



HAL
open science

Synthèse et étude de réseaux élastomères réticulés réversiblement

Pierre Berto

► **To cite this version:**

Pierre Berto. Synthèse et étude de réseaux élastomères réticulés réversiblement. Polymères. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0718 . tel-02367466

HAL Id: tel-02367466

<https://theses.hal.science/tel-02367466v1>

Submitted on 18 Nov 2019

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.

THESE
PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Pierre BERTO

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPECIALITE : POLYMERES

**Synthèse et étude de réseaux élastomères réticulés
réversiblement**

Soutenue publiquement le 17 Novembre 2017, devant le jury composé de :

M. F. TOURNILHAC	Directeur de Recherche CNRS - ESPCI Paris	Rapporteur
M. L. BOUTEILLER	Directeur de Recherche CNRS - IPCM Paris	Rapporteur
M. S. CARLOTTI	Professeur Bordeaux-INP – LCPO	Président
M. J.-M. RAQUEZ	Chargé de recherche FNRS - Université de Mons	Examineur
M. F. PERUCH	Directeur de Recherche CNRS – LCPO Bordeaux	Co-Directeur
M. S. GRELIER	Professeur de l'université de Bordeaux – LCPO	Co-Directeur

REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques de Pessac (LCPO), laboratoire dirigé Sébastien LECOMMANDOUX. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de nous faire confiance en nous permettant de diffuser nos résultats à travers le monde par le biais de congrès scientifiques.

François TOURNILHAC, Laurent BOUTEILLER, Jean-Marie RAQUEZ et Stéphane CARLOTTI ont été les deux examinateurs et rapporteurs de ce manuscrit respectivement. Je tiens à les remercier pour avoir accepté d'être membres du Jury de cette thèse. Les différents échanges que nous avons eu lors de la soutenance a permis d'avoir un regard différent sur le travail présenté et d'améliorer la compréhension de certains phénomènes observés. Merci pour leur expertise scientifique et le temps qu'ils ont consacré pour ce manuscrit.

Frédéric PERUCH et Stéphane GRELIER ont été mes deux encadrants durant ces 3 années. Je les remercie pour m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse. En effet, un candidat dont la formation initiale est la Biologie et Biochimie ne semble pas forcément être le candidat idéal pour faire une thèse en chimie des polymères. Mais grâce aux nombreuses réunions programmées (ou non dans la majorité des cas) ainsi qu'au personnel scientifique du LCPO, je pense que cette thèse a pu aboutir à plusieurs résultats intéressants, et a permis d'ouvrir la voie pour des recherches futures.

En personnel scientifique cité précédemment, je tiens à nommer Anne-Laure WIRIOTIUS (alias ALW), Gérard DIMIER (alias Gégé), Emmanuel IBARBOURE, Cédric Le COZ et Christophe SCHATZ pour m'avoir formé sur les différents appareillages et avoir pris du temps pour m'apprendre à analyser les résultats obtenus.

Je tiens aussi à remercier Carlos LARRAYA et Aude MAGUER de l'Aquitaine Science Transfert (AST) pour nous avoir accompagnés dans la rédaction des brevets de cette thèse. Très disponibles et très réactifs, ils ont été présents autant que nécessaire.

Philippe BARTHELEMY, Daniel TATON et Christophe SCHATZ sont trois scientifiques qui par leur charisme et leur passion pour la science m'ont donné envie de me diriger dans la chimie dans un premier temps pour de me spécialiser dans un second temps dans les polymères. Merci à eux.

Ces trois années au LCPO ont aussi été un formidable moyen de rencontrer de nombreuses personnes formidables telles que le Genou cagneux, Jérémie, Océan, Lamberto, la Miche, La blonde d'aquitaine, Francis, un membre des 2be3, ALW, petit Sav, QP, Lucie, Léa, Ségo, Baka ou encore l'homme chat et le père pinat.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis de longue date pour m'avoir soutenu (et supporté !) durant ces trois années. En effet la thèse est parfois éprouvante, le moral ainsi que la patience peuvent être mis à rude épreuve. Mais cette thèse a pu se terminer sans encombre, merci à eux.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications

- Telechelic polybutadienes or polyisoprenes precursors for recyclable elastomeric networks. P. Berto, S. Grelier, F. Peruch. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38, 1700475
- Recyclable telechelic cross-linked polybutadiene based on reversible Diels-Alder chemistry. P. Berto, A. Pointet, C. le Coz, S. Grelier, F. Peruch. *Macromolecules*, **2018**, DOI: 10.1021/acs.macromol.7b02220.
- Controlled degradation of polyisoprene and polybutadiene: a comparative study of two methods P. Berto, S. Grelier, F. Peruch., Submitted (Septembre 2017).

Brevets

- Brevet n°1 : "Recyclable cross-linked diene elastomers comprising furanyl groups and precursors thereof" P. Berto, S. Grelier, F. Peruch, EP 17305389.3, 31/03/2017
- Brevet n°2 : "Recyclable cross-linked diene elastomers comprising furanyl groups and precursors thereof" P. Berto, S. Grelier, F. Peruch, EP 17306595.4, 17/11/17

Communication orale

- Recyclable elastomeric networks based on reversible cross-linking chemistry. ACS n°253, Avril 2017, San Francisco, Etats-unis.

Posters scientifiques

- Reversible crosslinking of telechelic polybutadiene: A new approach toward recyclability of elastomers. APME, Mai 2017, Ghent, Belgique.
- Toward reversible cross-linking of polybutadiene and polyisoprene. Journée Ecole Doctorale, Mai 2016, Bordeaux, France.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. Introduction	9
II. Dégradation contrôlée des polydiènes	11
II.1. Dégradation par des systèmes oxydant-réducteur	11
II.2. Dégradation par voie photochimique	12
II.3. Dégradation par les ultrasons	14
II.4. Dégradation par métathèse	14
II.5. Dégradation par voie biologique.....	16
II.6. Dégradation par ozonolyse	17
II.7. Dégradation par l'acide periodique	19
III. Modification chimique des polydiènes	22
III.1. Modifications le long de la chaîne	22
III.1.1. Modification par maléisation	23
III.1.2. Modification par époxydation	25
III.1.3. Modification par thiol-ène	27
III.2. Modifications aux extrémités des chaînes	29
IV. Réticulation réversible des polydiènes	33
IV.1. Réticulation réversibles des polymères via des liaisons covalentes réversibles	33
IV.1.1. Diels-Alder	34
IV.1.2. Alcoxyamines.....	37
IV.1.3. Transestérification.....	38
IV.1.4. Autres systèmes covalents dynamiques	39
IV.2. Réticulation réversibles des polymères par interactions non-covalentes	41
IV.2.1. Interactions par liaisons hydrogène	41
IV.2.2. Autres interactions	44
V. Conclusion	46
CHAPITRE II. DEGRADATION CHIMIQUE CONTROLEE DU POLYISOPRENE ET DU POLYBUTADIENE	57
I. Introduction	59
II. Controlled degradation of polyisoprene and polybutadiene: a comparative study of two methods	60
II.1. Introduction	61

II.2.	Experimental section	62
II.3.	Results and discussions	65
II.3.1.	Conclusion	78
II.3.2.	Supporting information.....	79
CHAPITRE III. MODIFICATION CHIMIQUE LE LONG DE LA CHAÎNE DU POLYISOPRENE OU DU POLYBUTADIENE ET RETICULATION REVERSIBLE		85
I.	Introduction	87
II.	Modification chimique des chaînes de PI et PB par réaction d'hydroboration amination : vers un réseau réversible	88
II.1.	Introduction	88
II.2.	Modification des polydiènes : synthèse et caractérisation.....	92
II.3.	Caractérisations thermiques et mécaniques des polymères modifiés par aminoboration	101
II.4.	Conclusion	105
III.	Recyclable 1,4-cis polyisoprene and polybutadiene network obtained by well-defined chemical modifications of chain based on the Diels-Alder reaction.	109
III.1.	Introduction	110
III.2.	Experimental section	111
III.3.	Results and discussions	117
III.4.	Conclusion	128
III.5.	Supporting Information	132
CHAPITRE IV. MODIFICATION CHIMIQUE DES BOUTS DE CHAINES DU POLYISOPRENE OU DU POLYBUTADIENE ET RETICULATION REVERSIBLE		141
I.	Introduction	143
II.	Telechelic polybutadienes or polyisoprenes precursors for recyclable elastomeric networks	144
II.1.	Introduction	145
II.2.	Experimental section	146
II.3.	Results and discussion	151
II.4.	Conclusion	160
II.5.	Supporting Information	161
III.	Recyclable telechelic cross-linked polybutadiene based on reversible Diels-Alder chemistry.....	167
	Abstract	167
III.1.	Introduction	168
III.2.	Experimental section	169
III.3.	Results and discussion	173

III.4.	Conclusion	187
III.5.	Supporting Information	188
IV.	Supramolecular reversible network from ureidopyrimidone telechelic polybutadiene.	193
IV.1.	Introduction	194
IV.2.	Experimental section	195
IV.3.	Results and discussion	200
IV.4.	Conclusion	209
IV.5.	Supporting information.....	211
	CONCLUSION GENERALE	215

LEXIQUE DES ABREVIATIONS UTILISEES

9-BBN : 9-borabicyclo[3.3.1]nonane

AT-EPB: Polybutadiène époxydé aldéhyde téléchélique

AT-PB : Polybutadiène aldéhyde téléchélique

AT-PI : Polyisoprène aldéhyde téléchélique

AT-EPI : Polyisoprène époxydé aldéhyde téléchélique

CT-PB : Polybutadiène carbonyle téléchélique

CT-PI : Polyisoprène carbonyle téléchélique

Đ : Dispersité

DA : réaction de Diels-Alder

DBTDL : Dilaurate de dibutylétain

DBTL : Dilaurate de dibutyle étain

DCM : Dichlorométhane

DEA : DiEthanol Amine

DMA : Analyse Mécanique Dynamique

DP : Degré de polymérisation

DSC : Analyse enthalpique différentielle

EPB : Polybutadiène époxydé

EPB : Polybutadiène époxydé

EPI : Polyisoprène époxydé

EPI : Polyisoprène époxydé

HT-PB : Polybutadiène hydroxyle téléchélique

HT-PI : Polyisoprène hydroxyle téléchélique

IR : Spectroscopie infrarouge

Min : Minute(s)

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

M_w : Masse molaire moyenne en poids

NaBH_4 : Tétrahydruoborate de sodium

$\text{NaBH}(\text{OAc})_3$: Sodium triacétoxyborohydrure

NR : Caoutchouc naturel

PB : Polybutadiène

PCL : Polycaprolactone

PI : Polyisoprène

PS : Polystyrène

PU : Polyuréthane

rDA : réaction de *retro*Diels-Alder

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEC : Chromatographie d'Exclusion Stérique

Tg : Température de transition vitreuse

TGA : Analyse ThermoGravimétrique

UPy : Uréidopyrimidinone

INTRODUCTION GENERALE

Issu de différentes plantes comme l'Hévéa, le caoutchouc naturel (NR) est utilisé par les habitants d'Amérique centrale et du sud depuis plus de cinq siècles. Le latex issu des arbres une fois déshydraté était alors moulé pour former des balles, bottes, torches ou encore toile enduites. C'est à partir de la fin du 18^{ème} siècle que des chercheurs européens décrivent cette matière et inventent la gomme à effacer et l'imperméabilisation des étoffes. Se sont alors succédé un grand nombre de découvertes au fil des années concernant le caoutchouc comme la mastication par Thomas Hancock en 1819, le procédé de dissolution pour l'imperméabilisation des tissus par Charles Mackintosh ou encore la vulcanisation au soufre en 1839 par Charles Goodyear. Le réseau tridimensionnel obtenu après cette réaction de réticulation est capable de retrouver sa forme initiale après déformation à basse comme à haute température. Aujourd'hui, les caoutchoucs réticulés sont largement utilisés dans la vie de tous les jours, on les retrouve dans les pneumatiques, les systèmes de joints d'étanchéités, les courroies, les systèmes antivibratoires ou encore dans des pièces d'aéronautique.

De manière plus précise, la réticulation des polymères consiste à lier de manière chimique ou physique des chaînes de polymères linéaires ou ramifiés entre elles dans le but d'améliorer les propriétés du polymère. Sous le terme « propriétés » cité précédemment, on sous entend généralement pour les matériaux élastomères la résistance aux gaz, aux solvants, à la température, à la déformation, à l'écoulement, à la fatigue, à l'abrasion ... En effet, sans cette réticulation, les chaînes de polymères vont inévitablement glisser les unes par rapport aux autres lors de sollicitations dynamiques et le matériel va être déformé de manière irréversible. C'est ce que l'on nomme le fluage.

Malgré tous ces avantages, les systèmes caoutchoutiques réticulés ont un inconvénient majeur : l'irréversibilité de la réaction de vulcanisation. Avec plus de 27 millions de tonnes de caoutchoucs consommés dans le monde en 2016 dont 400 000 tonnes en France, une énorme quantité de déchets est alors produite chaque année. En France, la majeure partie de ces déchets caoutchoutiques sont issus des pneumatiques usagés (70 %). Une directive européenne en 2003 a interdit la mise en décharge de ces pneumatiques afin de favoriser leur valorisation et leur recyclage sous forme d'énergie thermique par combustion du pneumatique, sous forme de granulats utilisables en aciérie, pour la fabrication de revêtements d'aires de jeu ou de tapis ferroviaires ou encore pour le rechapage de pneus.

Dans cette optique de recyclage efficace des caoutchoucs et d'économie des matières premières, l'objectif général de la thèse est de synthétiser des caoutchoucs réticulés réversiblement, par

des voies facilement accessibles et de manière contrôlée, avec de bonnes propriétés de recyclage. Ainsi dans ce manuscrit, nous nous sommes concentrés sur l'étude des polydiènes avec une microstructure majoritaire 1,4-*cis* qui est celle du NR issus de l'Hévea. Dans ces conditions, nous nous rapprochons le plus possible de la microstructure du caoutchouc naturel qui offre actuellement les meilleures propriétés mécaniques. Cependant, nous voulions éviter par souci de praticité d'utilisation et caractérisation chimique de travailler avec des longues chaînes de polymères comme le NR qui peuvent dépasser les 600 000 g.mol⁻¹. Pour cela, la stratégie de synthèse mise en place consiste à dégrader de façon contrôlée des longues chaînes de polybutadiène (PB) et polyisoprène (PI) 1,4-*cis* en chaînes plus courtes afin de faciliter leur utilisation et caractérisation. Ces dernières seront ensuite modifiées pour greffer des groupements capables d'interagir entre eux de manière réversible afin d'obtenir un élastomère réticulé réversiblement.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique. La première partie décrira les différentes méthodes permettant de contrôler la dégradation des longues chaînes de PI et PB. La seconde partie de ce chapitre présentera les différentes méthodes permettant de modifier chimiquement et de manière contrôlée les chaînes de polydiènes. Nous distinguerons les modifications effectuées le long de la chaîne et en bouts de chaîne. Enfin, seront présentés les principaux groupements capables d'interagir entre eux réversiblement et des applications de réseaux réversibles à base de PB ou PI.

Le second chapitre de la thèse traitera de la dégradation contrôlée du 1,4-*cis* PI et 1,4-*cis* PB. Deux méthodes seront comparées afin de savoir laquelle apporte le meilleur contrôle sur la taille finale et sur les extrémités de chaînes. L'importance de l'étape de purification sera aussi discutée.

Le troisième chapitre de cette thèse concernera l'élaboration de caoutchoucs réticulés réversiblement via des modifications le long de la chaîne. La première partie s'intéressera aux essais de modifications réalisés le long de la chaîne en vue d'obtenir des fonctions réactives. La réaction d'hydroboration amination sera particulièrement discutée. La seconde partie présentera une étude comparative de PI et PB réticulés le long de la chaîne par réaction de Diels-Alder (DA). Le contrôle de la synthèse, l'effet du taux de réticulation et la capacité des réseaux à être recyclés seront discutés.

Le quatrième chapitre est subdivisé en trois parties. La première partie décrira l'élaboration de précurseurs PI et PB capables d'être réticulés réversiblement par DA. La seconde partie

présentera une étude détaillée d'un réseau de PB réticulé réversiblement via les extrémités de chaînes par réaction de DA. L'effet de la longueur des chaînes, du taux de réticulation et la recyclabilité du matériau seront présentés. La dernière partie de ce chapitre concernera l'élaboration de PB réticulé en bout de chaîne par liaisons hydrogène, et plus particulièrement grâce au groupement ureidopyrimidinone (UPy).

