et la triéthylamine (8.8 g, 87 mmol) dans 80 mL d'éther diéthylique. Refroidir le mélange à 0°C par immersion dans de la glace avec du sel. Insérer à l'aide d'une ampoule de coulée une solution de 20 g de 2-bromoisobutyryl bromide (87 mmol) dans 20 mL d'éther diéthylique. Laisser sous agitation 12 heures.

**RMN <sup>1</sup>H** δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) : 8.5 (s large, 1H, a) – 7.61 (d+s, 2.04H, b) – 7.34 (t, 1H, c) – 7.21 (d, 1H, d) – 5.77 (s, 1H, e) – 4.05 (m, 4.25H, f) – 2.09 (s, 6.65H, g).

#### Déprotection amorceur

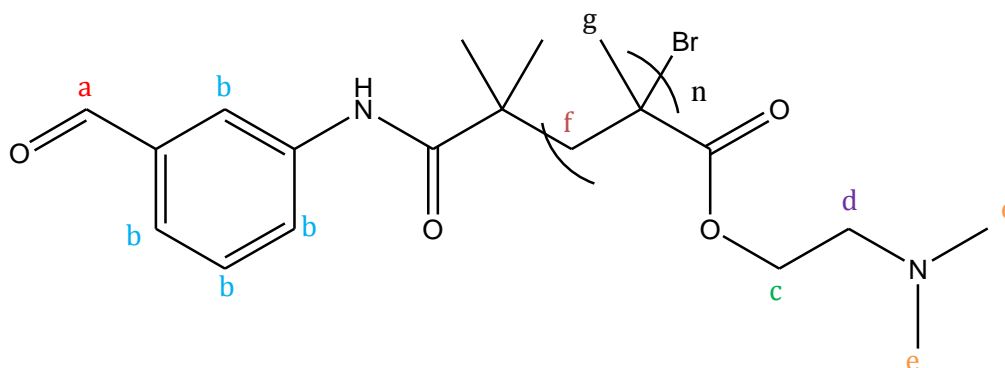


Réactifs	CAS N°	Mn (g/mol)	d (g/mL)	mmol	masse (g)	Volume (mL)
AAC.		314,2		15,9134309	5	
Dioxane	123-91-1	88,11	1,033			40
HCl 10% c=2,7M		36,461	1,048	109,6		40

A une solution d'amorceur déprotégé (5g, 15.91 mmol) dans du dioxane ( 40 mL), est ajoutée sous vive agitation une solution aqueuse d'HCl à 10% (40 mL). Le mélange est laissé sous agitation à 60°C pendant 10 min puis extrait avec du EtOAc (50 mL). La phase organique récupérée est lavée avec une solution saturée en sel (NaCl) (20 mL) puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. La solution est ensuite concentrée sous pression réduite et le produit recristallisé dans un mélange EtOAc-Hexane pour donner l'initiateur déprotégé.

**RMN <sup>1</sup>H** δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) : 9.99 (s, 1H, a) – 8.64 (s large, 1H, b) – 8.06 (s, 1H, c) – 7.87 (d, 1H, d) – 7.65 (d, 1H, e) – 7.52 (m, 1H, f) – 2.0 (s, 6.6H, g).

## Synthèse du polymère

 DMAEMA/FA-32/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/HMTETA = 104.3/1/1/0.07/1


	Réactifs	CAS N°	Mn (g/mol)	d (g/mL)	mmol	masse (g)	V (mL)
<b>Amorceur</b>	<b>Déprotégé</b>		270'		1,2	<b>0,324</b>	
<b>Ligand</b>	<b>HMTETA (97%)</b>	3083-10-1	230,		1,2	<b>0,276</b>	
<b>1</b>	<b>CuCl</b>	7758-89-6	99	4,15	1,2	<b>0,119</b>	
<b>0,1</b>	<b>CuCl<sub>2</sub> (10wt%)</b>	7447-39-4	134,5	3,39	0,088	<b>0,012</b>	
<b>Monomère 100</b>	<b>DMAEMA</b>	2867-47-2	157,2	0,93	125,2	<b>19,68</b>	<b>21,09</b>
<b>Solvant (c=5M)</b>	<b>Toluène</b>		92,1	0,87			<b>3,94</b>

L'amorceur déprotégé (324 mg, 1.2 mmol), le CuCl et 10wt% de CuCl<sub>2</sub>, le ligand HMTETA (1,1,4,7,10,10-hexaméthyl-triéthylentétramine) (276 mg, 1.2 mmol), et le solvant (toluène, 3,9 mL) sont introduits dans un schlenck avec un agitateur magnétique. La solution est dégazée par bullage de N<sub>2</sub> 30 minutes.

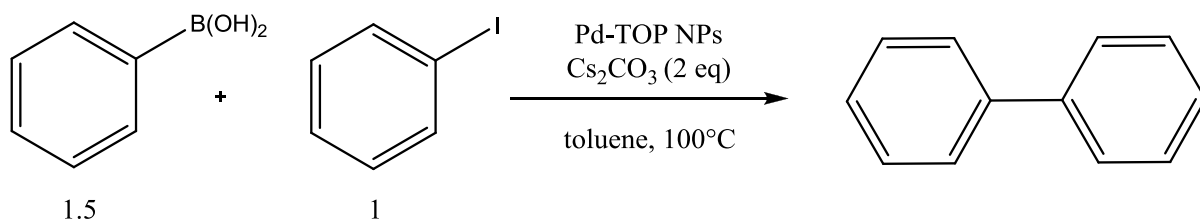
Le monomère (2-diméthylaminoéthylméthacrylate) (19.676 g, 125.16 mmol), préalablement purifié par passage sur une colonne d'alumine basique pour retirer le stabilisant et dégazé sous N<sub>2</sub>, est ajouté à l'aide d'une seringue. Le mélange est chauffé à 50°C. Après 7h à 50°C sous agitation, le mélange réactionnel est exposé à l'air, dilué avec du THF (20 mL), et passé sur colonne d'alumine basique pour éliminer le cuivre (rinçage avec 150 mL THF). La solution obtenue est concentrée à l'évaporateur rotatif, puis le polymère est précipité dans de l'hexane froid, filtré et séché sous vide 12 heures à 40°C.

**RMN <sup>1</sup>H** δ/ppm (CDCl<sub>3</sub> / TMS) : 9.96 (s, 0.85H, a) – 7.97-7.45 (m, 4H, b) – 4.00 (m, 165H, c) – 2.51 (m, 176H, d) – 2.23 (m, 524H, e) – 1.8 (m, 147H, f) – 0.95 (m, 234H, g).

**GPC dans THF** (calibration PMMA) : M<sub>n</sub>=12 000 g/mol et IP=1.26



✓ Catalyse de Suzuki



	CAS N°	M (g/mol)	n (mmol)	m (mg)	V (mL)	bp (°C)	Eq
<b>Ph-B(OH)<sub>2</sub></b>		121.93	0.75	91.4			1.5
<b>Ph-I</b>		204.01	0.5	102		188	1
<b>SiO<sub>2</sub>@Pd</b>				30			
<b>Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>		325.82	1	325.8			2
<b>toluène</b>		92.14			9	110.6	

Pd@SiO<sub>2</sub> est placé dans un schlenk, 5 mL de toluène sont ajoutés. L'ajout éventuel de polymère (dispersé dans 1mL de toluène) se fait à ce moment. Le mélange est ensuite placé aux ultrasons 5 minutes pour bien disperser le catalyseur. Les réactifs sont ajoutés un à un et le volume de solvant ajusté à 9 mL. Le mélange ainsi obtenu est passé sous atmosphère inerte (30 min, N<sub>2</sub>), puis placé dans un bain d'huile à 100°C (t=0). Durée de réaction : 16-24h, 350 rpm. La conversion est contrôlée par GC, un prélèvement du milieu réactionnel est réalisé et dilué 5 fois dans l'acétone (courbes d'étalonnage réalisées pour Ph-I et Ph-Ph dans l'acétone). Entre chaque cycle, 3 lavages avec 20 mL d'acétone sont réalisés, puis séchage du catalyseur avant de commencer le cycle suivant. Les fractions de lavage sont rassemblées et l'extrait sec récupéré est analysé en RMN.

**Conclusion générale**

---

## **Conclusion générale**

Les nanoparticules de silice sont couramment utilisées dans de nombreuses applications aussi bien en solvant que dans des matrices polymères. Les interactions entre les particules et leur environnement règlent la stabilité colloïdale et jouent donc un rôle fondamental sur les propriétés des produits. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la chimie covalente réversible pour contrôler les interactions interfaciales particules/polymères dans deux domaines très différents : les composites vitrimères et la nanocatalyse. Le but sous-jacent était de former des systèmes innovants grâce à la dynamique instaurée aux interfaces par les liens covalents réversibles.

Dans un premier temps, nous avons formulé des nanocomposites époxy-acide/silice à forts taux de charges (jusqu'à 40 % en masse). La première étude a porté sur des particules de silice monodisperses et a permis de mettre en évidence la dépendance des propriétés des composites avec la nature et la force des interactions à l'interface particules/matrice. Ce concept a ensuite été transposé à des composites de silice de précipitation, charge couramment utilisée dans l'industrie. Trois chimies de surface pour les charges ont été comparées : silice non fonctionnalisée (interactions électrostatiques et liaisons hydrogène avec la matrice), silice fonctionnalisée par des chaînes octyle (interactions hydrophobes de type Van der Waals) et silice fonctionnalisée par des fonctions époxyde pouvant réagir avec la matrice (liens esters, covalents réversibles). Dans tous les cas, l'augmentation du taux de charge conduit à un renforcement du module des matériaux, en dessous et au dessus de leur température de transition vitreuse sans qu'elle soit modifiée. Les composites sont capables de relaxer totalement, ou presque, les contraintes liées à une déformation et de fluer à haute température, quoique plus lentement que la matrice vitrimère seule. Cependant, il apparaît que la présence de liens covalents aux interfaces à un effet bénéfique sur les propriétés des composites : non seulement ils optimisent l'adhésion interfaciale et améliorent ainsi l'état de dispersion des charges et les propriétés aux grandes déformations, mais ils permettent également d'accélérer le processus de relaxation de contraintes de la matrice. Cet effet est encore plus marqué pour les composites de silice de précipitation dont la surface spécifique est plus grande que la silice monodisperse. Nous avons ainsi montré qu'adapter la chimie de surface des charges à la chimie du réseau vitrimère permet d'améliorer les propriétés mécaniques tout en limitant l'impact des charges sur les propriétés vitrimères.

Dans un second temps, nous avons conceptualisé de nouvelles matrices vitrimères, hydrophiles et hydrosolubles, de poly(éthylène glycol) (PEG) dont les points de réticulation, covalents réversibles, sont des imines. Elles ont été formulées par condensation de squelettes branchés PEG fonctionnalisés amine ou imine et d'aldéhydes aromatiques difonctionnels. Ces réseaux polyimines montrent des propriétés vitrimères : ils gonflent, même à chaud, dans les solvants anhydres et inertes vis-à-vis de la dissociation de liaisons imine, comme le THF et peuvent être facilement recyclés et remis en forme en quelques minutes sous presse chauffante au dessus de la température de fusion des chaînes

PEG. Ils sont peu sensibles, dans leur ensemble, à l'oxydation dans une gamme de température raisonnable et relaxent très vite les contraintes (de l'ordre de la minute). La dynamique du réseau est assurée par des réactions d'échange (transimination) rendues possibles par la présence conjointe des liens imine et de fonctions amine et/ou aldéhyde. Enfin, ces matériaux sont hydrosolubles. Leur taux et leur cinétique de dissolution dépendent de la taille de l'échantillon immergé (phénomènes diffusifs) et du pH. Leur dissolution sera d'autant plus complète et rapide que l'échantillon est de petite taille et que le pH de la solution est acide. De plus, la présence d'aldéhydes monofonctionnels libres accélère le phénomène de dissolution. En effet, ces molécules, en substituant les réticulants bifonctionnels, se comportent comme des « *end-stoppers* » et rendent aux unités PEG branchées leur caractère moléculaire. Ainsi, de par leurs propriétés vitrimères et leur caractère hydrosoluble, ces nouveaux réseaux pourraient être utilisés dans le domaine médical (microgels) ou en cosmétique (encapsulation), leur dissolution conduisant à la fois à la délivrance contrôlée de principes actifs et à leur décomposition en « petites » molécules plus facilement éliminées par l'organisme.