Pour finir, une conclusion générale portant sur les différentes études réalisées pendant ces 3 années de thèses sera réalisée en fin de manuscrit. Les principaux résultats seront notamment confrontés afin de pouvoir tirer des tendances plus générales sur les différents élastomères obtenus.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Le polyisoprène et le polybutadiène sont deux polymères largement utilisés dans les objets de la vie courante. On peut ainsi les retrouver dans les pneumatiques, dans les joints d'étanchéités ou encore dans les systèmes antivibratoires pour les transports.^[1] Ces caoutchoucs peuvent être d'origine naturelle (pour le polyisoprène, NR) ou synthétique. En effet, la polymérisation de l'isoprène et du butadiène donnent respectivement du polyisoprène (PI) et du polybutadiène (PB) synthétiques.

Contrairement au NR issu de l'Hévéa qui est constitué majoritairement d'unités 1,4-*cis*, les caoutchoucs synthétiques suivant le type de polymérisation employé (radicalaire, coordination, organométallique ou encore ionique) peuvent présenter différentes microstructures. Ainsi, il est possible d'obtenir des polymères avec des microstructures variables en unités 1,4-*cis*, 1,4-*trans* et vinyles (**Figure 1**). En fonction des fractions respectives des différentes unités, les propriétés thermiques et mécaniques comme la Tg, la résistance à la température et aux sollicitations mécaniques en seront alors largement affectées.

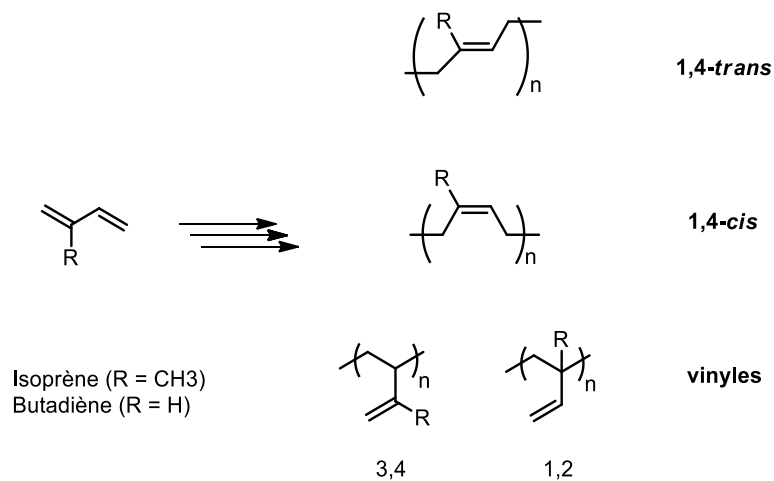


Figure 1 : Microstructures possibles des unités isoprène et butadiène obtenues après polymérisation

En plus de la microstructure, la longueur des chaînes joue un rôle majeur dans les propriétés rhéologiques des polymères et notamment sur leur viscosité. La notion d'enchevêtrement des chaînes est alors un paramètre important à prendre en compte. Quand les masses molaires des chaînes de polymères sont faibles, elles peuvent se mouvoir indépendamment les unes des

autres, mais lorsque les chaînes sont de masses suffisamment élevées pour que leurs mobilités impliquent celle des chaînes voisines, les chaînes sont qualifiées d'enchevêtrées. Les contraintes résultantes modifient les propriétés du polymère et ce dernier tend à se rapprocher du comportement d'élastomères linéaires réticulés. On peut alors quantifier cette densité d'enchevêtrement par la masse entre enchevêtrement M_e qui représente la distance entre chaque nœud. La masse entre enchevêtrement est reliée à la masse critique M_c par la relation $M_c \approx 2.M_e$. Au-delà de cette valeur, la viscosité du polymère varie avec la masse molaire en suivant une loi à la puissance 3,4.^[2] Ce qui signifie que la viscosité du produit augmente avec la longueur des chaînes à partir du moment où $M_n > M_c$.

Dans cette optique, la première partie de cette étude bibliographique s'intéressera aux différentes méthodes permettant d'obtenir des polydiènes de faible masse molaire à partir de la dégradation contrôlée de longues chaînes de polymères. En effet, même si l'objectif est de travailler avec des masses molaires inférieures à 50 000 g.mol⁻¹, nous voulions pouvoir contrôler précisément la longueur des chaînes du polymère dans une gamme 5 000 – 50 000 g.mol⁻¹ afin de pouvoir observer l'effet de la masse molaire sur les propriétés des futurs matériaux synthétisés. Un autre avantage de la dégradation contrôlée des chaînes par rapport à la synthèse par polymérisation est qu'elle donne directement accès à des polydiènes fonctionnalisés en bouts de chaîne, qui pourront ensuite être modifiés.

Dans la seconde partie de cette étude bibliographique, nous nous intéresserons aux différentes modifications chimiques pouvant être effectuées sur les polydiènes afin d'obtenir des fonctions réactives telles que des fonctions amine, alcool, acides carboxylique... Ces fonctions permettront par la suite de greffer de manière contrôlée des groupements capables d'interagir entre eux de manière réversible afin d'obtenir une réticulation réversible des chaînes.

Finalement, la troisième partie de cette bibliographie sera une description de différents groupements capable d'interagir entre eux de manière réversible ainsi qu'une description de différents polydiènes réticulés réversiblement ayant été décrits dans la littérature.

II. Dégradation contrôlée des polydiènes

La dégradation contrôlée de longues chaînes de PI ou PB est un domaine qui a largement été étudié ces dernières années. En effet, en parallèle de la synthèse de polydiènes téléchéliques, on trouve dans la littérature de nombreuses méthodes traitant du clivage des chaînes de polydiènes. On peut notamment citer la dégradation par voie photochimique, par ultrasons, par ozonolyse, par biodégradation, par métathèse ou encore par voie chimique en condition oxydante. Dans tous les cas, l'objectif principal de ces méthodes est d'avoir un bon contrôle de la dégradation sur la masse molaire obtenue, la dispersité et les bouts de chaînes.

II.1. Dégradation par des systèmes oxydant-réducteur

Décrite dès 1976 par des scientifiques français, la dégradation des caoutchoucs par des systèmes redox nécessite un mélange approprié d'oxydant et d'agent de réduction afin de pouvoir cliver les chaînes. Cette réaction peut être réalisée en solution ou en phase latex.^[3] On peut notamment citer les peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène atmosphérique comme agent oxydant couplé à la phénylhydrazine ou à l'acide sulfamique comme agent réducteur. Suivant le couple redox utilisé, la coupure des chaînes de polydiènes permet en plus d'obtenir des faibles masses molaires, d'introduire des fonctions réactives en bout de chaînes telles que des phénylhydrazones, des groupements carbonyle ou hydroxyle.

Par exemple, le couple redox oxygène atmosphérique/phénylhydrazine a été développé au stade pilote pour la dégradation du NR en phase latex. Le mécanisme de la réaction est donné sur le **Schéma 1**.^[4,5] Cette méthode permet, en plus de garder la structure initiale du *cis*-1,4 PI d'obtenir des masses molaires comprises entre 3 000 et 20 000 g.mol⁻¹.

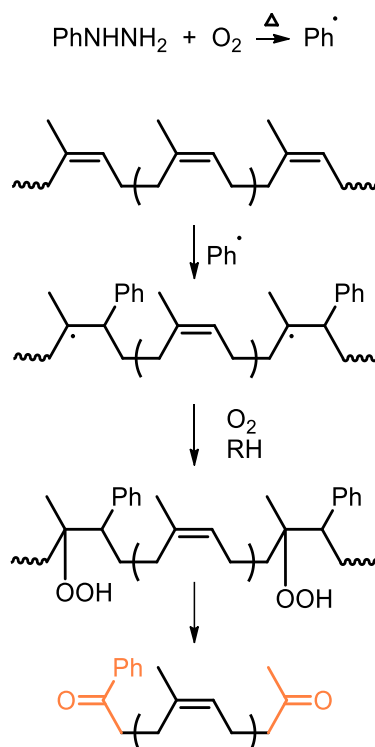


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de la rupture oxydante du NR par le couple redox phénylhydrazine/oxygène.

De nombreuses méthodes ont par la suite été développées en faisant intervenir d'autres systèmes redox ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaClO}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaNO}_2$) en phase latex.^[6]

De manière générale, les dégradations par les systèmes redox permettent d'obtenir des polyisoprènes avec une masse molaire comprise entre 3 000 et 50 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et des dispersités comprises entre 1 et 5. Cependant, on peut observer des réactions secondaires d'oxydations sans rupture de la chaîne avec formation d'époxydes et de fonctions hydroxyle.^[7-9]

II.2. Dégradation par voie photochimique

En 1974, Cunneen décrit pour la première fois la dégradation photochimique des doubles liaisons du NR en présence de nitrobenzène (**Schéma 2**). Des polymères avec une masse molaire de 3000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et des terminaisons carbonyle sont obtenus. Cependant, la structure chimique des extrémités de chaîne est mal définie et ne permet pas d'obtenir des polymères téléchéliques avec uniquement des fonctions carbonyle.^[10]

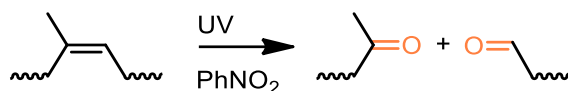
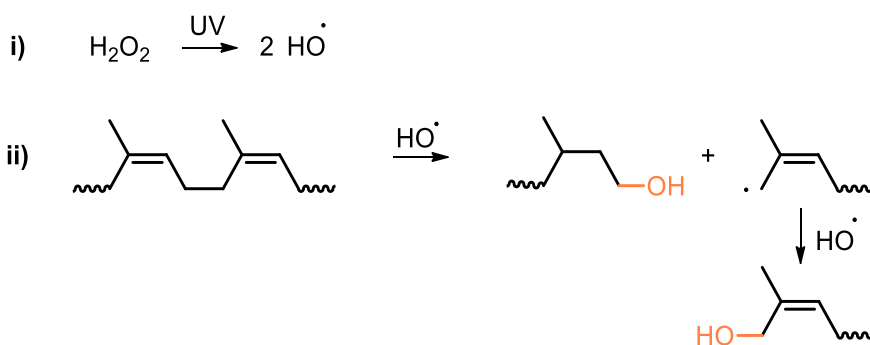


Schéma 2 : Réaction de dégradation du NR par l'action du nitrobenzène activé par UV.

D'autres procédés ont ensuite été développés afin d'améliorer le contrôle de cette voie de dégradation. Par exemple, l'effet de la lumière solaire sur des feuilles de NR préalablement mélangé à un photo-sensibilisateur (nitrobenzène, acétylacétonate de cobalt ou de fer) permet d'obtenir des chaînes ayant une masse molaire comprise entre 2000 et 8000 g.mol⁻¹. Cependant, la structure chimique des extrémités de chaînes du polymère reste mal définie^[11]

La dépolymérisation sous irradiation UV du NR en solution dans le toluène a par la suite été étudiée. La présence de peroxyde d'hydrogène et de méthanol ou de THF a permis d'obtenir après irradiation des chaînes, des polymères liquides avec des fonctions alcools aux extrémités et une fonctionnalité proche de 2 (**Schéma 3**).^[12,13] Les radicaux HO• obtenus après rupture homolytique du peroxyde d'hydrogène par rayonnement UV vont oxyder la chaîne en α de la double liaison, provoquant la rupture de la chaîne, associé à la formation d'extrémités hydroxyle. Cette méthode présente l'avantage d'avoir un faible coût et de ne pas affecter la stéréochimie du polymère. Cependant, une faible fraction de polymère réticulé est formée au cours de la réaction.

Schéma 3 : Mécanisme réactionnel de dégradation du NR par action de l'UV en présence de peroxyde d'hydrogène.^[12]

La benzophénone a aussi été utilisée en tant qu'agent photosensibilisateur. Le contrôle de la rupture des chaînes est alors moins bon, la formation de groupements cétone et alcène en bout de chaînes ainsi que l'apparition de fonctions hydroxyle le long de la chaîne sont observés.^[14]

II.3. Dégradation par les ultrasons

Le mécanisme de dégradation des polymères par les ultrasons a été peu étudié et serait lié au phénomène de cavitation.^[15] Une ébullition locale du solvant va avoir lieu en raison d'une baisse de pression inférieure à la pression de vapeur saturante sous l'effet des ultrasons. L'implosion de ces bulles engendrera de très fortes pressions, températures locales ainsi que des chocs entre les molécules.

Magalhães *et al.* ont observé une diminution de la masse molaire du NR après irradiation aux ultrasons dans le toluène.^[16] Des masses molaires faibles de l'ordre de 3 000 g.mol⁻¹ peuvent ainsi être atteintes. Il a été mis en évidence que la température et le temps d'irradiation jouaient un rôle important sur le procédé de dégradation. Par exemple, une diminution de la vitesse de dégradation est observée avec le temps. L'augmentation de la température quant à elle va avoir pour effet de diminuer la scission des chaînes. Ainsi, les produits obtenus au bout de 120 min d'irradiation à 15 °C seront de plus faibles masses molaires que les produits de dégradation obtenu à 55 °C (140 vs 280 kg.mol⁻¹). Cependant, cette méthode ne permet pas d'avoir un contrôle fin sur la longueur finale des chaînes, ni sur les bouts de chaînes.

II.4. Dégradation par métathèse

La dégradation du PI 1,4-*cis* peut être réalisée par métathèse en utilisant des catalyseurs de Grubbs de seconde génération en solvant organique. En effet, Les premiers essais de dégradation par métathèse ont été réalisés avec les catalyseurs de première génération ou en phase latex. Dans ces conditions, les PI étaient peu dégradés. L'ajout d'un co-solvant comme l'acétonitrile a permis de dégrader en phase latex du NR avec un catalyseur de Grubbs II. Ainsi, il est possible d'obtenir des PI téléchéliques porteurs de divers groupements suivant l'agent de transfert utilisé : acétate, pinène ou hydroxyle.^[17,18] Des chaînes de masses molaires contrôlées comprises entre 10 000 et 30 000 g.mol⁻¹ peuvent alors être obtenues, les dispersités quant à elles sont comprises entre 1,5 et 2,5 (Schéma 4).^[17,19,20]

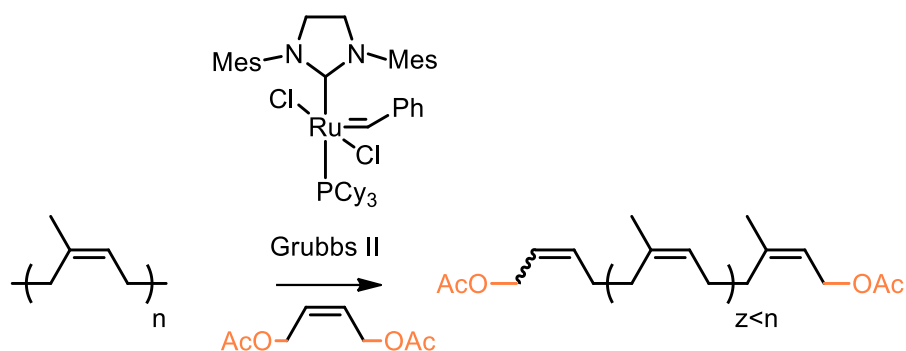


Schéma 4 : Dégradation par métathèse du PI en présence du catalyseur de Grubbs II et de *cis*-but-2-ène-1,4-diacétate comme agent de transfert.^[17]

Plus récemment, Sadaka *et al.* ont montré que cette méthode de dégradation pouvait être appliquée au NR, à du caoutchouc styrène-butadiène (SBR) mais aussi à des granulés de pneu usagés en solution dans le toluène.^[21] Le SBR initial de $200\,000\text{ g.mol}^{-1}$ peut être progressivement dégradé jusqu'à obtenir des chaînes de $15\,000\text{ g.mol}^{-1}$ en augmentant la quantité de catalyseur de Grubbs II. Les dispersités obtenus sont aux alentours de 2,5. Dans le cas des particules de pneu, la dégradation par métathèse n'est cependant pas complète. Un mélange de polymère liquide visqueux ainsi que des particules encore à l'état solide ont été obtenues. L'analyse RMN ^1H a révélée la présence de pics caractéristiques des unités isoprène et butadiène, composant essentiel des pneus ainsi que la présence de groupements acétates aux extrémités de chaînes.