Dans une dernière partie, nous avons souhaité démontrer les avantages de la chimie covalente réversible pour le contrôle de la dispersion/agrégation et le recyclage de nanocatalyseurs. Le nanocatalyseur étudié est constitué de nanoparticules de palladium adsorbées sur une particule-support de silice fonctionnalisée en surface par des amines. Le polymère choisi pour assurer leur stabilisation stérique est un dérivé poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) (PDMAEMA) monofonctionnelisé par un aldéhyde aromatique terminal capable de former une liaison imine avec une amine du support. Ce polymère, hydrophobe sous sa forme neutre, présente le long de sa chaîne des fonctions amine tertiaire, qui lorsqu'elles sont protonées, lui confèrent un caractère hydrophile et permettent son transfert en phase aqueuse. Ainsi, en fin de la réaction catalysée, le polymère devait permettre la séparation du système catalytique du milieu réactionnel, en passant en phase aqueuse et en laissant les produits dans la phase organique. Le nanocatalyseur devait ensuite pouvoir être recyclé par rupture du lien imine avec les chaînes polymères protonées. Dans le toluène, le polymère neutre améliore l'état de dispersion du système catalytique et les taux de conversion par rapport au système seul pour la réaction de couplage de Suzuki. Par ailleurs, il stabilise les nanoparticules de palladium à la surface du support de silice, limitant ainsi leur lessivage et leur agrégation et permet, en milieu faiblement acide, le transfert de phase du système catalytique vers la phase aqueuse. Il en résulte que l'efficacité catalytique du système est conservée sur plusieurs cycles. En revanche, il n'a pas été possible de recycler complètement le catalyseur en coupant le lien imine pour décrocher les chaînes polymères. En effet, il est apparu que le PDMAEMA neutre peut s'adsorber sur les nanoparticules de palladium grâce aux nombreuses fonctions amine tertiaire réparties le long de sa chaîne. Le polymère est donc vraisemblablement lié aux particules SiO<sub>2</sub>@Pd-TOP non seulement en un point de la silice-support par une liaison imine mais également par adsorption à la surface des nanoparticules de palladium. Par ailleurs, nous avons pu constater que les conditions de synthèse perturbent le transfert de phase du polymère vers la phase aqueuse. Cette technique de récupération n'est donc pas adaptable aux conditions opératoires de la réaction de Suzuki choisie pour illustrer le concept.

En conclusion, nous avons montré que la chimie covalente réversible est un outil de choix pour contrôler l'interface particules/dispersant, que ce soit en solvant ou au sein d'une matrice polymère. Comparé aux autres types de liaisons (électrostatiques, hydrophobes, covalents non réversibles), ces liaisons échangeables permettent de préserver les propriétés dynamiques de réseaux. Enfin, le lien imine présente l'avantage de pouvoir, selon les conditions, être échangeable mais aussi dissociable dans des conditions douces, ce qui offre la possibilité de recycler complètement les réseaux ou composites vitrimères.

**Références**

---

## Références

- (1) Dimitrijević, M.; Pošarac, M.; Jančić-Heinemann, R.; Majstorović, J.; Volkov-Husović, T.; Matović, B. Thermal Shock Resistance of Ceramic Fibre Composites Characterized by Non-Destructive Methods. *Process. Appl. Ceram.* **2008**, *2* (2), 115–119.
- (2) Huang, X.; Qi, X.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-Based Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 666–686.
- (3) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon Nanotube–polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 357–401.
- (4) Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. Optical Properties of Polymer-Nanotube Composites. *Synth. Met.* **2004**, *142* (1–3), 161–167.
- (5) Bréchet, Y.; Cavaille, J.-Y.; Chabert, E.; Chazeau, L.; Dendievel, R.; Flandin, L.; Gauthier, C. Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions. *Adv. Eng. Mater.* **2001**, *3* (8), 571.
- (6) Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. Effects of Particle Size, Particle/matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–polymer Composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, *39* (6), 933–961.
- (7) Balasubramanian, M. *Composite Materials and Processing*; CRC Press, 2013.
- (8) Cha, K. K. *Composite Materials: Science and Engineering*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (9) Fischer, H. Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23* (6–8), 763–772.
- (10) Hull, D.; Clyne, T. W. *An Introduction to Composite Materials*; Cambridge University Press, 1996.
- (11) CARMA. Glossaire Des Matériaux Composites. 2006.
- (12) Verbeek, C. J. R. The Influence of Interfacial Adhesion, Particle Size and Size Distribution on the Predicted Mechanical Properties of Particulate Thermoplastic Composites. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (13–14), 1919–1924.
- (13) Park, S.-J.; Kim, J.-S.; Rhee, K.-Y.; Min, B.-G. Filler-Elastomer Interactions: Surface and Mechanical Interfacial Properties Of Chemical Surface Treated Silica/Rubber Composites. *Mater. Phys. Mech.* **2001**, *4*, 81–84.
- (14) Sprenger, S. Epoxy Resin Composites with Surface-Modified Silicon Dioxide Nanoparticles: A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (3), 1421–1428.
- (15) Conradi, M.; Zorko, M.; Kocijan, A.; Verpoest, I. Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with a Low Volume Fraction of Nanosilica Fillers. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *137* (3), 910–915.
- (16) Dittanet, P.; Pearson, R. A. Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy. *Polymer* **2012**, *53* (9), 1890–1905.
- (17) Fu, S.-Y.; Lauke, B. Effects of Fiber Length and Fiber Orientation Distributions on the Tensile Strength of Short-Fiber-Reinforced Polymers. *Compos. Sci. Technol.* **1996**, *56* (10), 1179–1190.
- (18) Bhattacharya, M.; Maiti, M.; Bhowmick, A. K. Tailoring Properties of Styrene Butadiene Rubber Nanocomposite by Various Nanofillers and Their Dispersion. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49* (1), 81–98.
- (19) Tjong, S. C. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2006**, *53* (3–4), 73–197.

- 
- (20) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28* (11), 1539–1641.
- (21) Lau, K.; Gu, C.; Hui, D. A Critical Review on Nanotube and Nanotube/nanoclay Related Polymer Composite Materials. *Compos. Part B Eng.* **2006**, *37* (6), 425–436.
- (22) Colombini, D.; Hassander, H.; Karlsson, O. J.; Maurer, F. H. J. Influence of the Particle Size and Particle Size Ratio on the Morphology and Viscoelastic Properties of Bimodal Hard/Soft Latex Blends. *Macromolecules* **2004**, *37* (18), 6865–6873.
- (23) Nakamura, Y.; Yamaguchi, M.; Okubo, M.; Matsumoto, T. Effects of Particle Size on Mechanical and Impact Properties of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *45* (7), 1281–1289.
- (24) Zhang, Q.; Tian, M.; Wu, Y.; Lin, G.; Zhang, L. Effect of Particle Size on the Properties of Mg(OH)<sub>2</sub>-Filled Rubber Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94* (6), 2341–2346.
- (25) Xing, X. S.; Li, R. K. Y. Wear Behavior of Epoxy Matrix Composites Filled with Uniform Sized Sub-Micron Spherical Silica Particles. *Wear* **2004**, *256* (1–2), 21–26.
- (26) Jajam, K. C.; Tippur, H. V. Quasi-Static and Dynamic Fracture Behavior of Particulate Polymer Composites: A Study of Nano- vs. Micro-Size Filler and Loading-Rate Effects. *Compos. Part B Eng.* **2012**, *43* (8), 3467–3481.
- (27) Hsueh, C.-H. Effects of Aspect Ratios of Ellipsoidal Inclusions on Elastic Stress Transfer of Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, *72* (2), 344–347.
- (28) Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. Effects of Particle Size, Particle/matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-polymer Composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, *39* (6), 933–961.
- (29) Schaefer, D. W.; Justice, R. S. How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8501–8517.
- (30) Moloney, A. C.; Kausch, H. H.; Kaiser, T.; Beer, H. R. Parameters Determining the Strength and Toughness of Particulate Filled Epoxide Resins. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (2), 381–393.
- (31) Leidner, J.; Woodhams, R. T. The Strength of Polymeric Composites Containing Spherical Fillers. *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18* (6), 1639–1654.
- (32) Kuo, M. C.; Tsai, C. M.; Huang, J. C.; Chen, M. PEEK Composites Reinforced by Nano-Sized SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particulates. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *90* (1), 185–195.
- (33) Qu, L.; Yu, G.; Wang, L.; Li, C.; Zhao, Q.; Li, J. Effect of Filler–elastomer Interactions on the Mechanical and Nonlinear Viscoelastic Behaviors of Chemically Modified Silica-Reinforced Solution-Polymerized Styrene Butadiene Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126* (1), 116–126.
- (34) Sala, R. L.; Arantes, T. M.; Longo, E.; Leite, E. R.; Paranhos, C. M.; Camargo, E. R. Evaluation of Modified Silica Nanoparticles in Carboxylated Nitrile Rubber Nanocomposites. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *462*, 45–51.
- (35) Thio, Y. S.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Role of Interfacial Adhesion Strength on Toughening Polypropylene with Rigid Particles. *Polymer* **2004**, *45* (10), 3139–3147.
- (36) Varol, H. S.; Sánchez, M. A.; Lu, H.; Baio, J. E.; Malm, C.; Encinas, N.; Mermet-Guyennet, M. R. B.; Martzel, N.; Bonn, D.; Bonn, M.; et al. Multiscale Effects of Interfacial Polymer Confinement in Silica Nanocomposites. *Macromolecules* **2015**, *48* (21), 7929–7937.
- (37) Morales Ibarra, R. Water and Benzyl Alcohol in Subcritical and Supercritical Conditions as Means for Carbon Fiber Recovery from Thermoset Composite Materials.
- (38) Chabert, E.; Vial, J.; Cauchois, J.-P.; Mihaluta, M.; Tournilhac, F. Multiple Welding of Long Fiber Epoxy Vitrimer Composites. *Soft Matter* **2016**, *12*, 4838–4845.
- (39) Rudnick, R. L. *The Crust*; Gulf Professional Publishing, 2005.
- (40) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*; Wiley; 1979.



- (41) *Colloidal silica: fundamentals and applications*; Bergna, H. E., Roberts, W. O., Eds.; Surfactant science series, ISSN 0081-9603; Boca Raton, Fla., Etats-Unis, Royaume-Uni, 2006.
- (42) Kim, J.; Lee, J. E.; Lee, J.; Jang, Y.; Kim, S.-W.; An, K.; Yu, J. H.; Hyeon, T. Generalized Fabrication of Multifunctional Nanoparticle Assemblies on Silica Spheres. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (29), 4789–4793.
- (43) Polshettiwar, V.; Luque, R.; Fihri, A.; Zhu, H.; Bouhrara, M.; Basset, J.-M. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (5), 3036–3075.
- (44) Costa, N. J. S.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. A Single-Step Procedure for the Preparation of Palladium Nanoparticles and a Phosphine-Functionalized Support as Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Catal.* **2010**, *276* (2), 382–389.
- (45) Lauke, B. Determination of Adhesion Strength between a Coated Particle and Polymer Matrix. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66* (16), 3153–3160.
- (46) Douce, J.; Boilot, J.-P.; Biteau, J.; Scodellaro, L.; Jimenez, A. Effect of Filler Size and Surface Condition of Nano-Sized Silica Particles in Polysiloxane Coatings. *Thin Solid Films* **2004**, *466* (1–2), 114–122.
- (47) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.
- (48) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173* (1), 1–38.
- (49) Hofmann, U.; Endell, K.; Wilm, D. Röntgenographische Und Kolloidchemische Untersuchungen Über Ton. *Angew. Chem.* **1934**, *47* (30), 539–547.
- (50) Severin, J. W.; Vankan, J. M. Evidence for Observation of Silanetriol Groups on Silica Surfaces by Solid State NMR. *Philips J Res* **1990**, *45*, 35–39.
- (51) Zettlemoyer, A. C.; Hsing, H. H. Water on Organosilane-Treated Silica Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58* (2), 263–274.
- (14) Pavia L., Lampman G., Kriz G. Introduction to Spectroscopy; Thomson Brooks/Cole, 2001.
- (53) Peng, L.; Qisui, W.; Xi, L.; Chaocan, Z. Investigation of the States of Water and OH Groups on the Surface of Silica. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *334* (1–3), 112–115.
- (54) Unger, K. K. *Porous Silica*; Elsevier, 1979.
- (55) Chiang, C. M.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H. First Observation of Strained Siloxane Bonds on Silicon Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (27), 6948–6950.
- (56) Grabbe, A.; Michalske, T. A.; Smith, W. L. Strained Siloxane Rings on the Surface on Silica: Their Reaction with Organosiloxanes, Organosilanes, and Water. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (13), 4648–4654.
- (57) Ward, A. J.; Lesic, R. A.; Proschogo, N.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. Strained Surface Siloxanes as a Source of Synthetically Important Radicals. *RSC Adv.* **2015**, *5* (122), 100618–100624.
- (58) Vilmin, F.; Bottero, I.; Travert, A.; Malicki, N.; Gaboriaud, F.; Trivella, A.; Thibault-Starzyk, F. Reactivity of Bis[3-(Triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (8), 4056–4071.
- (59) Sears, G. W. Determination of Specific Surface Area of Colloidal Silica by Titration with Sodium Hydroxide. *Anal. Chem.* **1956**, *28* (12), 1981–1983.
- (60) Hockey, J. A.; Pethica, B. A. Surface Hydration of Silicas. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57* (0), 2247–2262.
- (61) Legrand, A. P. *The Surface Properties of Silicas*; Wiley, 1998.
- (62) Peri, J. B.; Hensley Jr, A. L. The Surface Structure of Silica Gel. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72* (8), 2926–2933.
- (63) Lee, L.-H. Wettability and Conformation of Reactive Polysiloxanes. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *27* (4), 751–760.

- (64) Chapter 4 Quantification of the Silanol Number. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; E.F. Vansant, P. V. D. V. and K. C. V., Ed.; Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface; Elsevier, 1995; Vol. 93, pp 79–91.
- (65) Morrow, B. A.; McFarlan, A. J. Chemical Reactions at Silica Surfaces. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *120* (1), 61–71.
- (66) Humbert, B. Estimation of Hydroxyl Density at the Surface of Pyrogenic Silicas by Complementary NMR and Raman Experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191* (1–2), 29–37.
- (67) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1 edition.; Academic Press: Boston, 1990.
- (68) Ong, S.; Zhao, X.; Eisenthal, K. B. Polarization of Water Molecules at a Charged Interface: Second Harmonic Studies of the Silica/water Interface. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191* (3), 327–335.
- (69) Hourdet, D.; Petit, L. Hybrid Hydrogels: Macromolecular Assemblies through Inorganic Cross-Linkers. *Macromol. Symp.* **2010**, *291–292* (1), 144–158.
- (70) Griot, O.; Kitchener, J. A. Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide. Part 1.—Chemistry of the Adsorption Process. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1026–1031.
- (71) Guyard, A.; Persello, J.; Boisvert, J.-P.; Cabane, B. Relationship between the Polymer/silica Interaction and Properties of Silica Composite Materials. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44* (7), 1134–1146.
- (72) Derkaoui, N.; Said, S.; Grohens, Y.; Olier, R.; Privat, M. Polyethylene Glycol Adsorption on Silica: From Bulk Phase Behavior to Surface Phase Diagram. *Langmuir* **2007**, *23* (12), 6631–6637.
- (73) Carlsson, L.; Rose, S.; Hourdet, D.; Marcellan, A. Nano-Hybrid Self-Crosslinked PDMA/silica Hydrogels. *Soft Matter* **2010**, *6* (15), 3619.
- (74) Lin, W.-C.; Marcellan, A.; Hourdet, D.; Creton, C. Effect of Polymer–particle Interaction on the Fracture Toughness of Silica Filled Hydrogels. *Soft Matter* **2011**, *7* (14), 6578.
- (75) Rose, S.; Prevoteau, A.; Elzière, P.; Hourdet, D.; Marcellan, A.; Leibler, L. Nanoparticle Solutions as Adhesives for Gels and Biological Tissues. *Nature* **2013**, *505* (7483), 382–385.
- (76) Ruzette, A.-V.; Leibler, L. Block Copolymers in Tomorrow’s Plastics. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (1), 19–31.
- (77) Borukhov, I.; Leibler, L. Enthalpic Stabilization of Brush-Coated Particles in a Polymer Melt. *Macromolecules* **2002**, *35* (13), 5171–5182.
- (78) Fox, J. R.; Kokoropoulos, P. C.; Wiseman, G. H.; Bowen, H. K. Steric Stabilization of Stöber Silica Dispersions Using Organosilanes. *J. Mater. Sci.* **1987**, *22* (12), 4528–4531.
- (79) Baller, J.; Becker, N.; Ziehmer, M.; Thomasse, M.; Zielinski, B.; Müller, U.; Sanctuary, R. Interactions between Silica Nanoparticles and an Epoxy Resin before and during Network Formation. *Polymer* **2009**, *50* (14), 3211–3219.
- (80) Zammarelli, N.; Luksin, N.; Raschke, H.; Hergenröder, R.; Weberskirch, R. “Grafting-from” Polymerization of PMMA from Stainless Steel Surfaces by a RAFT-Mediated Polymerization Process. *Langmuir* **2013**, *29* (41), 12834–12843.
- (81) Brinke, J. W. ten; Debnath, S. C.; Reuvekamp, L. A. E. M.; Noordermeer, J. W. M. Mechanistic Aspects of the Role of Coupling Agents in Silica–rubber Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (8), 1165–1174.
- (82) Materne, T.; de Buyl, F. Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. *Dow Corning*.
- (83) Arkles, B. Tailoring Surfaces With Silanes. **1977**, *7*, 766–778.
- (84) De Monredon-Senani, S. Interactions Organosilanes / Silice de Précipitation. Du Milieu Hydro-Alcoolique Au Milieu Aqueux., UPMC, 2004.
- (85) Plueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents*; Springer US: Boston, MA, 1991.

- (86) Kedar, K.; others. CRITICAL ANALYSIS OF FILAMENT WOUND GLASS EPOXY COMPOSITE UNDER VARIOUS BOUNDARY CONDITIONS. *Int. J. Sci. Res. Educ.* **2015**, 3 (7).
- (87) Trefonas, P. *Synthesis, Properties and Chemistry of Organosilane and Organogermane High Polymers*; University of Wisconsin--Madison, 1985.
- (88) *Mechanical and Thermal Stability of Molecularly Engineered Copper-Silica Interfaces Using Organosilane Nanolayers*; ProQuest, 2007.
- (89) Trens, P. *Adsorption comparée de molécules du type organosilane par des surfaces siliceuses*; 1994.
- (90) Osterholtz, F. D.; Pohl, E. R. Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: A Review. *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, 6 (1), 127–149.
- (91) Price, P. M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. Modified Silicas for Clean Technology. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 2, 101–110.
- (92) Blümel, J. Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2112–2113.
- (93) Yoshida, W.; Castro, R. P.; Jou, J.-D.; Cohen, Y. Multilayer Alkoxysilane Silylation of Oxide Surfaces. *Langmuir* **2001**, 17 (19), 5882–5888.
- (94) Vrancken, K. C.; Voort, P. V. D.; Gillis-D'Hamers, I.; Vansant, E. F.; Grobet, P. Influence of Water in the Reaction of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane with Silica Gel. A Fourier-Transform Infrared and Cross-Polarisation Magic-Angle-Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88 (21), 3197–3200.
- (95) Ketelson, H. A.; Pelton, R.; Brook, M. A. Surface and Colloidal Properties of Hydrosilane-Modified Stöber Silica. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, 132 (2–3), 229–239.
- (96) Reuvekamp, L. a. E. M.; ten Brinke, J. W.; van Swaaij, P. J.; Noordermeer, J. W. M. Effects of Time and Temperature on the Reaction of Tespt Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filler and Tire Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **2002**, 75 (2), 187–198.
- (97) Goerl, U.; Hunsche, A.; Mueller, A.; Koban, H. G. Investigations into the Silica/Silane Reaction System. *Rubber Chem. Technol.* **1997**, 70 (4), 608–623.
- (98) Silberzan, P.; Leger, L.; Ausserre, D.; Benattar, J. J. Silanation of Silica Surfaces. A New Method of Constructing Pure or Mixed Monolayers. *Langmuir* **1991**, 7 (8), 1647–1651.
- (99) Le Grange, J. D.; Markham, J. L.; Kurkjian, C. R. Effects of Surface Hydration on the Deposition of Silane Monolayers on Silica. *Langmuir* **1993**, 9 (7), 1749–1753.
- (100) Lochmuller, C. H.; Colborn, A. S.; Hunnicutt, M. L.; Harris, J. M. Organization and Distribution of Molecules Chemically Bound to Silica. *Anal. Chem.* **1983**, 55 (8), 1344–1348.
- (101) Czuryzkiewicz, T.; Ahvenlammi, J.; Korteso, P.; Ahola, M.; Kleitz, F.; Jokinen, M.; Lindén, M.; Rosenholm, J. B. Drug Release from Biodegradable Silica Fibers. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 306 (1), 1–10.
- (102) Lochmuller, C. H.; Colborn, A. S.; Hunnicutt, M. L.; Harris, J. M. Bound Pyrene Excimer Photophysics and the Organization and Distribution of Reaction Sites on Silica. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (15), 4077–4082.
- (103) Peeters, M. P. J. An NMR Study of MeTMS Based Coatings Filled with Colloidal Silica. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19 (1–3), 131–135.
- (104) Hunsche, A.; Görl, U.; Müller, A.; Knaack, M.; Göbel, T. Investigations Concerning the Reaction Silica/organosilane and Organosilane/polymer. Part 1: Reaction Mechanism and Reaction Model for Silica/organosilane. In *Kautschuk und Gummi, Kunststoffte*; Hüthig, 1997; Vol. 50, pp 881–889.
- (105) Hunsche, A.; Görl, U.; Koban, H. G.; Lehmann, T. Investigations on the Reaction Silica/organosilane and Organosilane/polymer. Part 2 : Kinetic Aspects of the Silica - Organosilane Reaction. *Kautsch. Gummi Kunststoffte* **1998**, 51 (7–8), 525–533.

- (106) Blitz, J. P.; Shreedhara Murthy, R. S.; Leyden, D. E. The Role of Amine Structure on Catalytic Activity for Silylation Reactions with Cab-O-Sil. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *126* (2), 387–392.
- (107) Blitz, J. P.; Murthy, R. S. S.; Leyden, D. E. Ammonia-Catalyzed Silylation Reactions of Cab-O-Sil with Methoxymethylsilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (23), 7141–7145.
- (108) Thomas, S.; Joseph, K.; Malhotra, S. K.; Goda, K.; Sreekala, M. S. *Polymer Composites, Macro- and Microcomposites*; John Wiley & Sons, 2012.
- (109) Wolff, S. Optimization of Silane-Silica OTR Compounds. Part 1: Variations of Mixing Temperature and Time during the Modification of Silica with Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfide. *Rubber Chem. Technol.* **1982**, *55* (4), 967–989.
- (110) Cassagnau, P. Payne Effect and Shear Elasticity of Silica-Filled Polymers in Concentrated Solutions and in Molten State. *Polymer* **2003**, *44* (8), 2455–2462.
- (111) Drozdov, A. D.; Dorfmann, A. The Payne Effect for Particle-Reinforced Elastomers. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42* (3), 591–604.
- (112) Merabia, S.; Sotta, P.; Long, D. R. A Microscopic Model for the Reinforcement and the Nonlinear Behavior of Filled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects). *Macromolecules* **2008**, *41* (21), 8252–8266.
- (113) Struik, L. C. E.; Bree, H. W.; Schwarzl, F. R. *MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY FILLED ELASTOMERS V*; DTIC Document, 1966.
- (114) Cassagnau, P.; Mélis, F. Non-Linear Viscoelastic Behaviour and Modulus Recovery in Silica Filled Polymers. *Polymer* **2003**, *44* (21), 6607–6615.
- (115) Wolff, S. Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69* (3), 325–346.
- (116) Leblanc, J. L. *Filled Polymers: Science and Industrial Applications*; CRC Press, 2009.
- (117) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968.
- (118) Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem Sci* **2016**, *7*, 30–38.
- (119) Black, S. P.; Sanders, J. K. M.; Stefankiewicz, A. R. Disulfide Exchange: Exposing Supramolecular Reactivity through Dynamic Covalent Chemistry. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (6), 1861–1872.
- (120) Jin, Y.; Wang, Q.; Taynton, P.; Zhang, W. Dynamic Covalent Chemistry Approaches Toward Macrocycles, Molecular Cages, and Polymers. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (5), 1575–1586.
- (121) Jin, Y.; Yu, C.; Denman, R. J.; Zhang, W. Recent Advances in Dynamic Covalent Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (16), 6634.
- (122) Göstl, R.; Senf, A.; Hecht, S. Remote-Controlling Chemical Reactions by Light: Towards Chemistry with High Spatio-Temporal Resolution. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (6), 1982.
- (123) Aida, T.; Meijer, E. W.; Stupp, S. I. Functional Supramolecular Polymers. *Science* **2012**, *335* (6070), 813–817.
- (124) Otera, J. Transesterification. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (4), 1449–1470.
- (125) Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes as Versatile Nucleophilic Catalysts for Transesterification/Acylation Reactions. *Org. Lett.* **2002**, *4* (21), 3583–3586.
- (126) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (6), 898–952.
- (127) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2643–2653.
- (128) Gandini, A. The Furan/maleimide Diels–Alder Reaction: A Versatile Click–unclick Tool in Macromolecular Synthesis. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 1–29.