Dernièrement, il a été montré que la dégradation par métathèse du NR en solution dans un liquide ionique était également possible. Des PI téléchéliques de $45\,000 - 62\,000\text{ g.mol}^{-1}$ avec des fonctions acétate ont ainsi été obtenus.^[22]

La dépolymérisation par métathèse du PB a été décrite par Wagener et son équipe.^[23] A partir d'un PB de $100\,000\text{ g.mol}^{-1}$ contenant 97 % d'unités 1,4-*cis*, des oligomères d'environ $1\,600\text{ g.mol}^{-1}$ ont pu être obtenus en présence d'un catalyseur de Grubbs II et d'acrylate. L'équipe de Pan a récemment montré qu'il était possible d'obtenir rapidement des oligomères de PB téléchéliques par métathèse avec des oléfines. Des masses molaires comprises entre 250 et $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$ peuvent être obtenues en fonction de l'oléfine utilisée (Schéma 5).

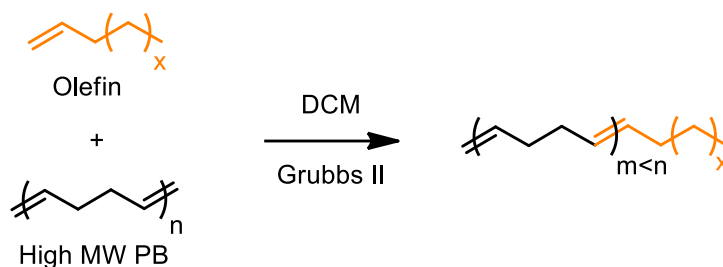
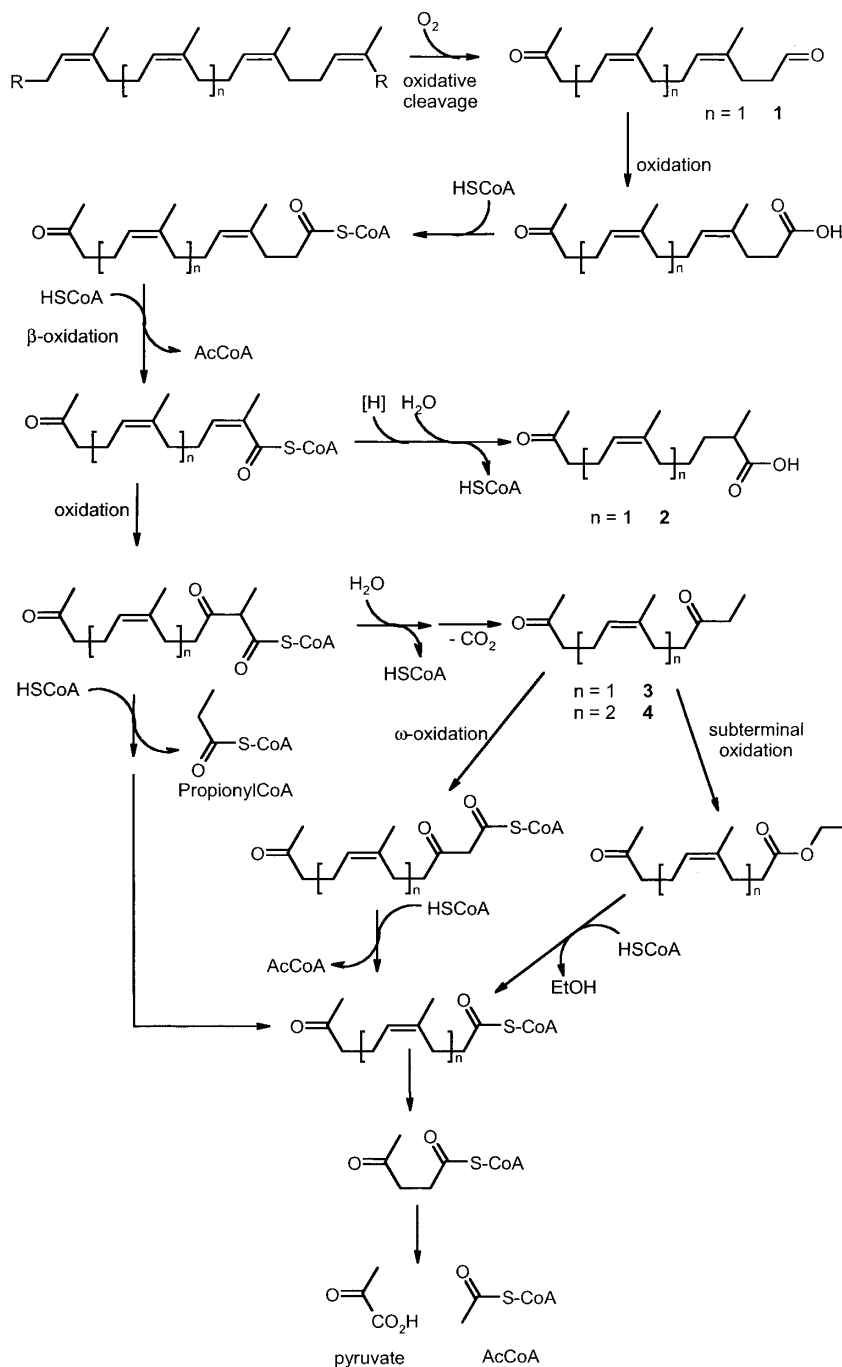


Schéma 5 : Dégradation du PB par métathèse sous action d'un catalyseur de Grubbs II en présence d'oléfine.^[24]

Cependant même si la métathèse paraît attrayante du point de vue des différentes masses molaires obtenues, elle ne permet pas d'avoir un contrôle absolu des bouts de chaînes

II.5. Dégradation par voie biologique

La majorité des études qui rapportent la dégradation des caoutchoucs par des microorganismes s'accordent à dire que la première étape du clivage des doubles liaisons est une étape d'oxydation.^[25,26] Un mécanisme complexe de biodégradation, utilisant la β -oxydation pour dépolymériser les chaînes a été proposé par Bode en 2001 (Schéma 6).^[27] Des caoutchoucs naturels, synthétiques ou même des NR réticulés peuvent être dégradés avec cette méthode, des masses molaires entre 1000 - 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec des fonctions aldéhydes et/ou des groupements carbonyles aux extrémités de chaînes peuvent alors être obtenus. En parallèle de cette dégradation, des oligomères peuvent aussi être obtenus avec des fonctions carbonyle aux extrémités de chaîne.^[18,28,29]


 Schéma 6 : Mécanisme de dégradation du NR par voie biologique selon Bode.^[27]

II.6. Dégradation par ozonolyse

Découverte en 1840 par Schönbein lors d'expériences d'électrolyse de l'eau,^[30] l'ozonolyse a d'abord été utilisée pour la détermination structurale de molécules organiques. La coupure oxydante au niveau des alcènes de grosses molécules en petites molécules permettait une

identification plus facile. C'est à partir de 1903 et grâce aux études de Harries que l'ozonolyse est devenu un outil chimique important, notamment pour la détermination de la structure des caoutchoucs.^[31]

Aujourd'hui, de nombreuses études portant sur l'ozonolyse des caoutchoucs ont été rapportées. Elle peut notamment être utilisée pour la préparation de caoutchoucs de faibles masses molaires avec des fonctions carbonyle en bout de chaîne.^[32-37] Cette méthode a par exemple permis d'obtenir, à partir de 1,4-*cis* polybutadiène des PB hydroxyles téléchéliques (HT-PB) de faibles masses molaires.^[38,39] Le mécanisme complexe de l'attaque de l'ozone sur la double liaison carbone-carbone des polydiènes a largement été décrit par Criegee (**Schéma 7**).^[40] L'ozone va dans un premier temps former un premier intermédiaire molozonide instable, qui va rapidement se décomposer en un composé carbonylé stable (aldéhyde ou cétone) et en un oxyde de carbonyle instable (zwitterion). L'oxyde de carbonyle va alors pouvoir se réarranger en composés stables conduisant à une diminution de la masse molaire du polymère, accompagnée d'une augmentation du nombre de groupements fonctionnels oxygénés de type aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou encore des peroxyde.

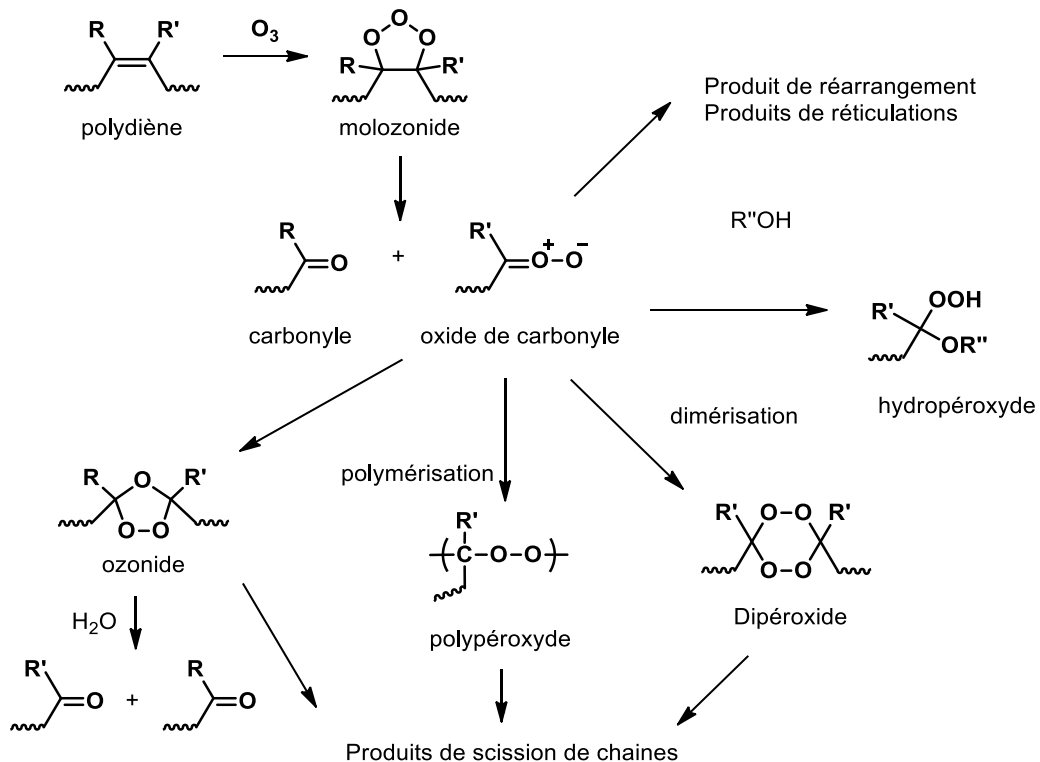


Schéma 7 : Mécanisme d'ozonolyse des caoutchoucs proposé par Criegee.^[40]

II.7. Dégradation par l'acide periodique

La dégradation des polydiènes par voie oxydante sous action de l'acide periodique est actuellement la méthode qui permet à la fois d'avoir le meilleur contrôle de la longueur des chaînes finales et le meilleur contrôle de la fonctionnalisation des extrémités de chaînes. Elle a été décrite pour la première fois en 1977 par Reyx et Campistron pour la dégradation du NR et PI.^[41] Cette méthode fait notamment intervenir l'acide périodique pour couper les doubles liaisons des polydiènes afin d'obtenir des extrémités cétones et aldéhydes pour le PI et aldéhydes pour le PB. On peut cependant distinguer deux variations de cette méthode suivant que le polymère ait été préalablement époxydé ou non (**Schéma 8**).^[42]

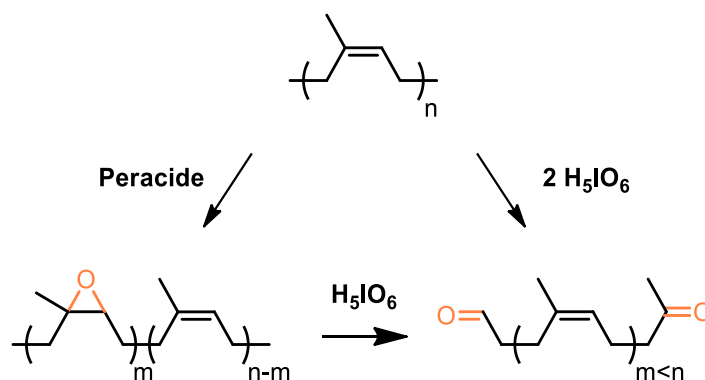


Schéma 8 : Méthodes d'obtention du PI carbonyle téléchélique par l'acide periodique.^[42]

La dégradation du PI par l'acide periodique est un procédé en deux étapes faisant intervenir deux molécules d'acide par double liaison. Une première étape lente consiste en l'oxydation d'une double liaison de la chaîne de polymère par H₅IO₆. Des unités époxyde et des diols vicinaux seront obtenus (**Schéma 9a**). La seconde étape plus rapide fait intervenir une seconde molécule d'acide periodique pour cliver les unités précédemment modifiées afin d'obtenir des PI fonctionnalisés avec un aldéhyde et une cétone aux extrémités de chaîne.

Phinyocheep a proposé plus récemment qu'en plus des unités époxydes et des diols vicinaux, des unités α -hydroxyle-cétone pouvaient être formées (**Schéma 9b**). Ces dernières ne seraient pas réactives vis-à-vis d'autres molécules d'acide periodique et seraient donc présentes le long de la chaîne dans le produit final obtenu.^[43]

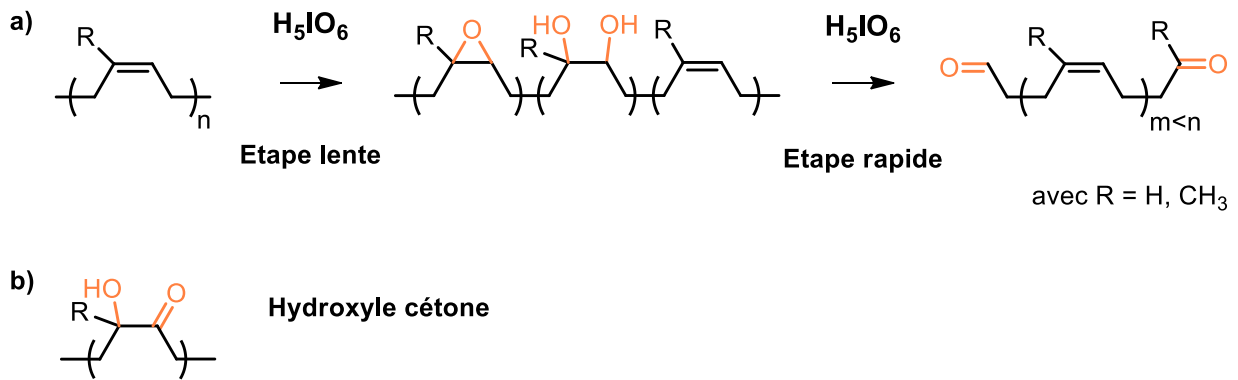


Schéma 9 : a) Dégradation du PI/PB par l'acide périodique seul. b) Unité α -hydroxyle-cétone.^[43]

Ainsi, il est possible d'obtenir de faibles masses molaires jusqu'à 2 000 g.mol⁻¹ en augmentant progressivement la quantité d'acide périodique comme on peut le voir sur la **Figure 2**. Les polymères obtenus ont des dispersités comprises entre 1,6 et 2,2 avec une fonctionnalité de 2 en groupements carbonyle aux extrémités de chaînes.^[21,42,43] Cette méthode a ensuite été utilisée sur des granulés de pneu usagés. L'effet de la quantité d'acide périodique, du temps et de la température a notamment été démontré sur l'efficacité de la dégradation pour obtenir des chaînes de plus en plus courtes. La présence de signaux caractéristiques du PB a été observée par RMN proton confirmant aussi l'efficacité de cette méthode sur ce type de caoutchouc synthétique.^[21]

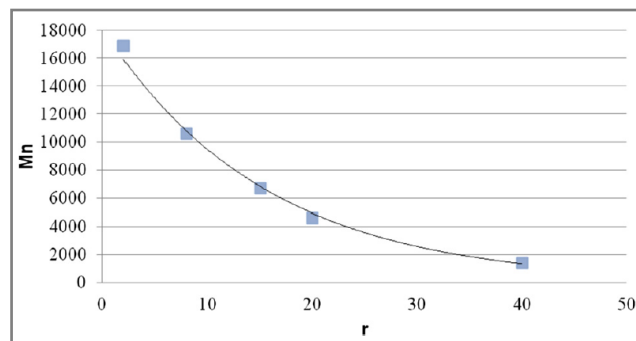


Figure 2 : Evolution de la masse molaire (Mn) du PI dégradé par l'acide périodique en fonction du ratio molaire $r = \frac{[\text{acide périodique}]}{[\text{unités PI}]}$ à $[\text{PI}] = 0,038 \text{ mol.L}^{-1}$, $T^\circ = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.^[21]

D'autre part, il a été montré que la vitesse de dégradation par l'acide périodique du PI préalablement époxydé (EPI) était plus rapide que celle du PI non époxydé. En effet, une molécule d'acide périodique est suffisante pour ouvrir directement les unités époxyde. De ce

fait, seulement 2 heures suffisent pour observer une ouverture de tous les époxydes du PI alors que 6 heures sont nécessaires pour dégrader le PI non époxydé par l'acide periodique. ^[42] L'augmentation du taux d'époxydation permet donc d'augmenter le nombre de scission le long de la chaîne de polymère et d'obtenir des faibles masses molaires (**Schéma 10**). Des dispersités comprises entre 1,4 et 2 avec une fonctionnalité en cétone et aldéhyde proche de 2 sont obtenues lors de la dégradation de l'EPI par l'acide periodique.