- (129) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, *295* (5560), 1698–1702.
- (130) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2536–2541.
- (131) Lafont, U.; van Zeijl, H.; van der Zwaag, S. Influence of Cross-Linkers on the Cohesive and Adhesive Self-Healing Ability of Polysulfide-Based Thermosets. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (11), 6280–6288.
- (132) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **2005**, *308* (5728), 1615–1617.
- (133) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Park, H. Y.; Bowman, C. N. Mechanophotopatterning on a Photoresponsive Elastomer. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (17), 1977–1981.
- (134) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7664–7667.
- (135) Angell, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **1995**, *267* (5206), 1924–1935.
- (136) Dyre, J. C. The Glass Transition and Elastic Models of Glass-Forming Liquids. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78* (3), 953–972.
- (137) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16), 2451–2457.
- (138) Yuan, J.; Antonietti, M. Poly(ionic Liquid)s: Polymers Expanding Classical Property Profiles. *Polymer* **2011**, *52* (7), 1469–1482.
- (139) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. Poly(ionic Liquid)s: An Update. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (7), 1009–1036.
- (140) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Sergeï, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6078–6083.
- (141) Ruiz de Luzuriaga, A.; Martin, R.; Markaide, N.; Rekondo, A.; Cabañero, G.; Rodríguez, J.; Odriozola, I. Epoxy Resin with Exchangeable Disulfide Crosslinks to Obtain Reprocessable, Repairable and Recyclable Fiber-Reinforced Thermoset Composites. *Mater Horiz* **2016**, *3*, 241–247.
- (142) Yang, Y.; Pei, Z.; Zhang, X.; Tao, L.; Wei, Y.; Ji, Y. Carbon Nanotube–vitriimer Composite for Facile and Efficient Photo-Welding of Epoxy. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (9), 3486.
- (143) Hablot, E.; Donnio, B.; Bouquey, M.; Avérous, L. Dimer Acid-Based Thermoplastic Bio-Polyamides: Reaction Kinetics, Properties and Structure. *Polymer* **2010**, *51* (25), 5895–5902.
- (144) Çavuş, S.; Gürkaynak, M. A. Influence of Monofunctional Reactants on the Physical Properties of Dimer Acid-Based Polyamides. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (1), 30–36.
- (145) 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. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (24), 7925–7936.
- (146) McMahon, D. H.; Crowell, E. P. Characterization of Products from Clay Catalyzed Polymerization of Tall Oil Fatty Acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51* (12), 522–527.
- (147) Leonard, E. C. Polymerization-Dimer Acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 782A–785A.
- (148) Arca, M.; Sharma, B. K.; Price, N. P. J.; Perez, J. M.; Doll, K. M. Evidence Contrary to the Accepted Diels–Alder Mechanism in the Thermal Modification of Vegetable Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2012**, *89* (6), 987–994.

- (149) Tomita, K.; Ida, H. Studies on the Formation of Poly(ethylene Terephthalate): 3. Catalytic Activity of Metal Compounds in Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol. *Polymer* **1975**, *16* (3), 185–190.
- (150) Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (11), 3083–3090.
- (151) Stockmayer, W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched Polymers II. General Cross Linking. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12* (4), 125–131.
- (152) Capelot, Mathieu. Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères, UPMC, 2013.
- (153) Nagao, D.; Nakabayashi, H.; Ishii, H.; Konno, M. A Unified Mechanism to Quantitatively Understand Silica Particle Formation from Tetraethyl Orthosilicate in Batch and Semi-Batch Processes. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 63–68.
- (154) Matsoukas, T.; Gulari, E. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-Ethyl-Orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124* (1), 252–261.
- (155) Matsoukas, T.; Gulari, E. Monomer-Addition Growth with a Slow Initiation Step: A Growth Model for Silica Particles from Alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132* (1), 13–21.
- (156) Bogush, G. .; Zukoski IV, C. . Studies of the Kinetics of the Precipitation of Uniform Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 1–18.
- (157) Bogush, G. .; Zukoski IV, C. . Uniform Silica Particle Precipitation: An Aggregative Growth Model. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142* (1), 19–34.
- (158) Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. Production of Monodisperse Colloidal Silica Spheres: Effect of Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118* (1), 290–293.
- (159) Van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A. Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81* (2), 354–368.
- (160) Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski IV, C. F. Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104* (1), 95–106.
- (161) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26* (1), 62–69.
- (162) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Gulf Professional Publishing, 1990.
- (163) Lindberg, R.; Sjöblom, J.; Sundholm, G. Preparation of Silica Particles Utilizing the Sol-Gel and the Emulsion-Gel Processes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *99* (1), 79–88.
- (164) Lindberg, R.; Sundholm, G.; Pettersen, B.; Sjöblom, J.; Friberg, S. E. Multivariate Analysis of the Size Dependence of Monodisperse Silica Particles Prepared according to the Sol-Gel Technique. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1997**, *123–124*, 549–560.
- (165) Musić, S.; Filipović-Vinceković, N.; Sekovanić, L. Precipitation of Amorphous SiO<sub>2</sub> Particles and Their Properties. *Braz. J. Chem. Eng.* **2011**, *28* (1), 89–94.
- (166) Beganskienė, A.; Sirutkaitis, V.; Kurtinaitienė, M.; Juškėnas, R.; Kareiva, A. FTIR, TEM and NMR Investigations of Stöber Silica Nanoparticles. *Mater Sci Medžiagotyra* **2004**, *10*, 287–290.
- (167) Malvern Instruments. Zeta Potential - An Introduction in 30 Minutes.
- (168) Bhattacharjee, S. DLS and Zeta Potential – What They Are and What They Are Not? *J. Controlled Release* **2016**, *235*, 337–351.
- (169) ROUQUEROL, F.; LUCIANI, L.; LLEWELLYN, P.; DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J. Texture Des Matériaux Pulvérulents Ou Poreux. *Tech. Ing. Anal. Caractér.* **2003**, *2* (P1050), p1050–1.

- (170) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. a. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- (171) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (172) Li, S.; Wan, Q.; Qin, Z.; Fu, Y.; Gu, Y. Understanding Stöber Silica's Pore Characteristics Measured by Gas Adsorption. *Langmuir* **2015**, *31* (2), 824–832.
- (173) Lippens, B. C.; De Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The T Method. *J. Catal.* **1965**, *4* (3), 319–323.
- (174) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.
- (175) Szekeres, M.; Tóth, J.; Dékány, I. Specific Surface Area of Stoeber Silica Determined by Various Experimental Methods. *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2678–2685.
- (176) Pope, E. J. A.; Mackenzie, J. D. Sol-Gel Processing of Silica. *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87* (1), 185–198.
- (177) Daniels, M. W.; Sefcik, J.; Francis, L. F.; McCormick, A. V. Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *219* (2), 351–356.
- (178) Rankin, S. E.; Šeřčík, J.; McCormick, A. V. Similarities in the Hydrolysis Pseudoequilibrium Behavior of Methyl-Substituted Ethoxysilanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (9), 3191–3198.
- (179) Guy, L. Fillers in Rubber, 2011.
- (180) Wilhelm, S.; Kind, M. Influence of pH, Temperature and Sample Size on Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica. *Polymers* **2015**, *7* (12), 2504–2521.
- (181) Bomal, Y.; Cochet, P.; Dejean, B.; Fourre, P.; Labarre, D. Une silice de nouvelle génération pour pneumatiques. *Actual. Chim.* **1996**, No. 1, 42–48.
- (182) Boudimbou, I. Mécanismes Élémentaires de Dispersion de Charges de Silice Dans Une Matrice Élastomère, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- (183) Dumas, T. Renforcement Des Pneumatiques Par La Silice. Caractérisation Physio-Chimique et Dispersion Des Granules de Silice., Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- (184) Roux, C. Caractérisation in-Situ Des Mécanismes de Dispersion de La Silice Dans Une Matrice Élastomère Soumise À Un Cisaillement, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- (185) Sarkawi, S. S. Nano-Reinforcement of Tire Rubbers Silica-Technology for Natural Rubber: Exploring the Influence of Non-Rubber Constituents on the Natural Rubber-Silica System, University of Twente: Enschede, 2013.
- (186) Rittigstein, P.; Torkelson, J. M. Polymer–nanoparticle Interfacial Interactions in Polymer Nanocomposites: Confinement Effects on Glass Transition Temperature and Suppression of Physical Aging. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2006**, *44* (20), 2935–2943.
- (187) Rittigstein, P.; Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. Model Polymer Nanocomposites Provide an Understanding of Confinement Effects in Real Nanocomposites. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (4), 278–282.
- (188) Bansal, A.; Yang, H.; Li, C.; Cho, K.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S. Quantitative Equivalence between Polymer Nanocomposites and Thin Polymer Films. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (9), 693–698.
- (189) Alberola, N. D.; Benzarti, K.; Bas, C.; Bomal, Y. Interface Effects in Elastomers Reinforced by Modified Precipitated Silica. *Polym. Compos.* **2001**, *22* (2), 312–325.
- (190) Holt, A. P.; Griffin, P. J.; Bocharova, V.; Agapov, A. L.; Imel, A. E.; Dadmun, M. D.; Sangoro, J. R.; Sokolov, A. P. Dynamics at the Polymer/Nanoparticle Interface in Poly(2-vinylpyridine)/Silica Nanocomposites. *Macromolecules* **2014**, *47* (5), 1837–1843.

- (191) Moll, J.; Kumar, S. K. Glass Transitions in Highly Attractive Highly Filled Polymer Nanocomposites. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1131–1135.
- (192) Harton, S. E.; Kumar, S. K.; Yang, H.; Koga, T.; Hicks, K.; Lee, H.; Mijovic, J.; Liu, M.; Vallery, R. S.; Gidley, D. W. Immobilized Polymer Layers on Spherical Nanoparticles. *Macromolecules* **2010**, *43* (7), 3415–3421.
- (193) Kerner, E. H. The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Media. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **1956**, *69* (8), 808.
- (194) Guth, E. Theory of Filler Reinforcement. *J. Appl. Phys.* **1945**, *16* (1), 20–25.
- (195) Brutman, J. P.; Delgado, P. A.; Hillmyer, M. A. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (7), 607–610.
- (196) Altuna, F. I.; Pettarin, V.; Williams, R. J. J. Self-Healable Polymer Networks Based on the Cross-Linking of Epoxidised Soybean Oil by an Aqueous Citric Acid Solution. *Green Chem.* **2013**, *15* (12), 3360–3366.
- (197) Lu, Y.-X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8424–8427.
- (198) Fortman, D. J.; Brutman, J. P.; Cramer, C. J.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (44), 14019–14022.
- (199) Lu, Y.-X.; Guan, Z. Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (34), 14226–14231.
- (200) *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, 1 edition.; Hall, D. G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.
- (201) Kubota, N. *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*; John Wiley & Sons, 2015.
- (202) Wulff, G.; Lauer, M.; Böhnke, H. Rapid Proton Transfer as Cause of an Unusually Large Neighboring Group Effect. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23* (9), 741–742.
- (203) Achilli, C.; Ciana, A.; Fagnoni, M.; Balduini, C.; Minetti, G. Susceptibility to Hydrolysis of Phenylboronic Pinacol Esters at Physiological pH. *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, *11* (2), 137–139.
- (204) Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z. Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6492–6495.
- (205) Layer, R. W. The Chemistry of Imines. *Chem. Rev.* **1963**, *63* (5), 489–510.
- (206) Lei, Z. Q.; Xie, P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Catalyst-Free Dynamic Exchange of Aromatic Schiff Base Bonds and Its Application to Self-Healing and Remolding of Crosslinked Polymers. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (39), 19662–19668.
- (207) Zuckerman, R. L.; Krska, S. W.; Bergman, R. G. Zirconium-Mediated Metathesis of Imines: A Study of the Scope, Longevity, and Mechanism of a Complicated Catalytic System. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (5), 751–761.
- (208) Cantrell, G. K.; Meyer, T. Y. Transition-Metal-Catalyzed Imine Metathesis. *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5381–5383.
- (209) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253.
- (210) Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3938–3942.
- (211) Chan, R. T. H.; Marçal, H.; Russell, R. A.; Holden, P. J.; Foster, L. J. R.; Chan, R. T. H.; Marçal, H.; Russell, R. A.; Holden, P. J.; Foster, L. J. R. Application of Polyethylene Glycol to Promote Cellular Biocompatibility of Polyhydroxybutyrate Films, Application of Polyethylene Glycol to Promote Cellular Biocompatibility of



- Polyhydroxybutyrate Films. *Int. J. Polym. Sci. Int. J. Polym. Sci.* **2011**, 2011, 2011, e473045.
- (212) Liu, X. Y.; Nothias, J.-M.; Scavone, A.; Garfinkel, M.; Millis, J. M. Biocompatibility Investigation of Polyethylene Glycol and Alginate-Poly-L-Lysine for Islet Encapsulation. *ASAIO J. Am. Soc. Artif. Intern. Organs 1992* **2010**, 56 (3), 241–245.
- (213) Marchal, R.; Nicolau, E.; Ballaguet, J.-P.; Bertoncini, F. Biodegradability of Polyethylene Glycol 400 by Complex Microfloras. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2008**, 62 (4), 384–390.
- (214) Ulbricht, J.; Jordan, R.; Luxenhofer, R. On the Biodegradability of Polyethylene Glycol, Polypeptoids and poly(2-Oxazoline)s. *Biomaterials* **2014**, 35 (17), 4848–4861.
- (215) Zacchigna, M.; Cateni, F.; Drioli, S.; Bonora, G. M. Multimeric, Multifunctional Derivatives of Poly(ethylene Glycol). *Polymers* **2011**, 3 (3), 1076–1090.
- (216) Mahou, R.; Wandrey, C. Versatile Route to Synthesize Heterobifunctional Poly(ethylene Glycol) of Variable Functionality for Subsequent Pegylation. *Polymers* **2012**, 4 (4), 561–589.
- (217) Zhang, Y.; Zhao, Q.; Shao, H.; Zhang, S.; Han, X. Synthesis and Characterization of Star-Shaped Block Copolymer sPCL-B-PEG-GA. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 2014, 1–6.
- (218) Godoy-Alcántar, C.; Yatsimirsky, A. K.; Lehn, J.-M. Structure-Stability Correlations for Imine Formation in Aqueous Solution. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18 (10), 979–985.
- (219) Liu, S. Q.; Rachel Ee, P. L.; Ke, C. Y.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. Biodegradable Poly(ethylene Glycol)-peptide Hydrogels with Well-Defined Structure and Properties for Cell Delivery. *Biomaterials* **2009**, 30 (8), 1453–1461.
- (220) Shikanov, A.; Smith, R. M.; Xu, M.; Woodruff, T. K.; Shea, L. D. Hydrogel Network Design Using Multifunctional Macromers to Coordinate Tissue Maturation in Ovarian Follicle Culture. *Biomaterials* **2011**, 32 (10), 2524–2531.
- (221) Francisco, A. T.; Mancino, R. J.; Bowles, R. D.; Brunger, J. M.; Tainter, D. M.; Chen, Y.-T.; Richardson, W. J.; Guilak, F.; Setton, L. A. Injectable Laminin-Functionalized Hydrogel for Nucleus Pulposus Regeneration. *Biomaterials* **2013**, 34 (30), 7381–7388.
- (222) Boehnke, N.; Cam, C.; Bat, E.; Segura, T.; Maynard, H. D. Imine Hydrogels with Tunable Degradability for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2015**, 16 (7), 2101–2108.
- (223) Zhang, Y.; Tao, L.; Li, S.; Wei, Y. Synthesis of Multiresponsive and Dynamic Chitosan-Based Hydrogels for Controlled Release of Bioactive Molecules. *Biomacromolecules* **2011**, 12 (8), 2894–2901.
- (224) Liang, L.; Astruc, D. The copper(I)-Catalyzed Alkyne-Azide Cycloaddition (CuAAC) “click” Reaction and Its Applications. An Overview. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (23–24), 2933–2945.
- (225) Crugeiras, J.; Rios, A.; Riveiros, E.; Richard, J. P. Substituent Effects on the Thermodynamic Stability of Imines Formed from Glycine and Aromatic Aldehydes: Implications for the Catalytic Activity of Pyridoxal-5'-Phosphate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (43), 15815–15824.
- (226) Mikkelsen, K.; Nielsen, S. O. Acidity Measurements with the Glass Electrode in H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O Mixtures. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (5), 632–637.
- (227) Covington, A. K.; Paabo, M.; Robinson, R. A.; Bates, R. G. Use of the Glass Electrode in Deuterium Oxide and the Relation between the Standardized pD (paD) Scale and the Operational pH in Heavy Water. *Anal. Chem.* **1968**, 40 (4), 700–706.
- (228) Galster, H. *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*, 1 edition.; Wiley-VCH: Weinheim ; New York, NY, USA, 1991.
- (229) Kovaříček, P.; Lehn, J.-M. Merging Constitutional and Motional Covalent Dynamics in Reversible Imine Formation and Exchange Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (22), 9446–9455.

- (230) Tolstorozhev, G. B.; Skorniyakov, I. V.; Bel'kov, M. V.; Shadyro, O. I.; Brinkevich, S. D.; Samovich, S. N. IR Spectra of Benzaldehyde and Its Derivatives in Different Aggregate States. *Opt. Spectrosc.* **2012**, *113* (2), 179–183.
- (231) Read, E. S.; Thompson, K. L.; Armes, S. P. Synthesis of Well-Defined Primary Amine-Based Homopolymers and Block Copolymers and Their Michael Addition Reactions with Acrylates and Acrylamides. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (2), 221–230.
- (232) Escalante, J.; Carrillo-Morales, M.; Linzaga, I. Michael Additions of Amines to Methyl Acrylates Promoted by Microwave Irradiation. *Molecules* **2008**, *13* (2), 340–347.
- (233) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*, 1 edition.; Oxford University Press, 2003.
- (234) Li, M.-S.; Ma, C.-C. M.; Chen, J.-L.; Lin, M.-L.; Chang, F.-C. Epoxy–Polycarbonate Blends Catalyzed by a Tertiary Amine. 1. Mechanism of Transesterification and Cyclization. *Macromolecules* **1996**, *29* (2), 499–506.
- (235) Zhang, L.; Guo, W.; Liu, D.; Yao, J.; Ji, L.; Xu, N.; Min, E. Low Boiling Point Organic Amine-Catalyzed Transesterification for Biodiesel Production. *Energy Fuels* **2008**, *22* (2), 1353–1357.
- (236) Rathore, P. S.; Advani, J.; Rathore, S.; Thakore, S. Metal Nanoparticles Assisted Amine Catalyzed Transesterification under Ambient Conditions. *J. Mol. Catal. Chem.* **2013**, *377*, 129–136.
- (237) Dubey, A.; Khaskin, E. Catalytic Ester Metathesis Reaction and Its Application to Transfer Hydrogenation of Esters. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 3998–4002.
- (238) Stanton, M. G.; Gagné, M. R. The Remarkable Catalytic Activity of Alkali-Metal Alkoxide Clusters in the Ester Interchange Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (21), 5075–5076.
- (239) Harrod, J. F. Reactions of Primary Amines with Epoxides. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, *6* (24).
- (240) Azizi, N.; Saidi, M. R. Highly Chemoselective Addition of Amines to Epoxides in Water. *Org. Lett.* **2005**, *7* (17), 3649–3651.
- (241) Wu, J.; Xia, H.-G. Tertiary Amines as Highly Efficient Catalysts in the Ring-Opening Reactions of Epoxides with Amines or Thiols in H<sub>2</sub>O: Expeditious Approach to  $\beta$ -Amino Alcohols and  $\beta$ -Aminothioethers. *Green Chem.* **2005**, *7* (10), 708–710.
- (242) Han, S.; Kim, C.; Kwon, D. Thermal Degradation of Poly(ethyleneglycol). *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, *47* (2), 203–208.
- (243) PrevotEAU, A.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Universally Dispersible Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (49), 19961–19964.
- (244) Gude, K.; Narayanan, R. Colloidal Supported Metal Nanoparticles (CSMNs) as Effective Nanocatalysts for Liquid-Phase Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (26), 12716–12725.
- (245) Wang, C.; Daimon, H.; Lee, Y.; Kim, J.; Sun, S. Synthesis of Monodisperse Pt Nanocubes and Their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (22), 6974–6975.
- (246) Zhang, Z.-F.; Cui, H.; Lai, C.-Z.; Liu, L.-J. Gold Nanoparticle-Catalyzed Luminol Chemiluminescence and Its Analytical Applications. *Anal. Chem.* **2005**, *77* (10), 3324–3329.
- (247) Stevens, P. D.; Fan, J.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. Superparamagnetic Nanoparticle-Supported Catalysis of Suzuki Cross-Coupling Reactions. *Org. Lett.* **2005**, *7* (11), 2085–2088.
- (248) Oliveira, R. L.; Kiyohara, P. K.; Rossi, L. M. High Performance Magnetic Separation of Gold Nanoparticles for Catalytic Oxidation of Alcohols. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 144.
- (249) He, Y. P.; Wang, S. Q.; Li, C. R.; Miao, Y. M.; Wu, Z. Y.; Zou, B. S. Synthesis and Characterization of Functionalized Silica-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Superparamagnetic Nanocrystals for Biological Applications. *J. Phys. Appl. Phys.* **2005**, *38* (9), 1342–1350.

- (250) Zeng, T.; Yang, L.; Hudson, R.; Song, G.; Moores, A. R.; Li, C.-J. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle-Supported Copper(I) Pybox Catalyst: Magnetically Recoverable Catalyst for Enantioselective Direct-Addition of Terminal Alkynes to Imines. *Org. Lett.* **2011**, *13* (3), 442–445.
- (251) Yi, D. K.; Lee, S. S.; Papaefthymiou, G. C.; Ying, J. Y. Nanoparticle Architectures Templated by SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (3), 614–619.
- (252) Rossi, L. M.; Silva, F. P.; Vono, L. L. R.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Landers, R.; Machado, G. Superparamagnetic Nanoparticle-Supported Palladium: A Highly Stable Magnetically Recoverable and Reusable Catalyst for Hydrogenation Reactions. *Green Chem.* **2007**, *9* (4), 379.
- (253) Jin, M.-J.; Lee, D.-H. A Practical Heterogeneous Catalyst for the Suzuki, Sonogashira, and Stille Coupling Reactions of Unreactive Aryl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (6), 1119–1122.
- (254) Stevens, P. D.; Li, G.; Fan, J.; Yen, M.; Gao, Y. Recycling of Homogeneous Pd Catalysts Using Superparamagnetic Nanoparticles as Novel Soluble Supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions. *Chem. Commun.* **2005**, No. 35, 4435.
- (255) Hirakawa, T.; Tanaka, S.; Usuki, N.; Kanzaki, H.; Kishimoto, M.; Kitamura, M. A Magnetically Separable Heterogeneous Deallylation Catalyst: [CpRu(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(2-pyridinecarboxylato)]PF<sub>6</sub> Complex Supported on a Ferromagnetic Microsize Particle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009* (6), 789–792.
- (256) Schätz, A.; Hager, M.; Reiser, O. Cu(II)-Azabis(oxazoline)-Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@Silica-Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1,2-Diols. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (13), 2109–2115.
- (257) Zheng, Y.; Stevens, P. D.; Gao, Y. Magnetic Nanoparticles as an Orthogonal Support of Polymer Resins: Applications to Solid-Phase Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (2), 537–542.
- (258) Cookson, J. The Preparation of Palladium Nanoparticles. *Platin. Met. Rev.* **2012**, *56* (2).
- (259) Nativ-Roth, E.; Shvartzman-Cohen, R.; Bounioux, C.; Florent, M.; Zhang, D.; Szleifer, I.; Yerushalmi-Rozen, R. Physical Adsorption of Block Copolymers to SWNT and MWNT: A Nonwrapping Mechanism. *Macromolecules* **2007**, *40* (10), 3676–3685.
- (260) Sharma, S.; Kim, B.; Lee, D. Water-Soluble Pd Nanoparticles Capped with Glutathione: Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties. *Langmuir* **2012**, *28* (45), 15958–15965.
- (261) Yi, D. K.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. Synthesis and Applications of Magnetic Nanocomposite Catalysts. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (10), 2459–2461.
- (262) Kim, S.-W.; Park, J.; Jang, Y.; Chung, Y.; Hwang, S.; Hyeon, T.; Kim, Y. W. Synthesis of Monodisperse Palladium Nanoparticles. *Nano Lett.* **2003**, *3* (9), 1289–1291.
- (263) Son, S. U.; Jang, Y.; Yoon, K. Y.; Kang, E.; Hyeon, T. Facile Synthesis of Various Phosphine-Stabilized Monodisperse Palladium Nanoparticles through the Understanding of Coordination Chemistry of the Nanoparticles. *Nano Lett.* **2004**, *4* (6), 1147–1151.
- (264) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, 130227124211002.
- (265) Gude, K.; Narayanan, R. Colloidal Supported Metal Nanoparticles (CSMN) as Effective Nanocatalysts for Liquid-Phase Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (26), 12716–12725.
- (266) Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed, M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. *Org. Lett.* **2000**, *2* (15), 2385–2388.
- (267) Teranishi, T.; Miyake, M. Size Control of Palladium Nanoparticles and Their Crystal Structures. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (2), 594–600.

- 
- (268) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (27), 8340–8347.
- (269) Claridge, S. A.; Castleman, A. W.; Khanna, S. N.; Murray, C. B.; Sen, A.; Weiss, P. S. Cluster-Assembled Materials. *ACS Nano* **2009**, *3* (2), 244–255.
- (270) Fink, J.; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. Self-Organization of Nanosized Gold Particles. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (3), 922–926.
- (271) Amali, A. J.; Rana, R. K. Stabilisation of Pd(0) on Surface Functionalised Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles: Magnetically Recoverable and Stable Recyclable Catalyst for Hydrogenation and Suzuki–Miyaura Reactions. *Green Chem.* **2009**, *11* (11), 1781.
- (272) Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenylboronic Acid with Haloarenes in the Presence of Bases. *Synth. Commun.* **1981**, *11* (7), 513–519.
- (273) Costa, N. J. S.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. A Single-Step Procedure for the Preparation of Palladium Nanoparticles and a Phosphine-Functionalized Support as Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reactions. *J. Catal.* **2010**, *276* (2), 382–389.
- (274) Bortolotto, T.; Facchinetto, S. E.; Trindade, S. G.; Ossig, A.; Petzhold, C. L.; Vargas, J.; Rodrigues, O. E. D.; Giacomelli, C.; Schmidt, V. Polymer-Coated Palladium Nanoparticle Catalysts for Suzuki Coupling Reactions. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *439*, 154–161.



**Annexes**

---

## Annexe 1 – Techniques de caractérisations

Cette annexe regroupe les différentes techniques de caractérisations utilisées dans cette thèse classées par ordre alphabétique.