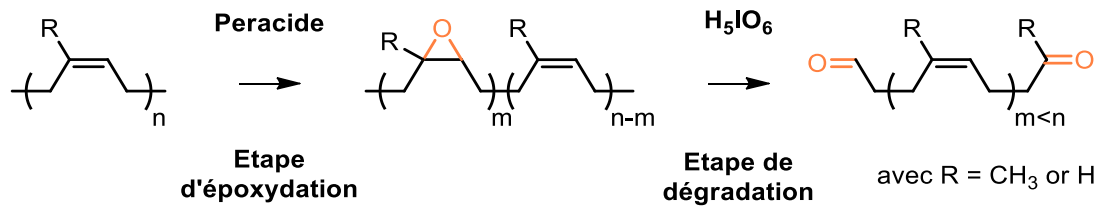


Schéma 10 : Dégradation du PI/PB époxydé par l'acide périodique.

Récemment, Jie et son équipe ont montré que la dégradation du PB préalablement époxydé (EPB) par l'acide periodique était dépendante du taux d'époxydation initial. Ils ont ainsi pu obtenir des PB aldéhyde téléchélique (AT-PB) de masse molaire comprise entre 1 400 et 12 500 g.mol⁻¹ pour des taux d'époxydation respectifs de 10 % et 0,5 %. La dispersité des chaînes quant à elles augmentent progressivement de 1,5 à 2 avec la masse molaire des chaînes obtenues. ^[44,45]

La dégradation des polydiènes par l'acide periodique paraît donc une excellente méthode pour obtenir des chaînes courtes de longueur définie avec une faible dispersité. En effet, nous avons vu qu'il était possible de modifier la longueur finale des chaînes en modulant soit la quantité d'acide périodique, soit le taux d'époxydation initial du polymère. De plus, elle est facile à mettre en œuvre, peu coûteuse et donne accès à des polymères carbonyle téléchélique dont la fonctionnalité est proche de 2.

Cependant, à notre connaissance, aucune étude ne mentionne la dégradation du PB par l'acide périodique seul. De plus, même s'il a été montré qu'augmenter le taux initial d'époxydation sur le PI diminuait la longueur des chaînes obtenues, aucune relation directe entre le taux initial d'époxydation et la masse molaire finale obtenue n'a été décrite.

Ces points feront donc l'objet d'une étude détaillée sur la dégradation des polydiènes dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

III. Modification chimique des polydiènes

Dans le but de pouvoir greffer sur les chaînes de polydiènes des groupements capables d'interagir entre eux de manière réversible, nous allons voir dans les prochains paragraphes différentes méthodes permettant de modifier les chaînes des polydiènes afin d'obtenir des fonctions réactives telles que des fonctions amine, alcool, acide carboxylique, carbonyle... Pour ce faire, nous discuterons dans un premier temps des modifications chimiques pouvant être effectuées le long des chaînes (chimie des doubles liaisons) puis dans un second temps de la chimie pouvant être effectuées en extrémité de chaînes (chimie des fonctions carbonyles).

III.1. Modifications le long de la chaîne

La littérature fait état de nombreuses modifications chimiques le long de la chaîne des polydiènes telles que l'hydroboration, l'époxydation, la maléisation, la thiol-ène, la phosphorylation, l'halogénéation, la silylation, la métallation (**Schéma 11**)...^[46-51] Cependant nous avons fait le choix de décrire seulement trois méthodes qui donnent potentiellement accès à des polydiènes modifiés avec des fonctions très réactives le long de la chaîne : la maléisation, l'époxydation et la réaction de thiol-ène (encadrés, **Schéma 11**).

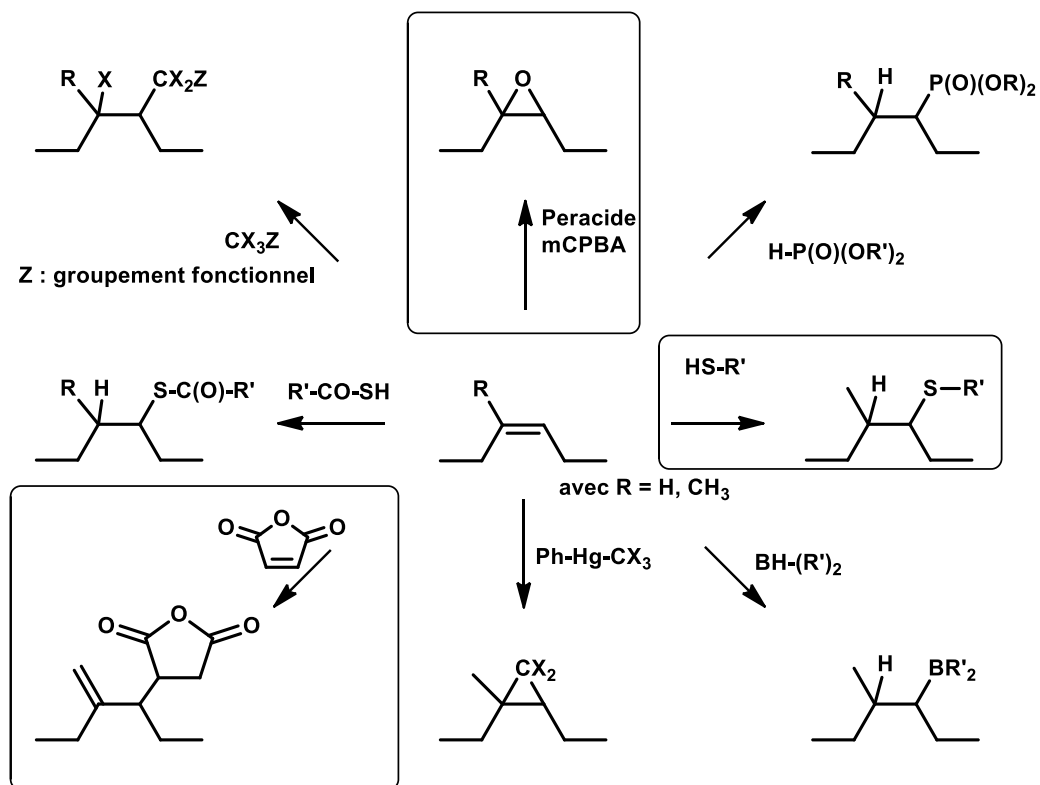


Schéma 11 : Exemples de modifications possibles des doubles liaisons des chaînes de PI et PB. [46-51]

III.1.1. Modification par maléisation

Les premières études du greffage de groupement anhydride succinique par voie radicalaire le long du squelette carboné du PI remontent aux années 1938 avec les travaux de Bacon et Farmer.^[52] Deux structures probables des produits obtenus ont été proposées (**I** et **II** Figure 3)

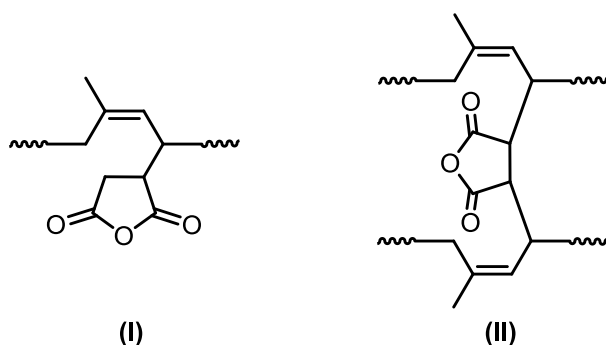


Figure 3 : Produits supposés obtenus par réaction de couplage du PI avec un maléimide par voie radicalaire. [52]

Il s'agirait d'une réaction avec un mécanisme de propagation radicalaire en chaîne qui commencerait par l'arrachement d'un H• en α de la double liaison d'une unité isoprène. Ces radicaux libres pourraient ensuite s'additionner avec la double liaison de l'anhydride maléique pour former un radical du type alkylhydrosuccinique. Ce dernier conduirait à la propagation par transfert d'un hydrogène radicalaire en provenance d'une autre unité isoprène pour former la structure **I** de la **Figure 3**. Une réaction de terminaison par couplage du radical alkylhydrosuccinique avec un autre macroradical conduirait à la structure **II** de la **Figure 3**, produisant des réactions de couplage, voire de réticulation.

En 1990, Brosse a montré qu'il était possible de greffer ces groupements maléimides par un processus thermique de type réaction 'ène' plus sélectif, sans couplage de chaînes.^[53] Ils ont pu ainsi obtenir des PI modifiés à hauteur de 15 % par des fonctions anhydride succinique.

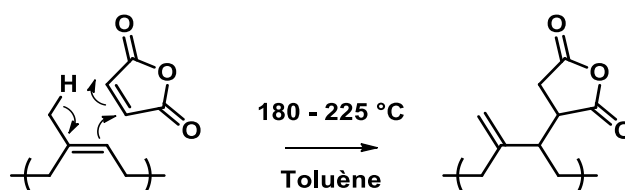


Schéma 12 : Couplage du maléimide sur le PI par voie thermique.^[53]

Par la suite, ils ont montré que ces fonctions pouvaient être sélectivement ouvertes avec des alcools. Ainsi, des groupements photosensibles de type cinnamate ou des structures acryliques ont pu être greffés le long de la chaîne sans observer la formation de fraction insoluble. Cependant, suivant le groupement greffé, le rendement d'ouverture varie de 50 à 60 %.^[54]

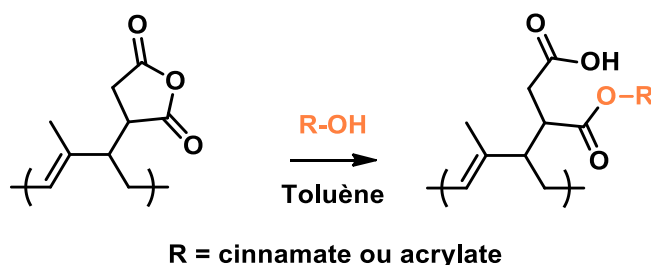


Figure 4 : Ouverture d'anhydride succinique par des groupements hydroxyles de long de la chaîne de PI.^[54]

Des études similaires sur le PB ont révélé que comme pour le PI, la maléisation par voie radicalaire conduisait à des réactions de réticulation.^[55] Cependant, ce problème est évité lorsque le polymère initial est un PB avec une majorité d'unités 1,2.^[56] Lié à la température élevée (200 °C) nécessaire à l'activation de la réaction 'ène' entre le PB et le maléimide, des réactions secondaires de couplage ont été observées même sans l'utilisation de radicaux.^[50]

III.1.2. Modification par époxydation

L'époxydation des polydiènes par les peracides est une réaction qui a largement été étudiée durant ces dernières années. Il a été montré que l'obtention d'unités oxirane le long de la chaîne se fait de manière précise et contrôlée, sans réaction secondaire. De plus, une sélectivité est même observée : les unités 1,4 sont plus réactives que les unités 1,2 vis à vis des peracides et vont être époxydées en premier alors que ces dernières sont moins encombrées. L'époxydation va aussi avoir pour effet de modifier les propriétés du polymère, on observera une diminution de la viscosité et une augmentation de la Tg avec l'augmentation du taux d'époxydation.^[57-61]

Une autre propriété intéressante des époxydes est leur réactivité envers de nombreuses fonctions chimiques. Il est connu que les unités oxiranes le long de la chaîne des polydiènes sont réactives à l'égard des alcools, amines, acides carboxyliques, di(alkyl ou aryl) phosphates, acides, réducteurs... Ainsi, ces unités époxydes peuvent être utilisées pour une modification secondaire et greffer ainsi différents groupements (**Figure 5**).^[46,62-66]

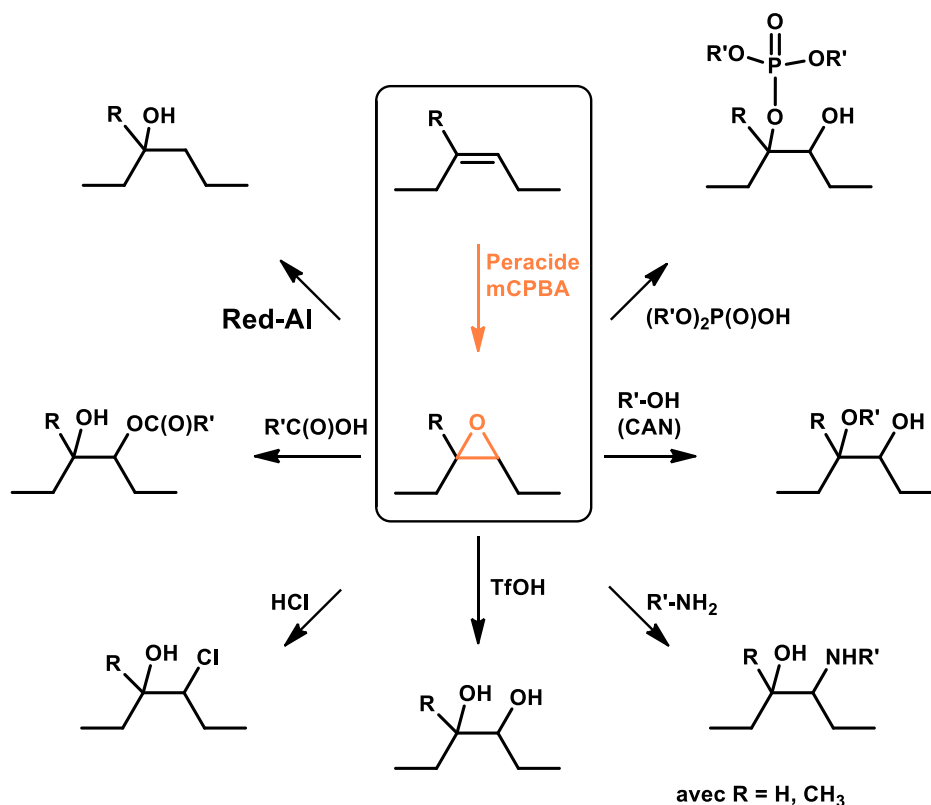


Figure 5 : Réactions possibles d'ouverture d'époxydes le long des polydiènes.

Ouverture d'époxydes le long de la chaîne de polydiènes par les amines. Très peu d'études décrivent cette réaction. Des conditions opératoires assez sévères sont nécessaires pour parvenir à un rendement correct d'ouverture de cycle. En effet, outre un catalyseur, un large excès d'amine est nécessaire. De plus, il faut chauffer à des températures très hautes (au-delà de 160 °C) pendant des temps supérieurs à 30 heures pour avoir un taux de conversion proche de 50 %.^[66-68] Des réactions secondaires de cyclisations sont également observées, ce qui rend les fortes conversions difficiles à atteindre. De plus, une partie insoluble liée à la réticulation des chaînes peut être observée au cours de la réaction.^[69]

Ouverture d'époxydes le long de la chaîne de polydiènes par les alcools. L'ouverture se fait généralement en condition acide et conduit à des réactions secondaires comme la polymérisation d'époxydes et des réarrangements d'unités époxydés.^[70,71] L'utilisation du nitrate de cérium et d'ammonium (CAN) permet de pallier ce problème.^[64] Ainsi, les unités époxydes sont ouvertes avec un rendement compris entre 50 % et 70 % suivant l'alcool utilisé. Même si aucun couplage n'a été observé, une grande variété d'unités peut être obtenue ce qui réduit le taux de fonctionnalisation de groupement R à 50 % au maximum (**Figure 6**).