### ✓ ATG (Analyse thermogravimétrique)

Les analyses ATG ont été menées sur un Netzsch TG 209 F1 Libra dans des capsules en aluminium.

Détermination du taux de greffage sur particules de silice : un isotherme de 60 minutes à 120°C est réalisé avant d'augmenter la température à 590°C à une vitesse de 3°C/min sous 20 mL/min d'O<sub>2</sub>. Le taux de greffage est obtenu par comparaison de la perte de masse avec la silice non fonctionnalisée sur la gamme 120-590°C.

Stabilité thermique de matériaux composites : les expériences sont réalisées sous air (20 mL/min N<sub>2</sub> et 5 mL/min O<sub>2</sub>) à 190°C pendant 3 heures.

### ✓ DLS (Diffusion dynamique de la lumière)

Les mesures ont été effectuées avec un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System à laser He-Ne ( $\lambda = 632.8$  nm), permettant de travailler en diffusion statique ou dynamique de la lumière. Les solutions étudiées (environ 3 mL) sont introduites dans des cuves cylindriques spéciales en verre et étaient en régime très dilué ( $\sim 10^{-5}$  en volume dans l'éthanol). L'angle de détection varie entre 30° et 150°.

### ✓ DMA (Analyse mécanique dynamique)

L'analyse DMA a été réalisée sur un TA Q800 dans la géométrie tension de film. Une rampe de chauffage de 3°C/min de -100°C à 150°C a été appliquée. Les échantillons étaient de forme rectangulaire (10mm x 5mm x 1.5mm) et ont été soumis à des oscillations de 15  $\mu$ m d'amplitude à une fréquence de 1 Hz.

### ✓ DRX (Diffraction des rayons X)

L'analyse rayons X des échantillons a été effectuée sur un diffractomètre de poudre Philips X'Pert. La source est un tube de rayons X céramique à anode de cuivre (rayonnement monochromatique Cu K $\alpha$   $\lambda=1.5405\text{\AA}$ ) avec un filtre de nickel. Le goniomètre vertical  $\theta$ -2 $\theta$ , aligné par codage optique, permet une analyse entre 4° et 167°. Les échantillons étaient posés sur des plaques en verre standard pour diffraction sur poudre.

## ✓ FTIR (Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier)

Les spectres FTIR ont été réalisés sur un Bruker Tensor 27 équipé d'un bloc ATR ou en transmission avec des pastilles KBr. Les nombres d'onde sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . La fenêtre de mesure est  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .

## ✓ Gonflements

Composites époxy-acide/silice :

Des morceaux d'échantillon circulaires de 8 mm de diamètre ont été découpés à l'emporte-pièce dans des plaques de composites d'environ 1.5 mm d'épaisseur. L'échantillon a ensuite été placé dans une corbeille en papier filtre et immergé dans le solvant dans un récipient scellé. Il peut alors gonfler librement et les morceaux qui pourraient éventuellement se détacher sont récupérés dans le filtre. Les mesures de gonflement ont été réalisées après une semaine d'immersion en solvant à température ambiante. L'échantillon est séché sous vide une nuit à  $100^\circ\text{C}$  pour éliminer le solvant et déterminer la masse finale.

Pour chaque échantillon la masse initiale, la masse au maximum de gonflement et la masse après séchage sont mesurées ainsi que le volume initial et au maximum de gonflement de l'échantillon. Grâce à ces données, le taux de gonflement  $Q$  et la fraction de gel  $G$  peuvent être déterminés. Le gonflement  $Q$  de la matrice polymère des composites est défini de la manière suivante :

$$Q = \left( \frac{V_g}{V_f} \right)_m = \left( \frac{V_{\text{polymère réticulé}} + V_{\text{solvant}}}{V_{\text{polymère réticulé}}} \right) = \frac{(m_f - m_i \cdot \Phi_c) / \rho_m + (m_g - m_f) / \rho_s}{(m_f - m_i \cdot \Phi_c) / \rho_m}$$

$V_g$  et  $V_f$  sont respectivement le volume du matériau gonflé et après séchage ;  $m_i$ ,  $m_g$  et  $m_f$  les masses du matériau avant gonflement, dans l'état gonflé et après séchage ;  $\Phi_c$ ,  $\rho_m$  et  $\rho_s$  sont la fraction massique de charge, la densité de la matrice polymère et la densité du solvant dans lequel est réalisé le gonflement. La fraction de gel  $G$  des matériaux représente la portion réticulée qui ne se solubilise pas lors du gonflement du réseau. Elle peut être calculée avec l'équation :

$$G = \frac{m_f - m_i \cdot \Phi_c}{(1 - \Phi_c) \cdot m_i}$$

Matériaux PEG :

Les expériences de gonflement présentées dans le chapitre 5 ont été réalisées sur des échantillons cubiques de 1 à 10 mg immergés dans 3 mL de solvant (THF Chromatosolv ou eau Milli Q).



✓ PH-métrie

Les mesures de pH ont été réalisées avec un pHmètre Metrohm 691 équipé d'une sonde Unitrode® de Metrohm.

✓ Porosimétrie azote

L'isotherme d'adsorption du diazote à 77 K a été obtenue avec un Micromeritics ASAP 2020. L'échantillon (~2 g) a été préalablement dégazé à 160°C une nuit avant l'analyse.

✓ Potentiel Zêta

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur un Malvern Zetasizer Nano ZS90 à 25°C. La viscosité et la constante diélectrique ont été fixées à 0.8872 cP et 78.5 respectivement (eau). Les particules de silice ont été dispersées par ultrasons dans une solution de NaCl à 10 mM pour obtenir des suspensions à 0.01 wt% en particules. Le pH des solutions a été ajusté avec des solutions à 0.1 M d'HCl ou NaOH. Toutes les dispersions ont été analysées dans des cellules capillaires transparentes à usage unique de Malvern, préalablement lavées à l'éthanol absolu et à l'eau Milli-Q puis séchées sous flux de N<sub>2</sub>.

Les particules étudiées ont une taille moyenne de 100 nm. Le milieu est polaire, possède une forte constante diélectrique et la concentration en sels est supérieure à 10<sup>-3</sup> M. L'approximation de Smoluchowski a été utilisée pour calculer le potentiel zêta à partir des valeurs expérimentales de la mobilité électrophorétique.<sup>167</sup> Pour chaque valeur de pH, 5 *runs* de 12 *subruns* ont été réalisés. Les valeurs du potentiel présentées en **Figure 13** du chapitre 2 sont les valeurs moyennes obtenues à partir des 5 *runs* et la barre d'erreur représente la déviation des mesures.

✓ Relaxation de contraintes

Les expériences de relaxation de contraintes ont été réalisées sur une DMA TA Q800 en géométrie tension de film. Les échantillons étaient de forme rectangulaire (10mm x 5mm x 1.5mm). Une déformation de 3% a été imposée (dans le domaine de viscoélasticité linéaire). La température de l'expérience est indiquée sur le graphique.

✓ RMN 1H (Résonance magnétique nucléaire du proton)

Les spectres RMN ont été obtenus sur un spectromètre Bruker AC300 400 MHz. Le solvant utilisé est le plus souvent du chloroforme deutéré (Eurisotop). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS). Le pic résiduel du solvant est à 7.26 ppm. De l'eau deutérée de chez Eurisotop a été utilisée dans les chapitres 4 et 5 (pic solvant à 4,79 ppm).

✓ Spectroscopie UV-Vis

Pour les mesures d'absorbance dans le domaine de l'UV-visible (190-800 nm), un spectromètre Shimadzu UV-2401PC et des cuves en quartz Suprasil QS ont été utilisés.

✓ TEM (Microscopie électronique à transmission)

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss CEM 902 (source en tungstène) de résolution 0.5 nm. La tension d'accélération est de 80 kV. La gamme de grossissements accessibles est 150x à 400 000x. Le support utilisé pour l'observation des échantillons était une grille de cuivre 400 mesh recouverte d'un film de carbone pour les dispersions de particules, ou une simple grille de cuivre 400 mesh sans carbone pour les observations de coupes de composites (Electron Microscopy Sciences). Les images présentées dans cette thèse ont été obtenues à l'aide d'une camera ProgRes® MFscan (1.4 megapixel, couleur ou monochrome, Microscanning jusqu'à 12.5 megapixel).

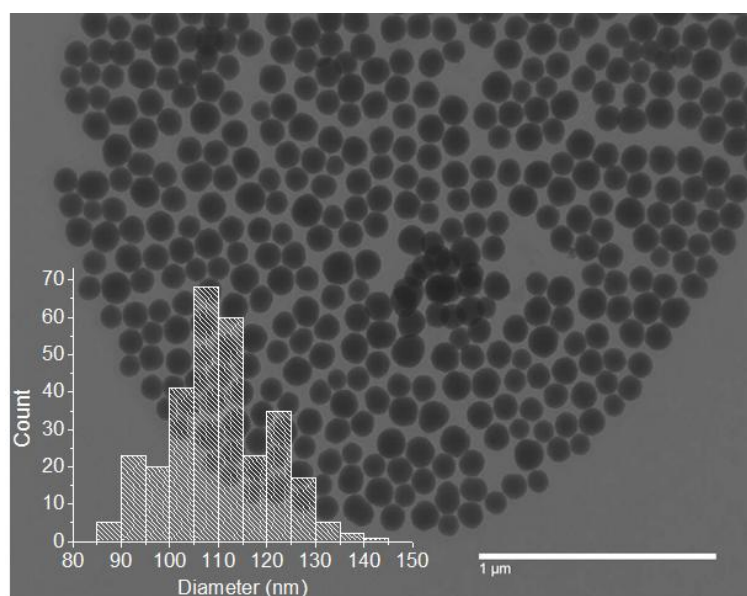
Des tranches de 60 à 80 nm de matériaux composites ont été obtenues par découpe à -100°C à une vitesse de 1 mm/s par ultracryotomie avec un Leica Ultracut UCT équipé d'un couteau en diamant (Diatome Cryo 35°, 2.0 mm).

✓ Traction

Les essais de traction ont été réalisés à 25°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) ou 100°C (four) sur une machine de traction Instron 5564. Les échantillons sont en forme d'os de chien standard (10mm x 2mm x 1.5mm). La vitesse de déformation est de 10 mm/min. Un extensomètre vidéo a été utilisé pour déterminer précisément la déformation. Chaque échantillon a été conservé au moins 24 heures dans une chambre climatique à 25°C à taux d'humidité contrôlé avant l'essai. Le module d'Young des matériaux est déterminé par ajustement linéaire de la courbe de contrainte pour une déformation comprise entre 1 et 3%.

## Annexe 2 - Synthèse de nanoparticules de silice de taille contrôlée

La synthèse des particules de silice par hydrolyse/condensation de TEOS est simple à réaliser mais il est plus délicat de prévoir la taille et la dispersité des particules, leur contrôle dépendant de beaucoup de paramètres. Nous souhaitons avoir une gamme de tailles de particules allant de 50 nm jusqu'au micron, avec une dispersité resserrée. Afin d'étudier l'influence des divers paramètres de synthèse, une procédure menée à 23°C et conduisant à la formation de particules de 100 nm a été choisie comme témoin (échantillon 1, **Tableau 23**). Cette synthèse est reproductible (dix synthèses ont donné un même rayon moyen +/- 2nm). Les particules observées par microscopie électronique à transmission (TEM) sont sphériques, de diamètre  $100 \pm 10$  nm (**Figure 35**). Le protocole expérimental a ensuite été modifié afin d'obtenir des particules de diamètre moyen différent. La concentration en TEOS a été gardée constante à 0.12 M sauf pour les deux derniers échantillons. La concentration en H<sub>2</sub>O tient compte du pourcentage d'eau dans la solution ammoniacale. La température ambiante variant entre 23 et 27°C et jouant un rôle important sur la taille finale des particules, elle est précisée pour chaque échantillon. Le **Tableau 23** résume les conditions opératoires de chaque synthèse réalisée ainsi que les caractéristiques de particules obtenues.



**Figure 179** - Particules de silice synthétisées selon le procédé Stöber (échantillon 1)

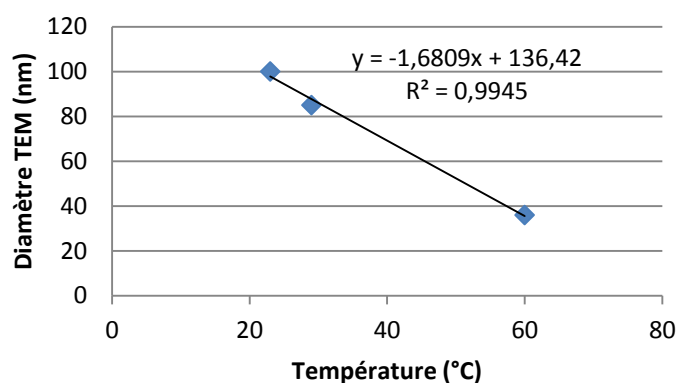
Echantillon	T (°C)	Solvant	[NH <sub>3</sub> ] (M)	[TEOS] (M)	[H <sub>2</sub> O] (M)	[NaCl] (mM)	t (h)
1	23	Ethanol	1	0.12	1.75	-	24
2	29	Ethanol	1	0.12	1.75	-	24
3	29	Méthanol	1	0.12	1.75	-	24
4	60	Ethanol	1	0.12	1.75	-	24
5	29	Ethanol	0.5	0.12	0.9	-	24
6	60	Ethanol	1	0.12	1.75	-	24

7	60	Ethanol	1	0.12	1.75	-	24
8	23	Ethanol	0.75	0.12	1.3	-	24
9	23	Ethanol	0.75	0.12	1.3	-	24
10	23	Ethanol	1	0.12	4.3	-	24
11	23	Méthanol	1	0.12	4.3	-	24
12	23	Ethanol	1	1	21.8	10	4
13	23	Ethanol	1	1	21.8	-	4

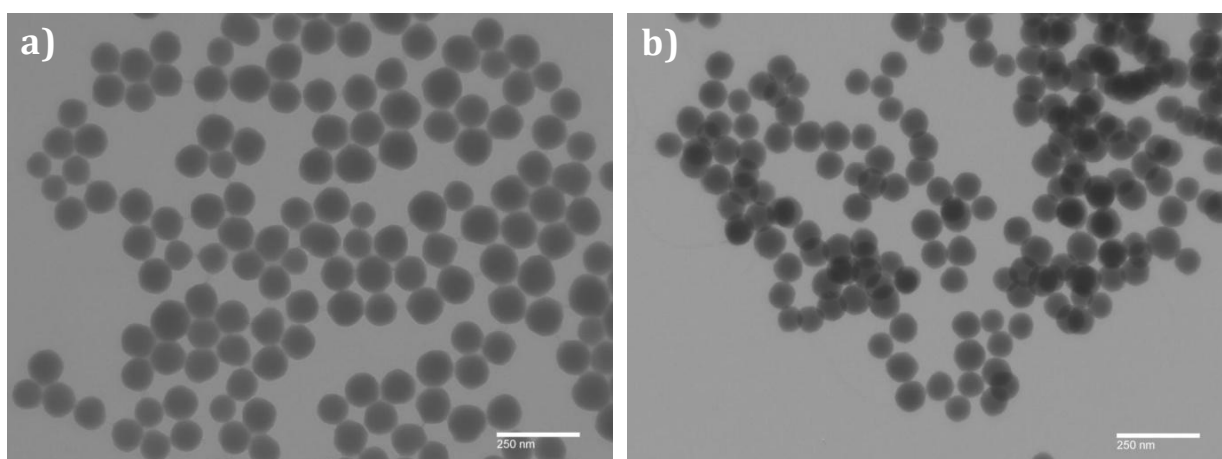
**Tableau 23** – Conditions opératoires des différents échantillons étudiés

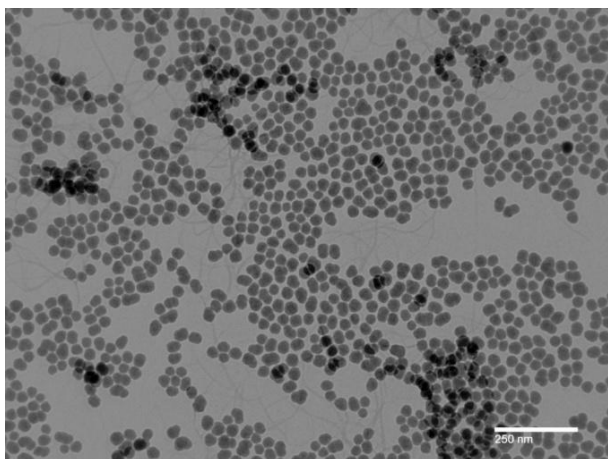
✓ Température

Pour juger de l'effet de la température de synthèse sur la taille des particules de silice formées, les échantillons 1, 2, 4, 6 et 7 peuvent être comparés. L'évolution du diamètre moyen des particules mesuré par TEM en fonction de la température ainsi que leur allure sont présentées en **Figure 180** et **Figure 181**.



**Figure 180** – Evolution de la taille des particules de silice formées en fonction de la température de synthèse





**Figure 181** – Images TEM des particules de silice formées à différentes températures : échantillons 1 (a, 23°C), 2 (b, 29°C) et 4 (c, 60°C)

(échelle : 250 nm)

Le **Tableau 24** permet de comparer les résultats obtenus par analyse des clichés TEM (sur un échantillon de 300 particules) et en diffusion dynamique de la lumière (DLS, angles de 30°-150° par pas de 10°). Pour cette dernière, la méthode des cumulants a été réalisée au deuxième ordre et donne  $R_{H,CUM}$  et PDI (moyenne des résultats aux différents angles).  $PDI_{90^\circ}$  est la polydispersité obtenue à l'angle 90°. La comparaison de PDI et  $PDI_{90^\circ}$  permet de juger de la qualité de la dispersion (présence d'agrégats etc...). Enfin,  $R_{H,CONTIN}$  est le rayon hydrodynamique des particules obtenu par la méthode de Contin (cf. Annexe sur la diffusion de la lumière pour des explications plus détaillées).

Echantillon	T (°C)	$R_{TEM}$ (nm)	$R_{H,CUM}$ (nm)	$PDI_m$ (%)	$PDI_{90^\circ}$ (%)	$R_{H,CONTIN}$ (nm)
1	23	50	-	-	-	-
2	29	42.5	48.5	10.5	2	49.2
4	60	18	23.5	13.4	7.7	21.8
6	60	-	23.1	-	6.7	24
7	60	-	19.8	-	3	20

**Tableau 24** – Rayons géométriques (TEM), rayons hydrodynamiques (DLS) et polydispersité

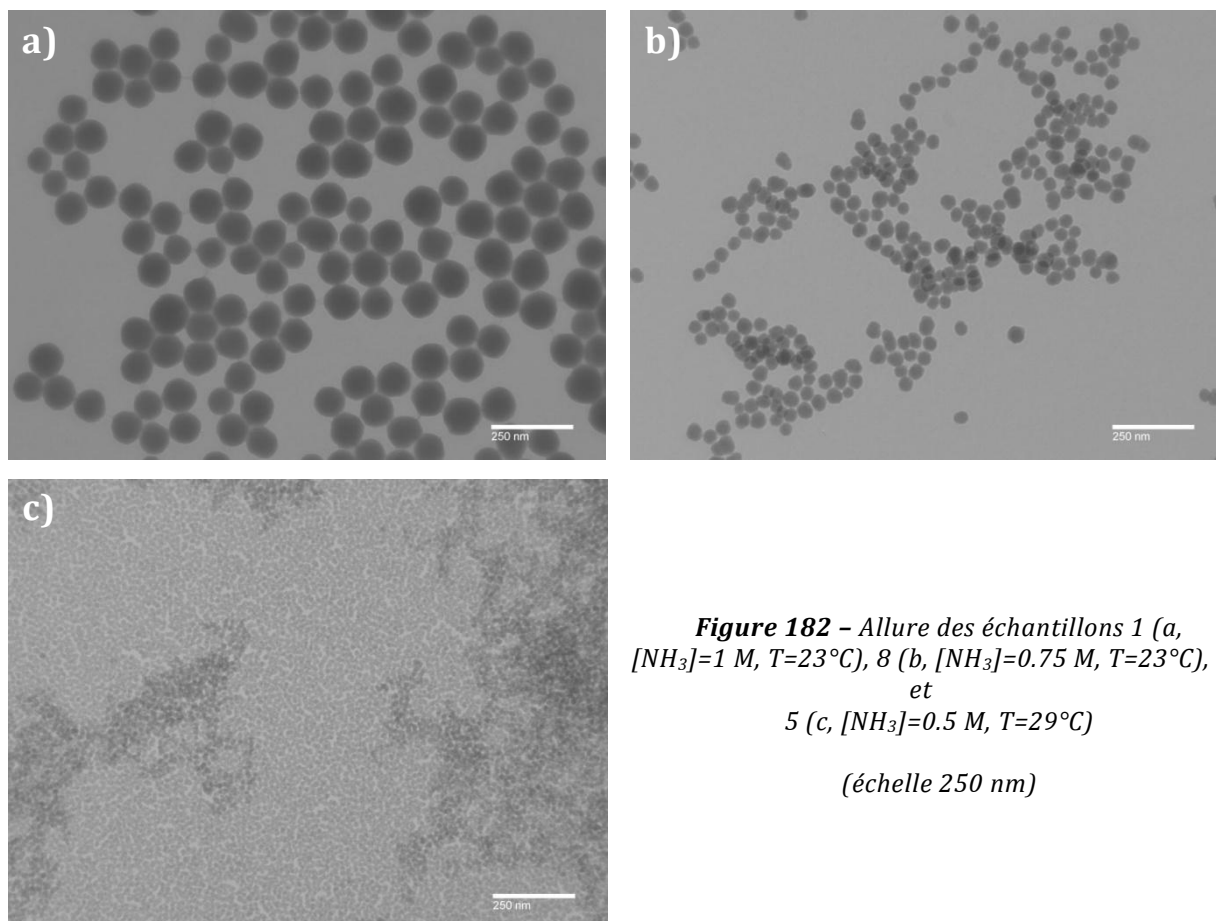
On note que la décroissance en taille est linéaire avec la montée en température. A 60°C, les particules ont une taille moyenne de 36 nm. D'après la droite de régression obtenue, à 78°C - température d'ébullition du solvant - le diamètre des particules devrait être d'environ 5 nm. Il doit donc être possible de diminuer encore la taille des particules par élévation de la température. Cependant, l'image TEM (**Figure 181c**) montre qu'à 60°C les particules ne sont plus tout à fait sphériques bien qu'encore distinctes. Les échantillons 6 et 7 démontrent la reproductibilité de la synthèse à 60°C, avec des rayons hydrodynamiques à +/- 2 nm.

#### ✓ Concentration en ammoniacque

L'effet de la quantité d'ammoniacque ajoutée a également été étudié (échantillons 1, 5, 8 et 9). La **Figure 182** présente l'allure des particules de silice obtenues. On observe que diminuer la concentration en ammoniacque diminue la taille des particules (**Tableau 25**). Cependant, à très faible concentration en ammoniacque, les particules sont très petites

(7.5nm de rayon, **Figure 182d**) mais non sphériques et forment des amas. En conséquence, la polydispersité de l'échantillon est importante.

Il est intéressant de noter que les particules de silice formées selon le procédé Stöber sont bien sphériques et monodisperses pour des tailles comprises entre 200 et 1000 nm de diamètre. En dessous de 200 nm, les particules sont plus polydisperses. Ceci est directement lié à la méthode de formation des particules (polycondensations pour former un réseau polymère dense et surface fractale).



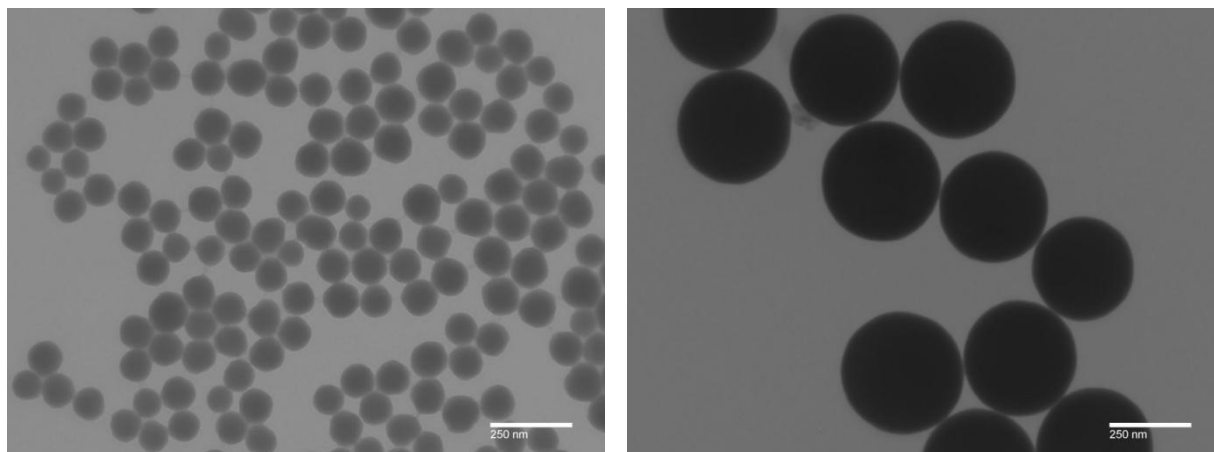
**Figure 182** - Allure des échantillons 1 (a,  $[NH_3]=1 M$ ,  $T=23^\circ C$ ), 8 (b,  $[NH_3]=0.75 M$ ,  $T=23^\circ C$ ), et 5 (c,  $[NH_3]=0.5 M$ ,  $T=29^\circ C$ )  
(échelle 250 nm)

Echantillon	$[NH_3]$ (M)	$R_{TEM}$ (nm)	$R_{H,CUM}$ (nm)	$PDI_m$ (%)	$PDI_{90^\circ}$ (%)	$R_{H,CONTIN}$ (nm)
1	1	50	-	-	-	-
5	0,5	7.5	13.7	15.4	14	13.1
8	0,75	22.5	28.6	7.3	3.2	27.7
9	0,75	-	26.4	-	4	25.8

**Tableau 25** - Rayons géométriques (TEM), rayons hydrodynamiques (DLS) et polydispersité

✓ Concentration en eau

L'étude a été effectuée à concentrations en TEOS et en ammoniacs constantes, l'eau distillée étant ajoutée au milieu réactionnel tout en gardant constant le volume total du mélange (échantillons 1 et 10, tableau 6). L'augmentation de la concentration en eau conduit à des particules de silice plus grosses (**Figure 183**).