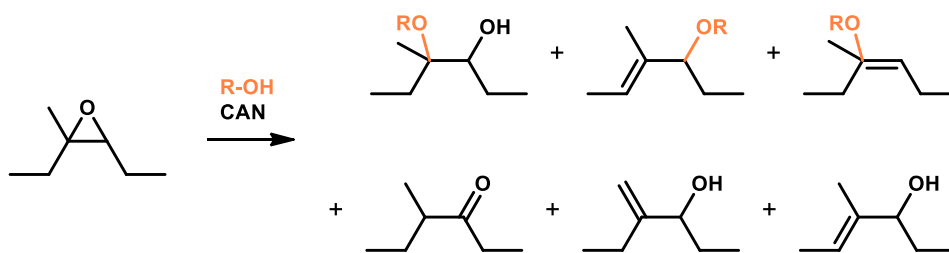


Figure 6 : Ouverture d'époxyde le long du PI par des alcools, catalysée par le CAN.^[64]

Ouverture d'époxydes le long de la chaîne de polydiènes par le Red-Al. Très récemment, Zhou a montré qu'il était possible de réduire les unités époxydes d'un polybutadiène en fonction alcool grâce à l'action du bis(2-méthoxyéthoxy)aluminohydrure de sodium (Red-Al).^[63] En optimisant les conditions, il est possible d'obtenir une ouverture des cycles époxydes proche de 100 %. Ainsi, des PB de faibles masses molaires avec des unités alcool le long de la chaîne ont pu être obtenus. Le taux d'alcool le long de la chaîne peut être contrôlé par le taux initial d'époxyde.

Ouverture d'époxydes le long de la chaîne de polydiènes par l'acide triflique et l'acide chlorhydrique. L'ouverture d'unités époxydes par de l'acide chlorhydrique en solution dans le THF a été décrit par Abetz et Luo.^[65,72,73] Cette réaction simple ouvre les unités époxydes sans réaction secondaire avec un rendement proche de 100% pour donner des unités chloro-alcool vicinaux. L'acide triflique a aussi été utilisé pour ouvrir les unités époxydes afin d'obtenir des diols vicinaux. Un taux d'ouverture proche de 100 % sans réaction de couplage a été décrite.^[74,75]

III.1.3. Modification par thiol-ène

La réaction de thiol-ène a largement été décrite dans la littérature pour le greffage de groupements fonctionnels sur des insaturations. En effet, cette dernière est connue pour être efficace, rapide et avoir de bons rendements.^[76,77] On pourrait donc s'attendre à pouvoir modifier le PI et le PB facilement comme présenté sur la **Figure 7** et obtenir ainsi soit des fonctions réactives le long de la chaîne, soit pouvoir directement greffer des groupements capables d'interagir entre eux de manière réversible.

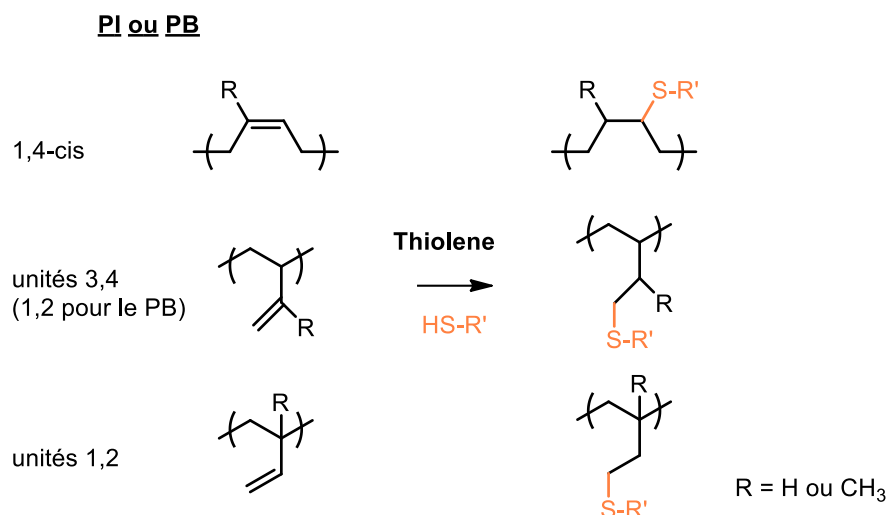


Figure 7 : Réactions de thiol-ène sur le PI et PB en fonction de la microstructure.

Cependant, la réaction de thiol-ène possède plusieurs limitations. Premièrement, la réactivité des différentes microstructures constituant le PI et le PB vis-à-vis des thiols est différente. En effet, les unités vinyles pendantes (unités 1,2) sont beaucoup plus réactives que les unités 1,4-*cis*, et ce pour le PI et le PB.^[78-81] De plus, des réactions de cyclisation intramoléculaires peuvent également se produire entre deux unités vinyles consécutives comme le montre la **Figure 8**, modifiant ainsi les propriétés du polymère.^[82-85] Enfin, il a été montré que des réactions de couplage entre chaînes pouvaient avoir lieu et que ce phénomène était exacerbé avec l'augmentation de la proportion d'unités 1,4-*cis*.^[86,87]

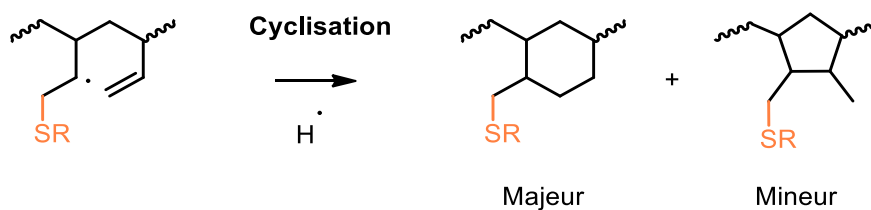


Figure 8 : réaction de cyclisation intervenant lors de la réaction de thiol-ène des polydiènes.

III.2. Modifications aux extrémités des chaînes

Dans la littérature, les polydiènes téléchéliques obtenus par synthèse ou par dégradation sont majoritairement utilisés pour réaliser des réactions d'extension de chaînes, sans réaliser des modifications supplémentaires aux extrémités. Des polyuréthanes (PU) ont donc pu être facilement obtenus en faisant réagir des PB ou PI hydroxyle téléchéliques (HT-PB et HT-PI) avec des isocyanates. Les propriétés de ces PU à base de PB ou PI comme la souplesse, l'élasticité, la transparence, la stabilité thermique ou encore la perméabilité aux gaz/solvants permettent de les utiliser dans de nombreuses applications : propergols, pneumatiques, adhésifs, enduits étanches, anti-vibration, isolants, revêtements élastiques...^[74,75,88-95] Des polyamides et polyesters peuvent également être synthétisés en faisant réagir des polydiènes carboxyle téléchéliques respectivement avec des diamines ou des diols.

C'est à partir du début des années 2000 que l'équipe de J.F Pilard s'est intéressé à la modification sélective des bouts de chaînes du PI et plus précisément à la modification des extrémités aldéhyde et cétone obtenues après dégradation du polyisoprène époxydé de forte masse molaire par l'acide periodique. Une bibliothèque de polyisoprènes avec des extrémités variées en bout de chaînes a ainsi été développée (**Figure 9**).^[96-101] Par simplification de lecture, les différentes voies empruntées seront décrites séparément en fonction de la chimie employée.

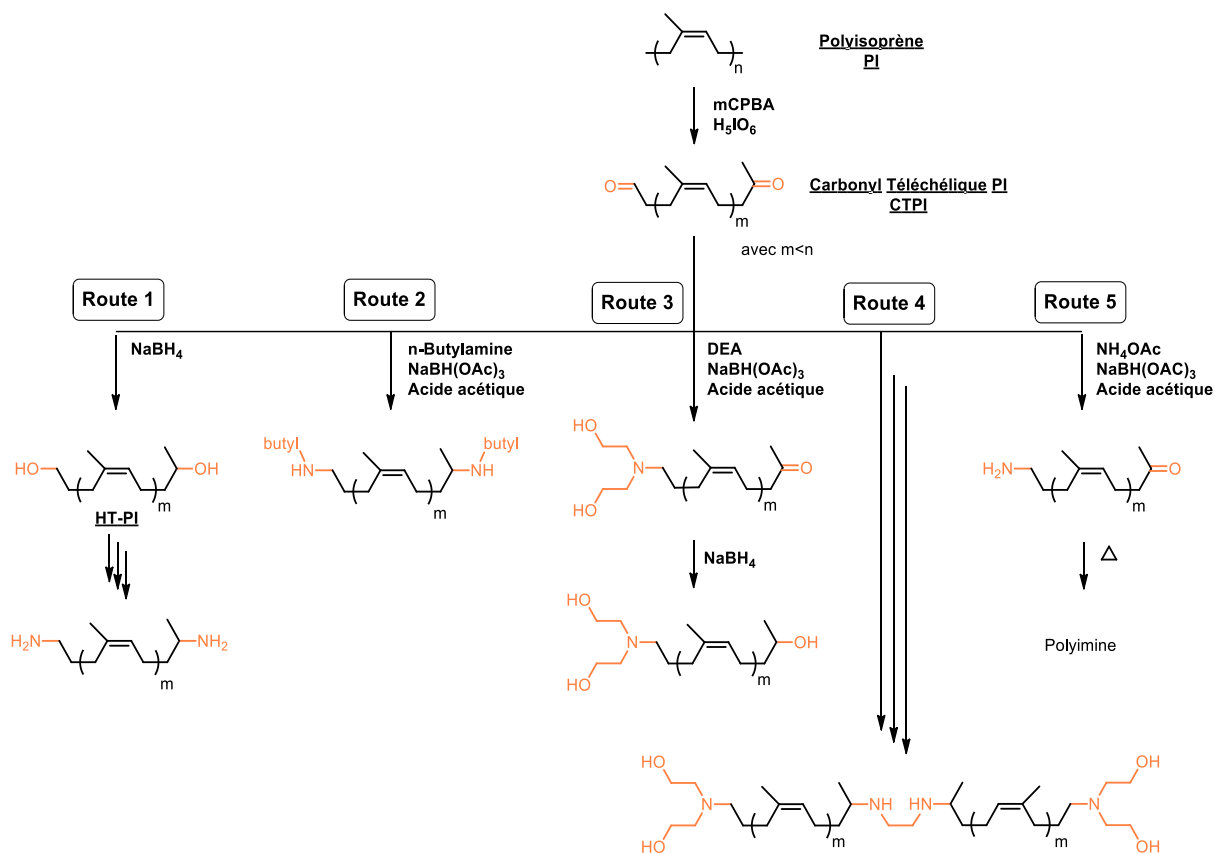


Figure 9 : Sélection de PI modifiés aux extrémités de chaînes à partir du CTPI. [97–101]

Route 1 : La route 1 montre qu’il est possible d’obtenir un polyisoprène hydroxy-téléchélique (HTPI) par une simple réduction des fonctions carbonyle par le borohydrure de sodium (NaBH₄). La réduction efficace des fonctions carbonyle donne alors accès à des PI dont la fonctionnalité en hydroxyle est égale à 2. A partir du HTPI, il est possible d’obtenir un PI amino téléchélique. Une succession de trois étapes supplémentaires est alors nécessaire (**Figure 10**). Pour ce faire une première étape de méthylation des groupes hydroxyle est réalisée, suivie d’une étape de substitution par l’azoture de sodium (NaN₃) pour conduire à la formation du PI azido téléchélique. Enfin, une réduction par hydrolyse des fonctions azide est réalisée par la triphénylphosphine (réaction de Staudinger) pour donner accès au PI aminé téléchélique avec un rendement final de 36 %.

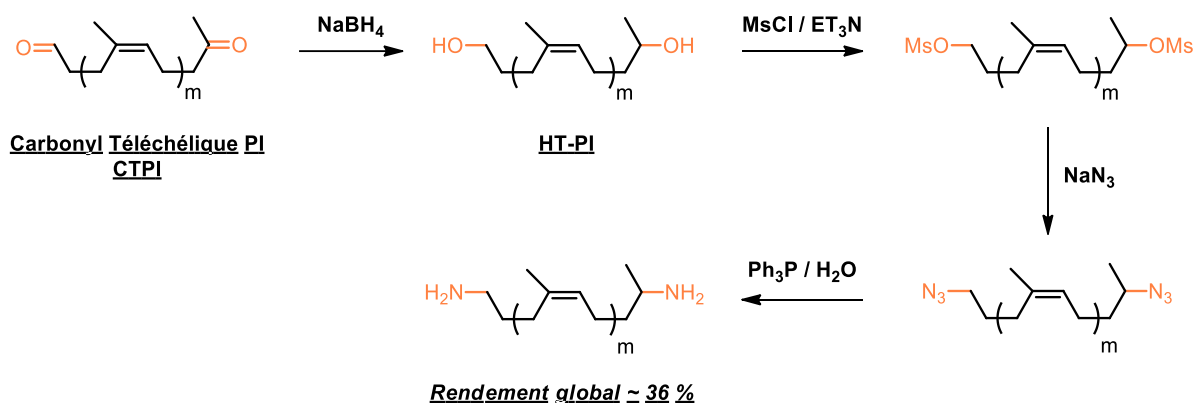


Figure 10 : Chemin utilisé pour obtenir le PI amino téléchélique.^[98]

Route 2 : La réaction d'amination réductrice entre des amines et des fonctions carbonyles peut également être d'un grand intérêt pour conduire à des bouts de chaîne variés. En effet, la condensation entre une amine et les fonctions cétones et aldéhydes va conduire à la formation d'imine qui pourra être réduite en amine par le triacétoxyborohydrure de sodium ($\text{NaBH}(\text{OAc})_3$). Il est à noter que l'utilisation d'une amine primaire ne présente aucune sélectivité puisque autant l'aldéhyde que la cétone va pouvoir réagir alors que certaines amines secondaires encombrées ne seront pas réactives vis-à-vis des cétones (*cf* : **route 3**).^[102,103]

Cette réaction a récemment été utilisée dans le laboratoire de l'équipe Pilard pour synthétiser un PI amino téléchélique en une seule étape à partir du CTPI.^[104] Un large excès (15 équivalents) d'une diamine (éthylènediamine) est utilisé pour réaliser la réaction d'amination réductrice. Dans ces conditions, ils évitent que deux molécules de CTPI se condensent sur la même diamine et obtiennent après réduction un PI amino téléchélique.

Route 3 : La route 3 met en évidence la sélectivité de l'amination réductrice des fonctions aldéhyde et cétone vis-à-vis des amines secondaires encombrées. Ainsi, seule la fonction aldéhyde va être réduite pour former l'imine correspondante. Par exemple, en utilisant comme amine secondaire la diéthanolamine (DEA), un PI avec deux fonctions hydroxyle du même côté pourra être obtenu, avec une fonction cétone intacte à l'autre extrémité. Cette dernière pourra par la suite être réduite grâce au NaBH_4 pour obtenir un PI qui possède une fonctionnalité de 3 en groupements hydroxyle terminaux.

Route 4 : Ici, la synthèse d'un PI avec une fonctionnalité en groupements hydroxyle terminaux égal à 4, soit 2 fonctions par extrémités a été réalisée (**Figure 11**). La synthèse commence par une amination réductrice sélective des aldéhydes avec l'imino-di-*acétate* de diéthyle. Une

réaction de couplage entre les fonctions cétone va ensuite être réalisée grâce à l'amination réductrice du produit précédent sur l'éthylènediamine, mis en quantité stœchiométrique par rapport aux fonctions cétone libres. Finalement, les fonctions ester vont être réduites en fonctions alcool grâce à l'aluminohydruure de lithium (LiAlH_4) afin de donner le produit désiré avec un rendement global de 32 %. Cependant, le grand nombre d'étapes et le faible rendement limite l'utilisation de ce produit pour notre étude.