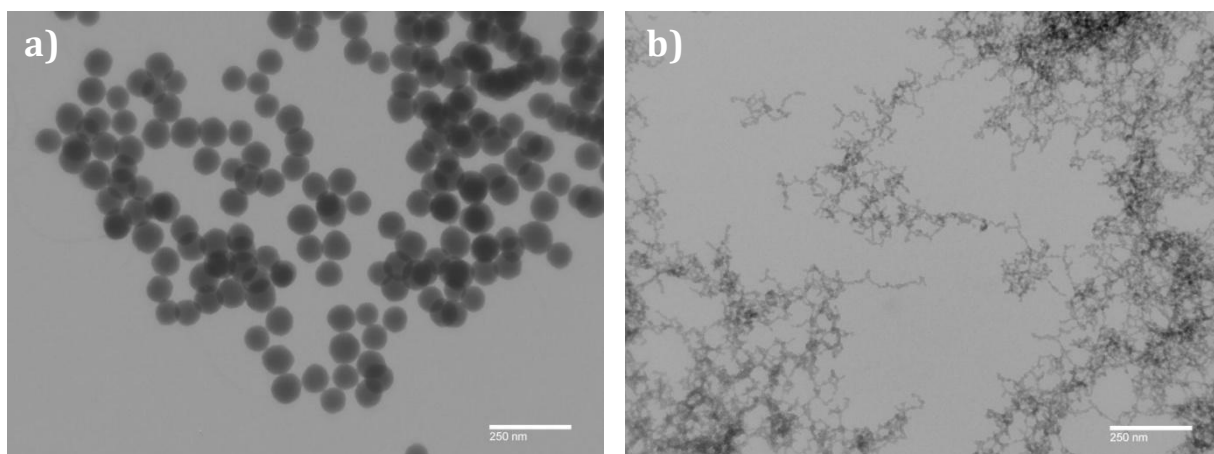
**Figure 183** – Allure des échantillons 1 (gauche,  $[H_2O]=1.75$  M) et 10 (droite,  $[H_2O]=4.3$  M), échelle 250 nm

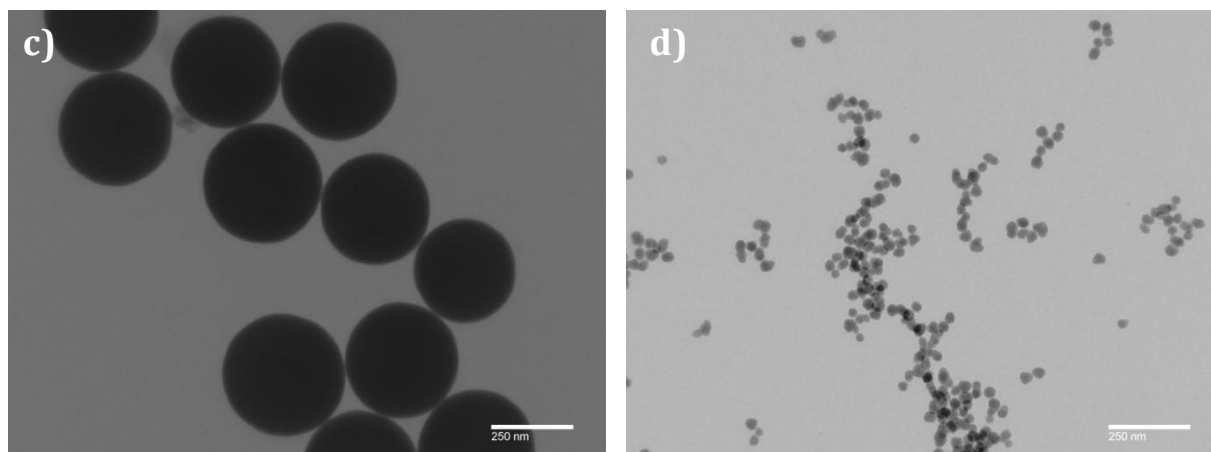
Echantillon	$[H_2O]$ (M)	$R_{TEM}$ (nm)	$R_{H,CUM}$ (cm)	$PDI_m$ (%)	$PDI_{90^\circ}$ (%)	$R_{H,CONTIN}$ (nm)
1	1,75	50	-	-	-	-
10	4,3	182	180	14	2	172

**Tableau 26** – Rayons géométriques (TEM), rayons hydrodynamiques (DLS) et polydispersité

✓ Solvant

La taille de la chaîne carbonée de l'alcool utilisé comme solvant a une influence non négligeable sur la taille et la forme des particules de silice. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 184, remplacer l'éthanol par du méthanol non seulement diminue fortement la taille des particules mais également modifie leur forme (échantillons 2, 3 et 10, 11). Dans le méthanol, la taille des particules est difficilement prévisible. On note une forte polydispersité due à la formation d'amas, et une instabilité sur le long terme des dispersions. Pour ces raisons, l'étude dans le méthanol n'a pas été menée plus loin.





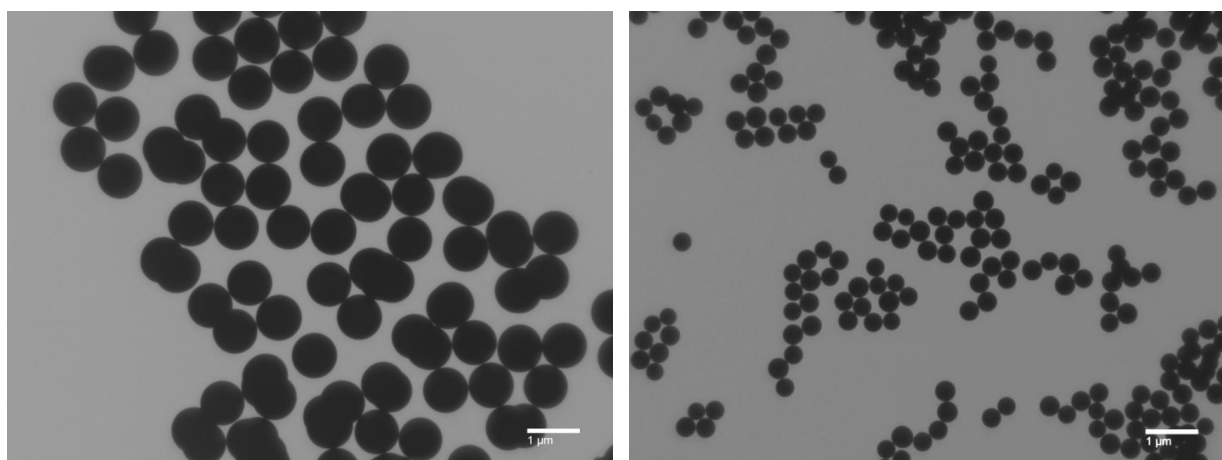
**Figure 184** - Effet de la nature du solvant sur les particules de silice formées - échantillon 2 (a, éthanol,  $T=29^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=1.75\text{ M}$ ), 3 (b, méthanol,  $T=29^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=1.75\text{ M}$ ), 10 (c, éthanol,  $t=23^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=4.3\text{ M}$ ), et 11 (d, méthanol,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]=4.3\text{ M}$ ), échelle 250 nm

Echantillon	T (°C)	Solvant	$R_{\text{TEM}}$ (nm)	$R_{\text{H,CUM}}$ (nm)	$\text{PDI}_m$ (%)	$\text{PDI}_{90^{\circ}}$ (%)	$R_{\text{H,CONTIN}}$ (nm)
2	29	Ethanol	42.5	48.5	10.5	2	49.2
3	29	Méthanol	8-12	15	20	26	14
10	23	Ethanol	182	180	14	2	172
11	23	Méthanol	16	27.5	8.3	7.6	27.2

**Tableau 27** - Rayons géométriques (TEM), rayons hydrodynamiques (DLS) et polydispersité

#### ✓ Force ionique

Les échantillons 12 et 13 présentent les mêmes conditions opératoires hormis que 10 mM de NaCl ont été ajoutés dans le milieu de synthèse 12. La force ionique du milieu a un impact très fort puisqu'avec 10 mM de NaCl, la taille des particules de silice double (**Figure 185**).



**Figure 185** - Allure des échantillons 12 (gauche,  $[\text{NaCl}]=10\text{ mM}$ ) et 13 (droite,  $[\text{NaCl}]=0\text{ M}$ ), échelle 1  $\mu\text{m}$



---

<i>Echantillon</i>	<i>[NaCl]</i> <i>(mM)</i>	<i>R<sub>TEM</sub></i> <i>(nm)</i>	<i>R<sub>H,CUM</sub></i> <i>(nm)</i>	<i>PDI<sub>m</sub></i> <i>(%)</i>	<i>PDI<sub>90°</sub></i> <i>(%)</i>	<i>R<sub>H,CONTIN</sub></i> <i>(nm)</i>
12	10	800	940	6	-	950
13	0	350	400	1	-	400

**Tableau 28** – Rayons géométriques (TEM), rayons hydrodynamiques (DLS) et polydispersité

En conclusion, à partir du procédé Stöber et en jouant sur la température de synthèse, la quantité des réactifs et la force ionique du milieu, nous avons obtenu des particules de silice dans une gamme de diamètre de 50 nm à 1 µm.

## Functional Nanoparticles for Vitriimer Composites and Catalysis Applications

### English abstract

The control of the interactions between particles and their environment is essential when dealing with colloids in order to reach desired properties. In this study, reversible covalent bonds were used as interfacial interactions in two systems: vitriimer composite materials and nanocatalysis in solution. The aim of this work was to develop materials which present original properties thanks to interfacial dynamic bonds. In composites, the introduction of dynamic covalent bonds between a vitriimer matrix and the fillers enables to improve mechanical properties while preserving vitriimer properties. Two vitriimer matrices based on two different exchange reactions, *transesterification* or *transimination*, have been studied. Imine bonds are reversible bonds that can dissociate in presence of water. We demonstrate that polyimine vitrimers can be reshaped and recycled under mild conditions. The reversibility of the imine bond can also be used to control the stability of a colloidal dispersion. Indeed, grafting of polymers on particles surface through reversible covalent bonds give them steric stabilization in good solvent of the chains. Dissociation of these bonds triggers detachment of the polymer chains and induces particle aggregation. This concept was applied to a catalytic system composed of palladium nanoparticles adsorbed onto silica particles. Polymer chains not only improve the dispersion of the whole catalytic system but also limit the leaching and aggregation of the palladium nanoparticles. As a consequence, the catalytic efficiency of the particles can be preserved over several cycles.

Keywords: composites, silica, particles, vitriimer, interfaces, dynamic covalent chemistry, nanocatalysis.

**Aurélie LEGRAND**

## **Nanocharges fonctionnelles pour Vitrimeres et Catalyse**

### Résumé en français

En Science des colloïdes, il est fondamental de contrôler les interactions entre les particules et leur environnement pour obtenir les propriétés souhaitées. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la chimie covalente réversible à l'interface particule/polymère dans deux domaines très différents : les composites vitrimères et la nanocatalyse en solvant. Le but était de former des systèmes innovants grâce à la présence de liens covalents réversibles aux interfaces. Dans les composites, les liens réversibles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques tout en limitant l'impact des charges sur les propriétés vitrimères des matériaux. Deux matrices vitrimères basées sur des réactions d'échange de nature différentes ont été étudiées : un polyester et une polyimine. L'avantage du lien imine est de pouvoir, sous certaines conditions, être dissociable. Les vitrimères polyimines peuvent donc être remis en forme et recyclés. La réversibilité du lien imine peut aussi être exploitée pour contrôler la dispersion/agrégation de colloïdes en solvant : lorsque les chaînes sont liées, elles confèrent une stabilisation stérique aux particules mais lorsqu'elles sont détachées, les particules s'agrègent et peuvent être récupérées facilement. Ce concept a été développé sur un système catalytique composé de nanoparticules de palladium supportées sur des particules de silice. Les chaînes greffées améliorent la dispersion et les taux de conversion du système catalytique et stabilisent les nanoparticules de palladium à la surface de la silice, limitant leur lessivage et leur agrégation. L'efficacité catalytique du système est ainsi conservée sur plusieurs cycles.

Mots-clés : composites, silice, particules, vitrimère, interfaces, chimie covalente réversible, nanocatalyse.