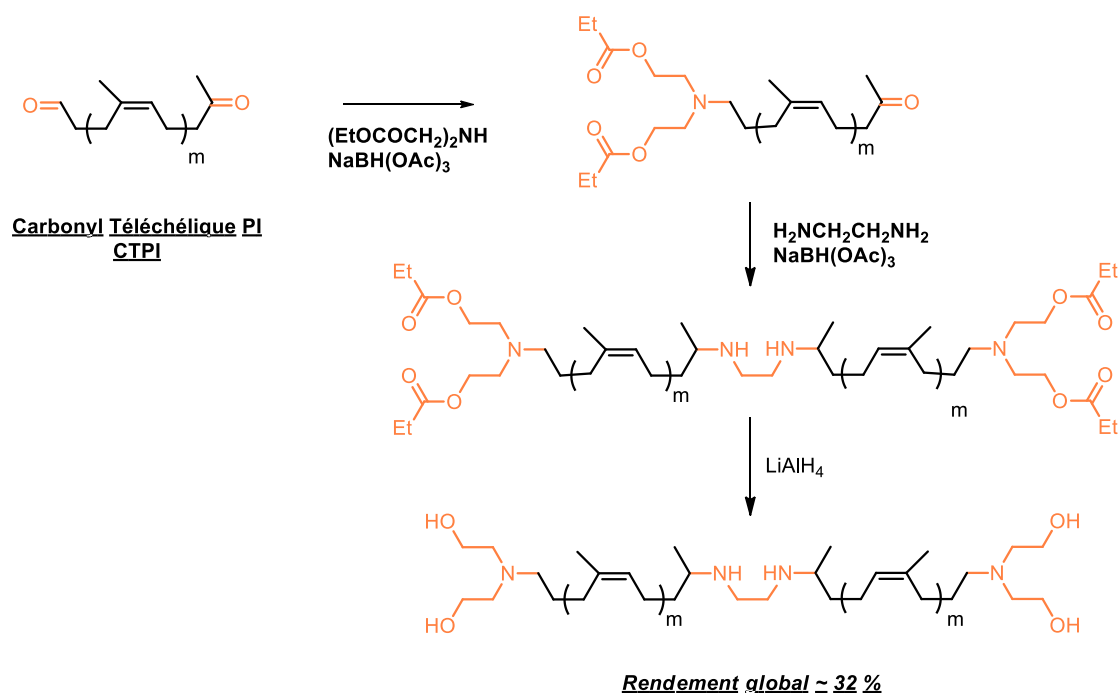


Figure 11 : Chemin utilisé pour obtenir le PI fonctionnalisé par deux hydroxyles à chaque extrémité.^[97]

Route 5 : La dernière route décrite conduit à la formation d'un PI amino-carbonyle hétéro-téléchélique, obtenu grâce à l'amination réductrice sélective de l'acétate d'ammonium (NH_4OAc) avec le triacétoxyborohydruure de sodium. Malheureusement, l'instabilité de ce composé conduit sous l'effet de la chaleur à son auto-polymérisation limitant son utilisation pour réaliser d'autres modifications chimique sur ce produit.^[98]

Comme nous avons pu le voir, la modification de PI téléchéliques a largement été étudiée, principalement pour la synthèse de précurseurs pour synthétiser des PUs, le PI servant de fragment souple. Cette chimie sera mis en oeuvre dans le Chapitre 4 pour synthétiser nos précurseurs permettant la réticulation réversible du PI et nous montrerons qu'elle a été efficacement transférée sur le PB.

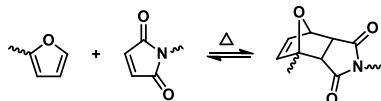
IV. Réticulation réversible des polydiènes

Nous allons dans cette dernière partie de l'étude bibliographique discuter des différents groupements permettant la réticulation réversible des chaînes de polymères. Deux grands groupes peuvent être distingués : les liaisons réversibles covalentes et les interactions non-covalentes. Les exemples de la littérature déjà appliqués au PI et PB seront donnés dans ce sous-chapitre.

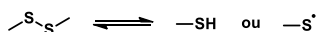
IV.1. Réticulation réversibles des polymères via des liaisons covalentes réversibles

Un grand nombre de liens covalents réversibles ont été développés afin d'obtenir des matériaux pourvu de propriétés d'auto-réparation ou pouvant être recyclés. On peut notamment citer parmi eux d'adduit de Diels-Alder entre un furane et un maléimide, les dithiols réversibles, les urées encombrées, les oximes-uréthanes, les fonctions ester dynamiques, les alcoxyamines, les esters boroniques, les imines dynamiques... Une illustration de ces liens est représentée sur **Figure 12**.^[105-125] Cependant, nous discuterons dans les prochains paragraphes uniquement des liaisons covalentes qui ont été adaptées aux élastomères et plus particulièrement au PB et/ou au PI.

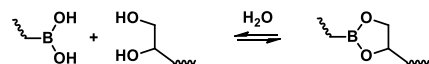
Diels-Alder



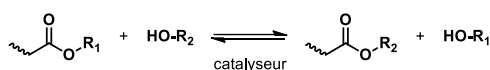
Echange pont disulfure



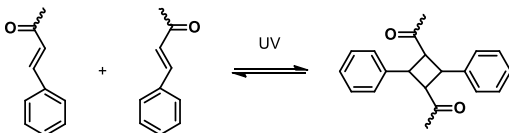
Couplage Ester boronique / Diol



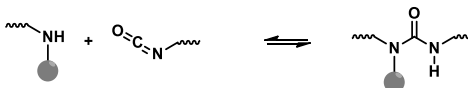
Transesterification



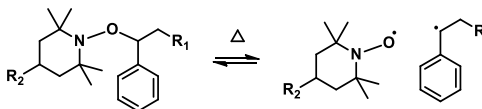
Couplage Cynamyl



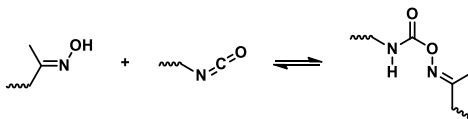
Couplage Amine encombrée / Isocyanate



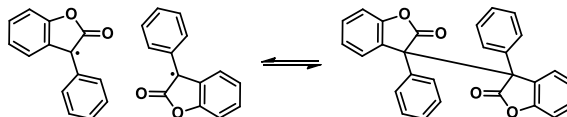
Couplage Nitroside / Radical



Couplage Oxime / Isocyanate



Couplage Diarylbibenzofuranone



Equilibre des siloxanes, Methathèse des doubles liaisons, Liens dynamiques imines, Transalkylation, Acylhydrazones, Thiocarbonates, Disulfures de thiurames...

Figure 12 : Exemples de réactions covalentes réversibles développées pour obtenir des matériaux recyclables ou auto réparants.

IV.1.1. Diels-Alder

Découverte en 1928 par Otto Diels et son étudiant Kurt Alder,^[126,127] la réaction de Diels-Alder est une cycloaddition de type [4+2] impliquant un diène riche en électron et un diénoophile pauvre en électron. La réaction conduit à la formation d'un cyclohexène que l'on nomme adduit de Diels-Alder.^[128] Une des réactions les plus utilisées dans le cas des couplages de polymères est la réaction de Diels-Alder entre un furane et un maléimide. La caractéristique principale de cet adduit est son caractère thermoréversible : à haute température (entre 100 et 150 °C), la réaction de *rétro*Diels-Alder (*rDA*) se produit et une dissociation de l'adduit est observée pour reformer le diène et le diénoophile. A basse température, l'équilibre est déplacé vers la formation de l'adduit (**Figure 13**).

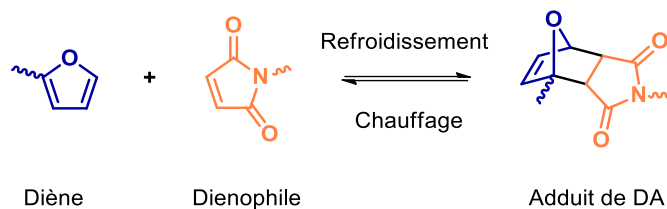


Figure 13 : Réaction de Diels-Alder (DA) et *rétro*DA (*rDA*) entre un furane et un maléimide.

Cette réaction de DA a largement été utilisée afin d'obtenir des matériaux auto-réparants, thermo-clivables ou encore recyclables sur de nombreux polymères tels que les poly(caprolactones), PUs, poly(oxyde de propylène) ou polybutadiène. [1,129–133]

Une seconde caractéristique de cette réaction est son caractère stéréochimique. En effet, un mélange de deux diastéréoisomères est obtenu après réaction de DA : l'adduit *endo* (produit cinétique) et l'adduit *exo* (produit thermodynamique) sont formés (**Figure 14a**). Il en résulte que la *rDA* du produit *endo*, moins stable thermiquement survient à plus basse température que la forme *exo*. Ce phénomène peut notamment être observé lors d'analyses DSC de l'adduit de DA : deux signaux endothermiques à deux températures différentes liés aux deux adduits sont observés (**Figure 14b**). [129,134–136]

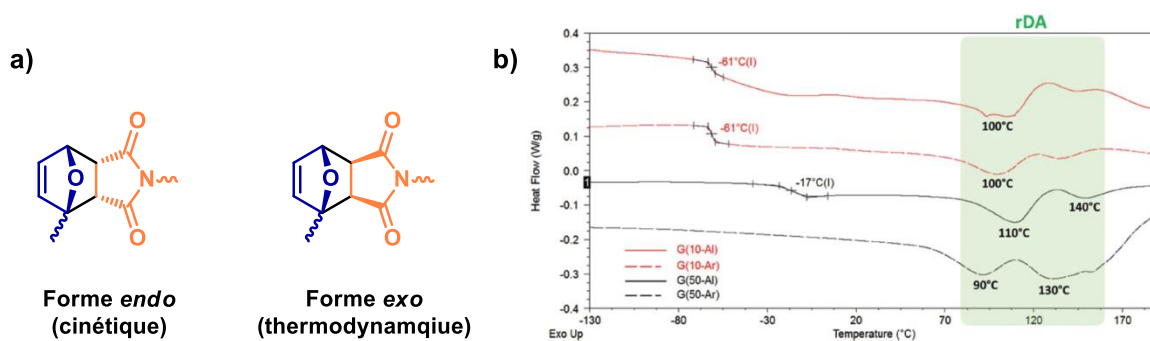


Figure 14 : a) Adduits *endo* et *exo* formés après réactions de DA entre un furane et un maléimide. b) Mise en évidence par analyse DSC de la *rDA* des deux adduits avec deux signaux endothermiques correspondant aux formes *endo* et *exo*. [135]

Du polybutadiène a ainsi été réticulé réversiblement par réaction de DA. [131] Pour cela, un PB de forte masse molaire ($M_n = 135 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 460 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec 15 % d'unités pendantes 1,2 a été modifié par réaction de thiol-ène afin de greffer des groupements furane le long de la chaîne à hauteur de 4 % des unités totales du PB. L'ajout de bis-maléimide (BM) a alors conduit à la formation d'un réseau thermoréversible. Il a été montré lors de l'analyse DMA des élastomères (**Figure 15**) une augmentation du plateau caoutchoutique lié à la réticulation des

chaines. Initialement à 1 MPa à 25 °C, le module augmente jusqu'à 50 MPa après réticulation. On remarque que la température d'écoulement du matériel est la même avant et après réticulation (120 °C). Cependant une baisse du module E' est observée à partir de 80°C pour les réseaux, en lien avec la réaction de rDA (**Figure 15b**). La réaction de dé-réticulation a été mise en évidence par solubilisation du polymère dans un solvant à haute température. Toutefois, aucune analyse SEC n'ayant été donnée, il est difficile de savoir si des réactions de couplages inter-chaines ont eu lieu durant la modification chimique, ce qui pourrait aussi augmenter la valeur de E' en plus des réticulations liées à la réaction de DA.

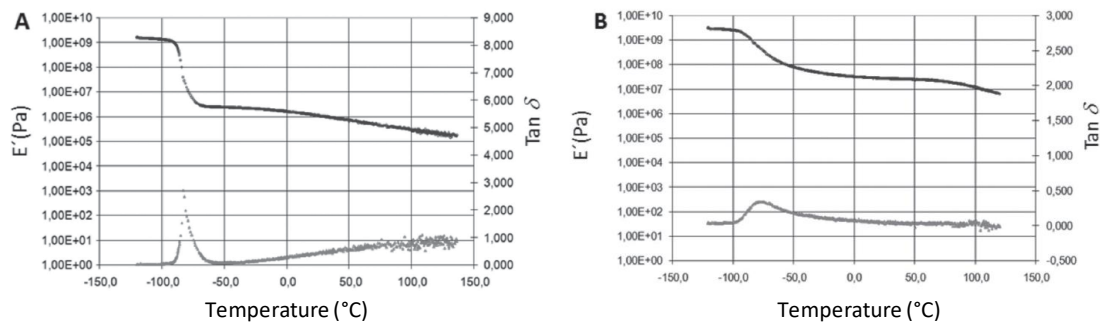


Figure 15 : Analyse DMA du PB initial (A) et réticulé par DA le long des chaines (B).

Lors d'une autre étude, un PB de forte masse molaire a été modifié à différents taux (entre 10 % et 30 %) par réaction de thiolène avec le furfuryl mercaptan.^[130] Lors de l'ajout de BM, il a été montré une augmentation du module élastique E' avec le taux de modification et donc de réticulation : de 21 MPa pour 10 % de modification il augmente à 32 MPa pour 20 % de modification à 30 °C (**Figure 16a**). Des tests de tractions ont révélé que quel que soit le taux de réticulation, la contrainte à la rupture était la même (~ 4,6 MPa) mais que l'élongation à la rupture diminuait avec une modification croissante (80 % à 45 % d'élongation pour 10 % et 30 % de modification respectivement). Des essais de recyclabilité du matériel ont montré que les propriétés étaient peu affectées par les cycles de remises en forme (**Figure 16b**).

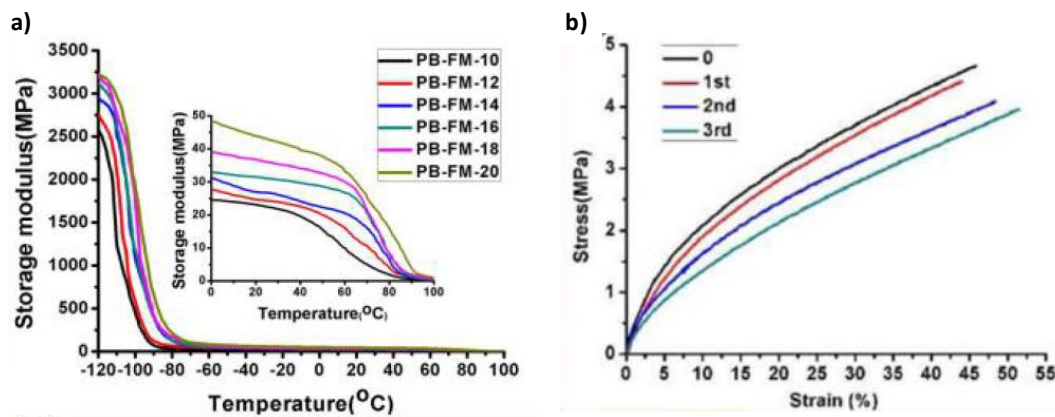


Figure 16 : a) Effet du taux de réticulation (10 à 20 % de modifications) sur le module élastique E' . b) Habilité au recyclage du PB réticulé par DA.^[130]

IV.1.2. Alcoxyamines

Initialement utilisées pour la polymérisation radicalaire contrôlée, les alcoxyamines grâce à leur caractère thermoréversible ont été utilisées avec succès comme agent de réticulation réversible.^[137,138] En effet, la fonction $-C-ON-$ est capable de se dissocier pour donner le radical sur le carbone et un radical nitroxyde persistant. Ce nitroxyde est d'autant plus stable s'il porte des groupements volumineux afin de le stabiliser.^[139] On peut prendre pour exemple le 2,2,6,6-tetraméthylpyridine-1-oxy (TEMPO) (**Figure 17**).

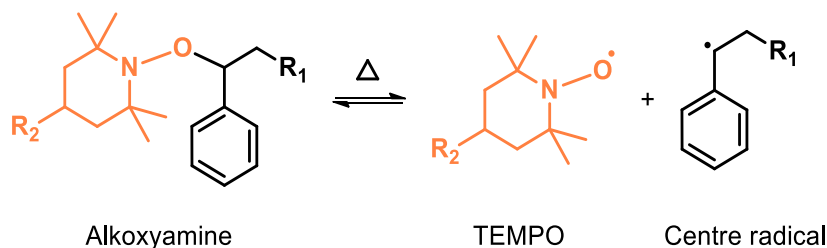


Figure 17 : Réaction d'échange radicalaire d'alcoxyamine.

Yuan a ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des réseaux de polystyrène ou de polyuréthane réticulés réversiblement avec une certaine aptitude à la recyclabilité (**Figure 18a**).^[140,141] Plus récemment, le groupe de Torkelson a rapporté une méthodologie permettant la synthèse en une étape d'un réseau réticulé réversiblement par des liaisons alcoxyamine à base de PB et PS.^[115] Une copolymérisation du méthacrylate de TEMPO a été réalisée en présence de styrène, de

polybutadiène de faible masse molaire ($3\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et d'un amorceur radicalaire bi-fonctionnel (**Figure 18b**). Le matériel obtenu peut être remis en forme au moins 3 fois sans observer de perte des propriétés mécaniques (**Figure 18c**). Bien que très intéressant du point de vue de la facilité de synthèse et sa recyclabilité, les polymères constitutifs du réseau possèdent une T_g élevée aux alentours de $30\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure 18c**).

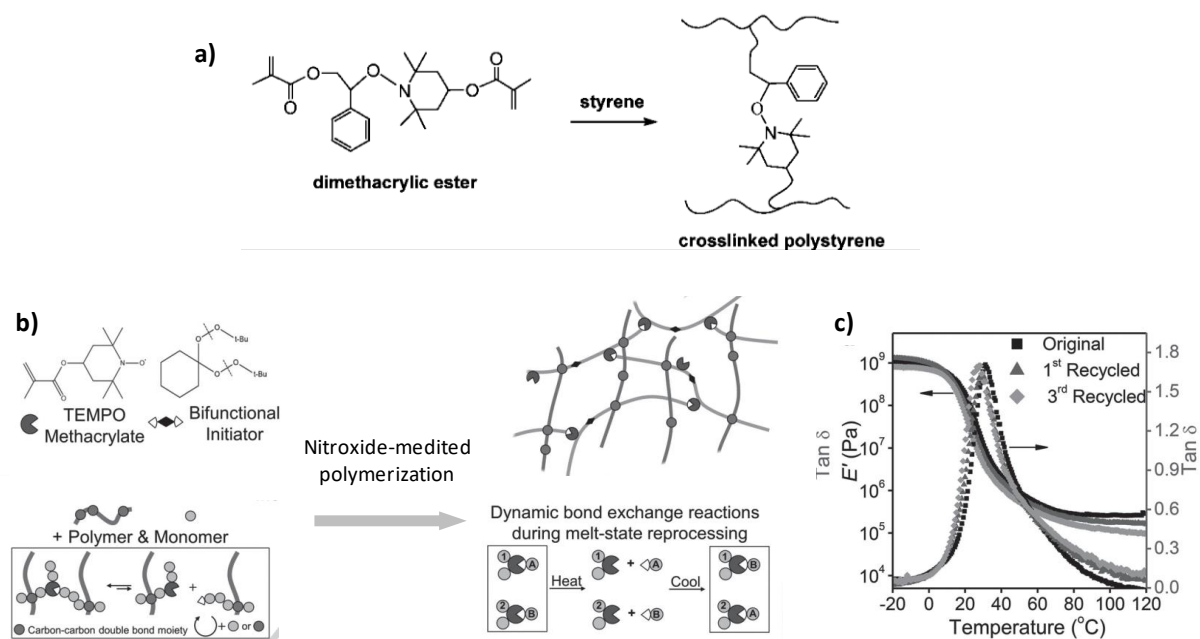


Figure 18 : a) Synthèse d'un réseau de PS réticulé réversiblement par des fonctions alcoxyamines.^[140,141] b) Synthèse du réseau de PB/PS réticulé réversiblement par des fonctions alcoxyamines. c) Superposition DMA des élastomères recyclés 3 fois.^[115]

IV.1.3. Transestérification

En 2011, Leibler et Tournilhac ont introduit le concept de vitrimère, matériel qui se situe entre un thermoplastique et un thermodurcissable. En effet, un vitrimère est un matériel réticulé réversiblement, recyclable et insoluble dans tous les solvants, même à haute température.^[142,143] Initialement, ce matériel a été obtenu en mélangeant le bisphénol A diglycidyl éther avec un mélange de dérivés d'acide gras di- et tri- acide carboxyliques afin d'obtenir un réseau de poly(β -hydroxyle ester). L'ajout d'acétate de Zinc dihydraté au réseau permet d'accélérer les réactions de transestérifications (**Figure 19**). Il a été montré que ce réseau peut facilement être recyclé sous pression à chaud et que les propriétés du nouveau réseau sont similaires à celle de la première mise en forme.

Leibler a récemment rapporté l'utilisation de la transestérification pour la réticulation dynamique d'un PB époxydé par des acide dicarboxyliques.^[144] De l'acétate de zinc dihydrate a aussi été ajouté au réseau dans le but de favoriser les réactions d'échanges. Cependant, le nombre limité de fonction hydroxyles ainsi que leur encombrement le long de la chaîne de polymère limite la dynamique de transestérification.

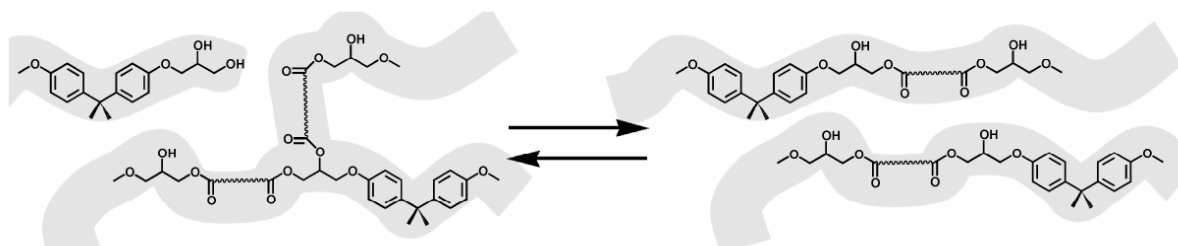


Figure 19 : Réactions de transestérification observés dans le réseau de β -hydroxyle ester.^[142]

Ce concept a ensuite été largement étendu à d'autres réactions chimiques que la transestérification comme la métathèse d'alcène, la trans-amination vinylogue, la transcarbamylation ou la transalkylation.^[113,121,128,145] Il a ainsi été rapporté l'utilisation de la métathèse des alcènes (catalyseur Grubbs II) pour obtenir un réseau de PB avec des échanges de liaisons carbone-carbone. Le matériel obtenu, insoluble dans les solvants est capable de s'auto-réparer en masse grâce à une très faible quantité de catalyseur.^[146,147]

IV.1.4. Autres systèmes covalents dynamiques

L'équipe de Du Prez a récemment introduit une chimie click utilisant la triazolinedione (TAD) et un composé indole.^[148] Un des avantages de ce système est l'extrême rapidité du couplage à température ambiante associé à une réversibilité de l'adduit formé à haute température (100 - 150 °C).^[149] Ils ont ainsi pu obtenir des réseaux réticulés réversiblement de poly(caprolactone) ou PU montrant d'excellentes propriétés lors du recyclage.

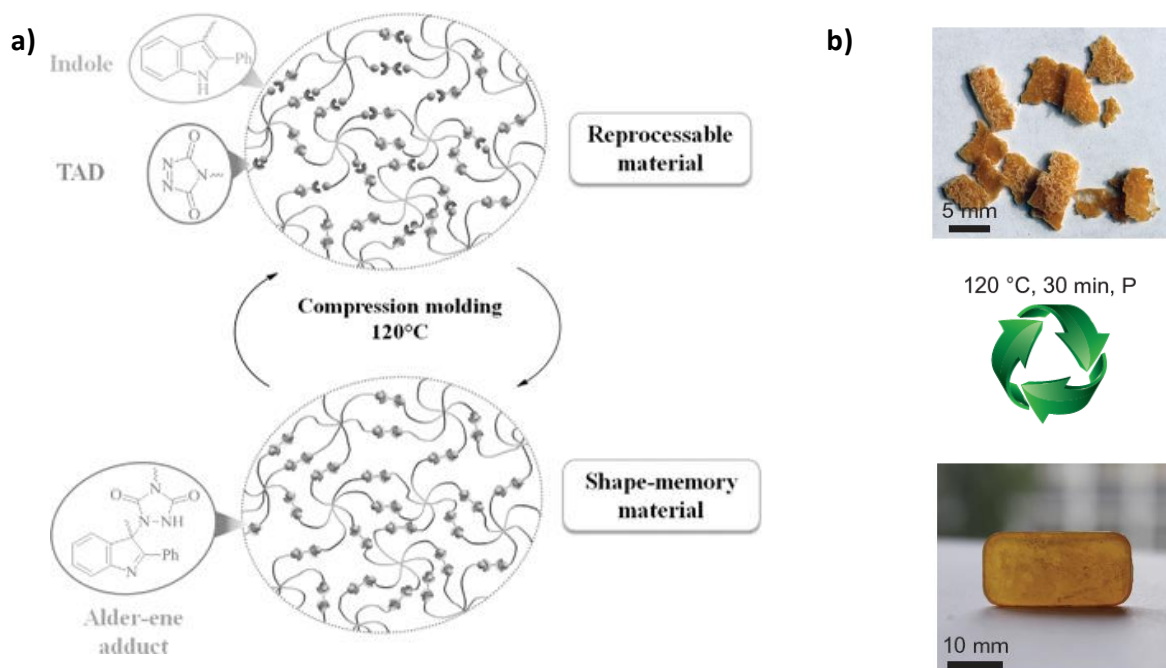


Figure 20 : a) Réticulation réversible de PCL par réaction indole-TAD thermoréversible.^[148] b) Illustration de la remise en forme de PU réticulé par de couple indole-TAD.^[149]

Un réseau de PB réversible a récemment été développé en se basant sur des fonctions imine.^[150] Un PB-1,2 (90 % d'unité 1,2) a ainsi été modifié par thiol-ène avec de la cystéamine à hauteur de 15 %. L'ajout d'un tri-aldéhyde a conduit à la formation d'un réseau thermoréversible. Il a été montré que la remise en forme de ce caoutchouc après 4 cycles n'affectait pas les propriétés du matériel. Cependant, ce réseau présente une T_g élevée aux alentours de 25 °C.

La chimie des disulfures a aussi été utilisée dans le but d'obtenir des caoutchoucs réticulés réversiblement. Du NR époxydé a par exemple été réticulé avec un di-acide contenant un disulfure entre les deux fonctions acide carboxylique.^[151] Un réseau avec des propriétés d'adhésion et de remodelage a pu être obtenu (**Figure 21**). En effet, le réseau chauffé à 150 °C permet un réarrangement des ponts disulfures et donc le remodelage du matériel.

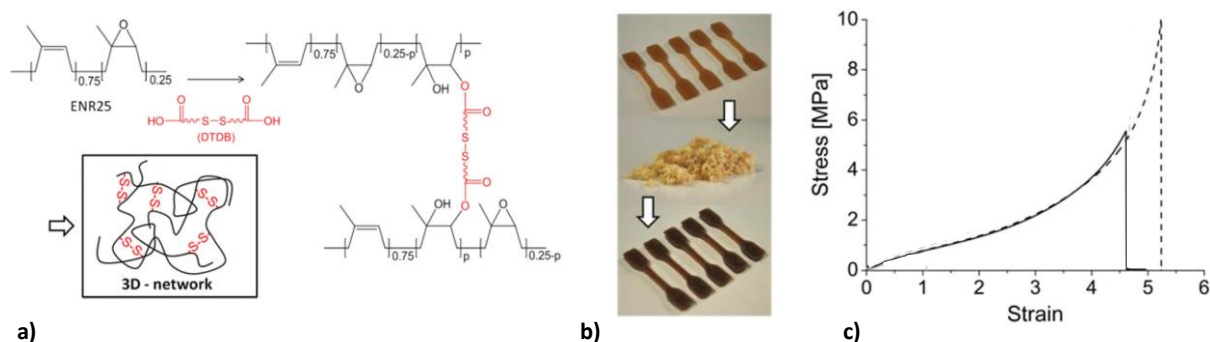


Figure 21 : a) Représentation schématique de la formation du réseau réticulé réversible par des ponts disulfures. b) Remodelage du polymère par compression. c) Test de traction du polymère original (traits pleins) et recyclés (pointillés).^[151]

IV.2. Réticulation réversible des polymères par interactions non-covalentes

Typiquement, on peut classer sous le terme interaction non-covalente les interactions du type hydrogène, π -stacking, coordination des métaux, hôte-invité et interactions ioniques. Ces interactions réversibles peuvent facilement être perturbées par des stimulations externes comme la température, le pH ou des contraintes mécaniques. Un avantage des interactions non-covalentes en plus d'être rapide comparé aux liaisons covalentes, est la plus faible énergie nécessaire pour les dissocier facilitant ainsi l'auto-réparation par exemple.^[152]

IV.2.1. Interactions par liaisons hydrogène

Le groupe de Meijer a largement travaillé sur l'assemblage supramoléculaire de polymères par des liaisons hydrogène. Ils ont notamment développé un groupement capable de se dimériser: l'ureidopyrimidinone (UPy) (**Figure 22a**).^[153] Ce dimère directionnel est formé par l'association de 4 liaisons hydrogène et possède une très grande stabilité, avec une constante d'association supérieure à 10^7 M^{-1} dans le chloroforme. Des élastomères supramoléculaires ont ainsi pu être obtenus en greffant en bout de chaînes des UPy.^[154–157] Folmer a par exemple décrit la formation d'un élastomère en greffant aux extrémités d'un poly(éthylène/butylène) de faible masse molaire ($3\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) des groupements UPy. Le polymère visqueux avant réaction est devenu un matériau solide avec des propriétés élastomères (**Figure 22b et c**).^[158]

Bobade a pour sa part décrit la synthèse d'un PB-UPy téléchélique de faible masse molaire ($3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[159] Le polymère liquide est devenu un élastomère après modification, un plateau caoutchoutique stable entre la T_g et $60\ ^\circ\text{C}$ de $31\ \text{MPa}$ est observé. La chute du module au delà de $60\ ^\circ\text{C}$ est associée à la dissociation des groupements UPy.

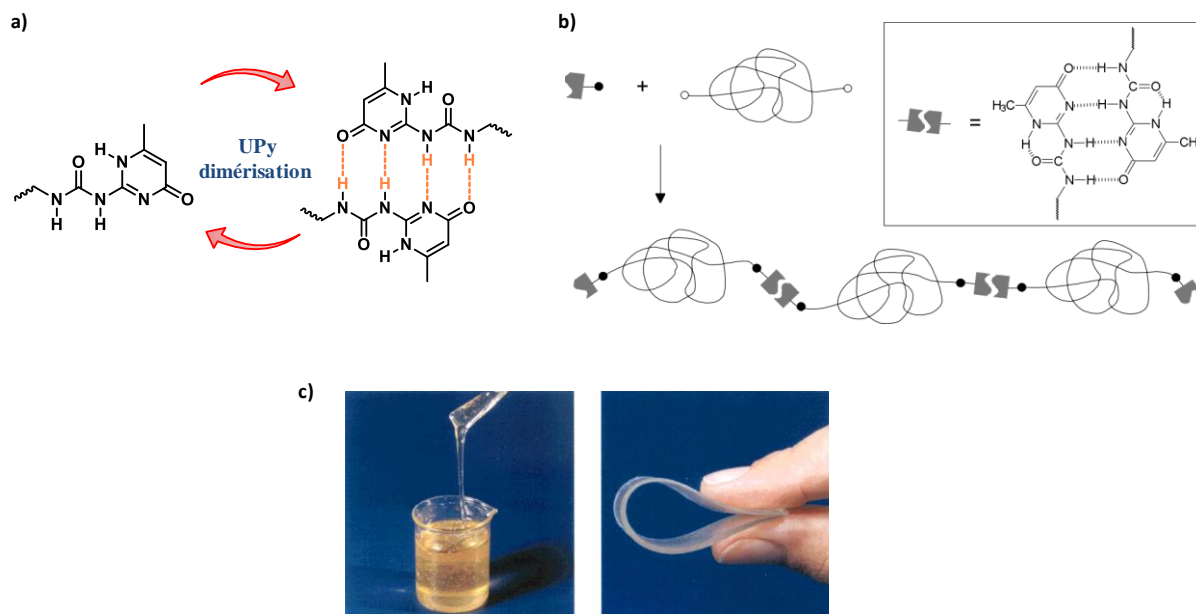


Figure 22 : a) Dimérisation du groupement UPy, 4 liaisons hydrogène par dimères. b et c) Elastomère supramoléculaire obtenu en greffant en bout de chaîne de différents polymères des groupements UPy, gauche : avant greffage, droite : après greffage.^[158]

Une autre caractéristique importante des dimères d'UPy est leur aptitude à s'empiler pour former des nanofibres (**Figure 23a**).^[160,161] Ces nanofibres, comparables aux fragments durs des polymères thermoplastiques (TPE) confèrent les propriétés élastomères au polymère fonctionnalisé par des UPy (**Figure 23b**).^[162] Il a été montré que suivant la nature de la fonction liant le groupement UPy à l'extrémité du polymère, l'association en microfibre pouvait être affectée. Ainsi les groupements urées comparés aux groupements uréthanes favorisent cette organisation (**Figure 23a**, urée modélisée en rouge).^[157,162]

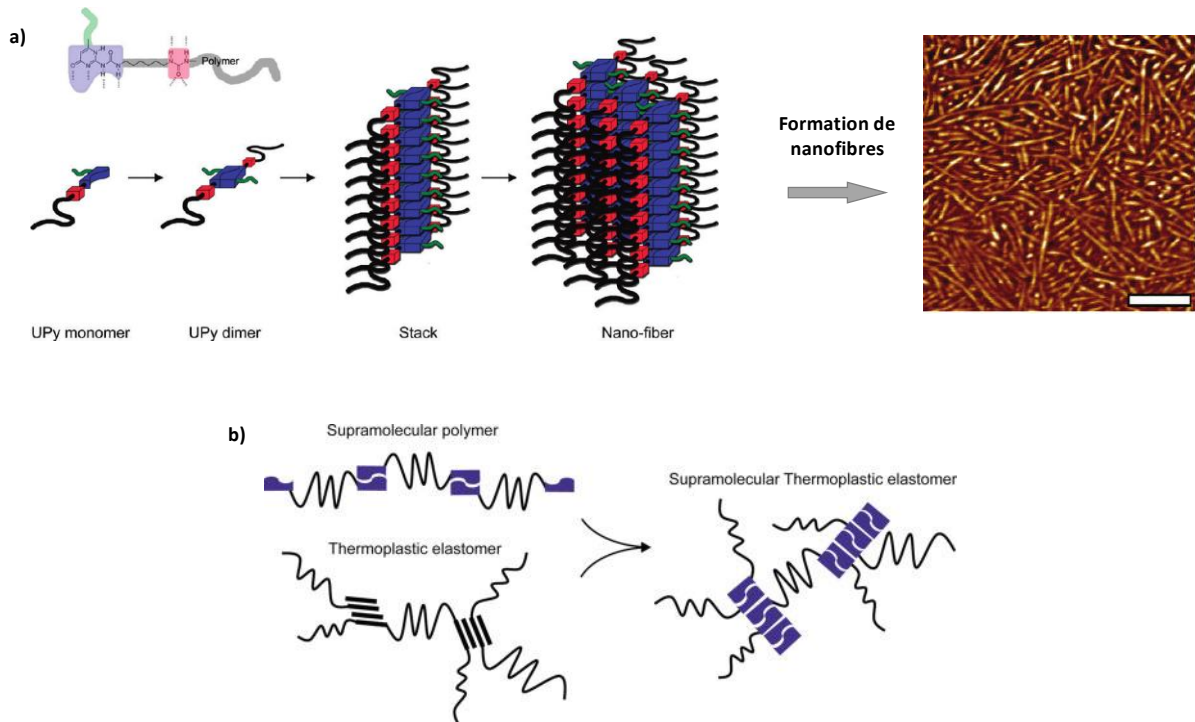


Figure 23 : a) Formation de nanofibres induite par l'empilement de dimères de UPy.^[160] b) Elastomère thermoplastique (TPE) formé par l'association des dimères de UPy en bout de chaînes des polymères.^[162]

Il a également été montré que ce type d'assemblage pouvait s'appliquer à des petites molécules de type bis-urée séparées par un espaceur rigide (**Figure 24a**).^[163–165] Suivant la polarité du solvant ou le type d'espaceur, l'association des bis-urées et donc l'assemblage final sera fortement affecté : obtention de tubes, filaments ou encore d'hélices (**Figure 24b**).^[164–166] Ainsi, à partir d'un poly(diméthylsiloxane) visqueux, un élastomère stable à la température de 120 °C a été obtenu en greffant des groupes bis-urée le long de la chaîne du polymère.^[167]

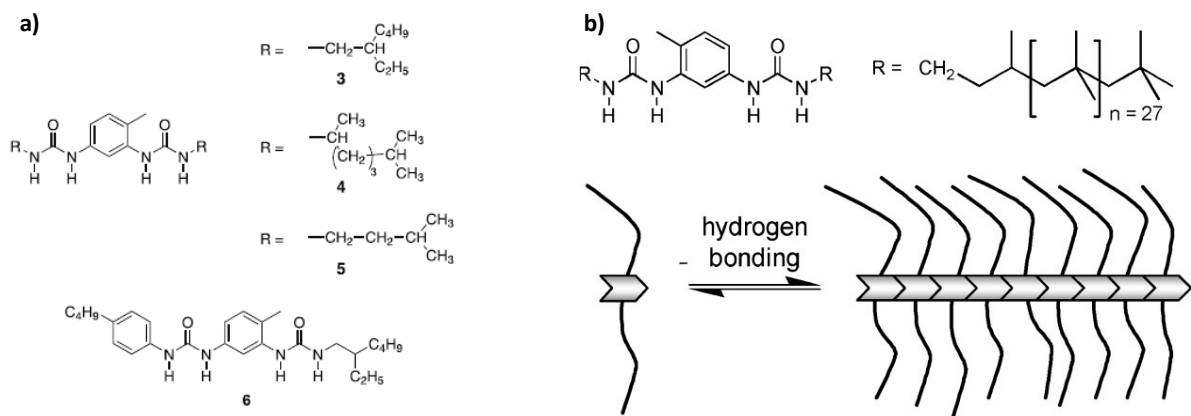


Figure 24 : a) exemples de molécules bis urée.^[165] b) assemblage supramoléculaire de polymères fonctionnalisés par des bis-urées.^[166]

Stadler a greffé des groupements urazoles sur des chaînes de polybutadiène (**Figure 25a**).^[168–170] Il a montré que les nœuds de réticulation formés par association de ces groupements renforcent les propriétés élastiques du matériel. Le plateau caoutchoutique à 10 % de greffage est élevé de 3 décades par rapport à celui modifié à 0,25% (**Figure 25a**). Quel que soit le taux de modification, une chute du module est observée aux alentours de 110 °C, associée à l'apparition d'un second plateau, liée selon les auteurs à une réticulation non réversible induite par la température. De plus, pour les plus faibles taux de modification (0,25 à 1 %), un plateau « caoutchoutique-cristallin » est observé de la T_g à -30 °C à cause de la cristallisation des chaînes de PB. La valeur du module de ce plateau ne varie pas avec le taux de modification. Au-delà d'un certain degré de modification de la chaîne du PB, ce dernier perd sa capacité à cristalliser.

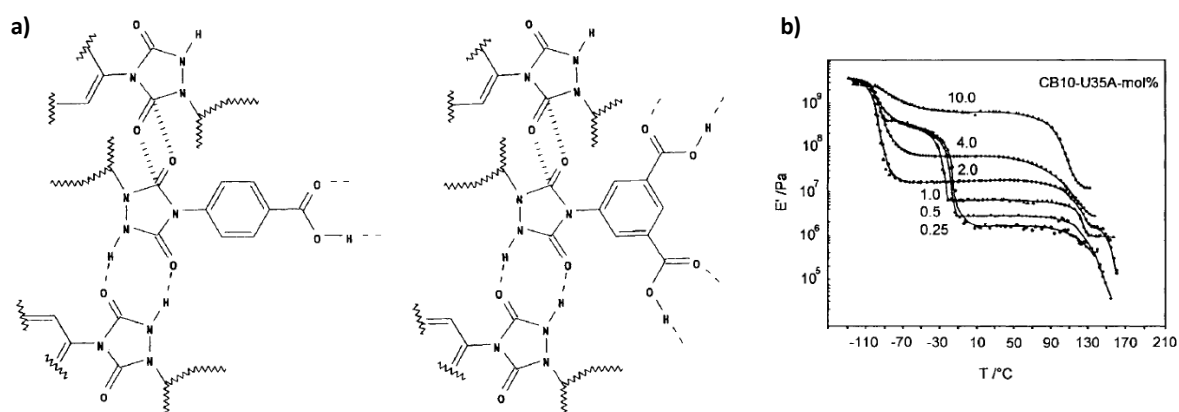


Figure 25 : a) Assemblage supramoléculaire par des dérivés urazoles greffés sur le PB. b) Influence du taux de modification sur les propriétés thermomécaniques du PB.^[168]

IV.2.2. Autres interactions

Récemment, Wang a rapporté des PB réticulés réversiblement par interactions hydrogène/ioniques.^[171,172] Pour cela, des fonctions acides carboxyliques ont été greffées par thiol-ène sur les chaînes de PB. Des caoutchoucs thermoréversibles ont pu être obtenus grâce à l'ajout d'une tri-amine (**Figure 26a**). Cependant, le plateau caoutchoutique diminue progressivement avec l'augmentation de la température. La recyclabilité a été étudiée via une

remise en forme sous pression à chaud. Une perte notable des propriétés a été observée dès la première remise en forme (chute de l'élongation à la rupture, **Figure 26b**).

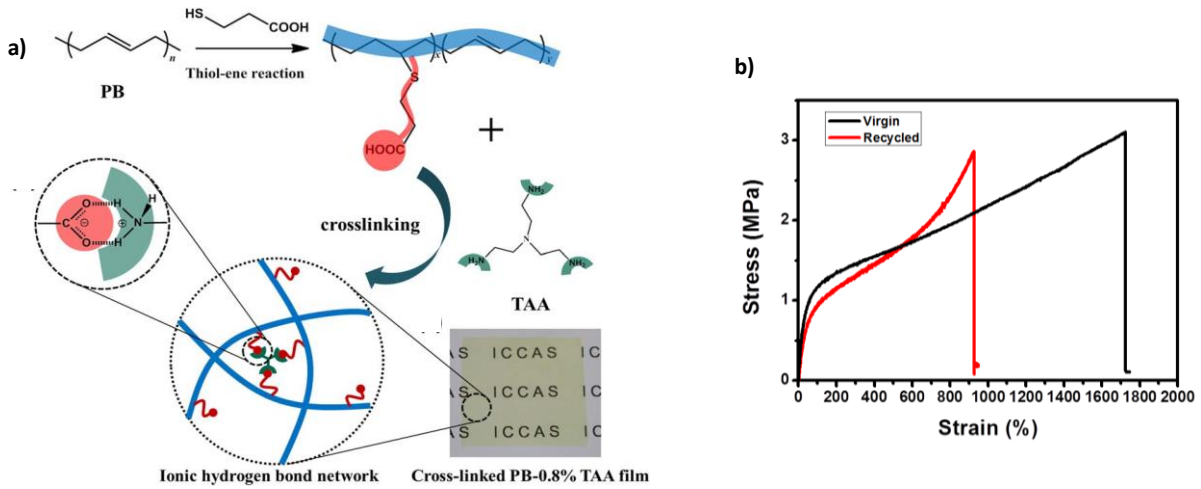


Figure 26 : a) Réticulation de PB par interactions hydrogène/ioniques. b) Test de traction pour le produit initial et le produit recyclé. ^[171]

Colquhoun et Hayes ont décrit la préparation de réseaux polymères non-covalents auto-réparants basés sur des interactions aromatiques de type π -stacking. ^[173,174] Des poly(diimide) de faible masse molaire contenant des sites déficitaires en électrons- π (**Figure 27a**, bleu) ont été mélangés avec des poly(siloxanes) pyrènes téléchéliques riches en électrons- π (**Figure 27a**, rouge). L'empilement complémentaire π - π permet de former un réseau non-covalent thermoréversible. Les auteurs ont proposé que la capacité d'auto-réparation de ce polymère supramoléculaire était basée sur la dissociation partielle des empilements π - π . Le fluage des polymères, associé au refroidissement du mélange permet la reformation progressive des empilements π - π (**Figure 27b**). ^[173] D'autres études ont montré qu'il était possible d'étendre cette technologie pour obtenir des élastomères thermoréversibles. ^[175,176] Ainsi, des polyuréthanes à base de PB contenant des fonctions pyrène aux extrémités ont été mélangés à des poly(imide)s. ^[176] L'élastomère résultant présente une élongation à la rupture de 170 % et un module de Young de 0,3 MPa. Le polymère réparé après rupture présente des propriétés similaires au réseau initial : 95 % du module de Young et 91 % de l'élongation à la rupture sont récupérés après recuit à 100 °C pendant 2 heures.

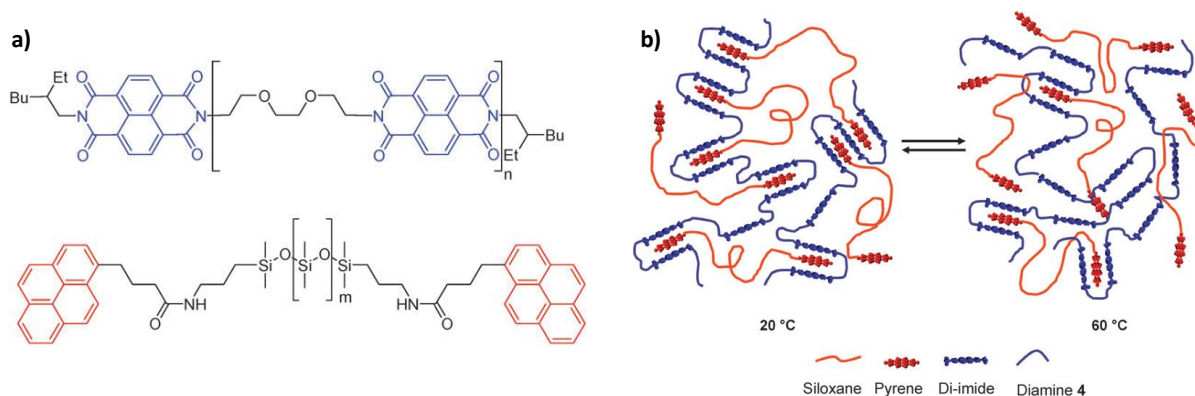


Figure 27 : a) Poly(diimide) déficient en électrons π (bleu) et poly(siloxane) pyrène téléchélique riche en électrons π (rouge). b) Représentation schématique du mécanisme d'auto-assemblage entre le poly(diimide) et le siloxane pyrène téléchélique.^[173]

V. Conclusion

Nous venons de présenter de nombreuses méthodes de dégradation des polydiènes permettant d'obtenir des chaînes de faibles masses molaires à partir de longues chaînes. Cependant, la dégradation du PI et PB préalablement époxydé ou non par l'acide périodique semble être la méthode la plus adaptée. En effet, en plus d'avoir un bon contrôle sur la longueur finale des chaînes, elle donne accès à des polydiènes carbonyles téléchéliques dont la fonctionnalité est proche de 2. Pour ces raisons, cette méthode faisant intervenir l'acide périodique sera approfondie dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

De nombreux types de réactions réversibles soit avec des liaisons covalentes soit non-covalentes ont été décrites dans la littérature. Cependant, nous avons fait le choix d'utiliser comme agents de réticulation réversible l'adduit de Diels-Alder entre le furane et le maléimide ainsi que les groupements UPy interagissant par liaisons hydrogènes. En effet, ces liens réversibles sont faciles d'accès (prix / synthèse) et leur efficacité de réversibilité n'est plus à démontrer.

Afin de pouvoir greffer ces composés le long des chaînes de polymères, il était nécessaire de les modifier pour avoir des fonctions réactives telles que des fonctions amine ou hydroxyle le long de la chaîne. C'est pourquoi la première partie du Chapitre 3 est une étude approfondie de travaux débutés au laboratoire en 2011 par Ouardard concernant l'aminoboration du PI.^[177] En effet, cette méthode devrait donner accès à des PI et PB contenant des fonctions amine le long de la chaîne sans réaction secondaire comme le couplage des chaînes. La seconde partie de ce

troisième chapitre quant à elle s'appuie sur une méthode d'ouverture des unités oxirane récemment développés par Zhou, elle donne accès à des PB fonctionnalisés par des fonctions hydroxyles le long de la chaîne, et ce sans réaction secondaire.^[63] Ces fonctions permettront de greffer des furanes le long de la chaîne afin d'obtenir un élastomère thermo-réversible par addition de bis-maléimide (**Figure 28**).

Modifier les extrémités de chaînes plutôt que la chaîne elle-même nous semblait une bonne alternative afin de pallier les différentes difficultés pouvant être rencontrées lorsque l'on modifie les polydiènes sur les doubles liaisons. C'est pourquoi le Chapitre 4 de ce manuscrit décrit la synthèse de PI et PB réticulés après avoir modifié les bouts de chaînes. Nous avons adapté une chimie décrite dans la littérature afin de former des réseaux polymères réversibles par réaction de DA. La dernière partie de ce chapitre s'intéressera à la réticulation de chaînes du PB par liaisons hydrogènes en utilisant le groupement UPy comme agent de réticulation (**Figure 28**).

Le cinquième et dernier chapitre de cette thèse sera une conclusion générale sur les différents caoutchoucs obtenus avec en particulier une comparaison des différents systèmes obtenus.

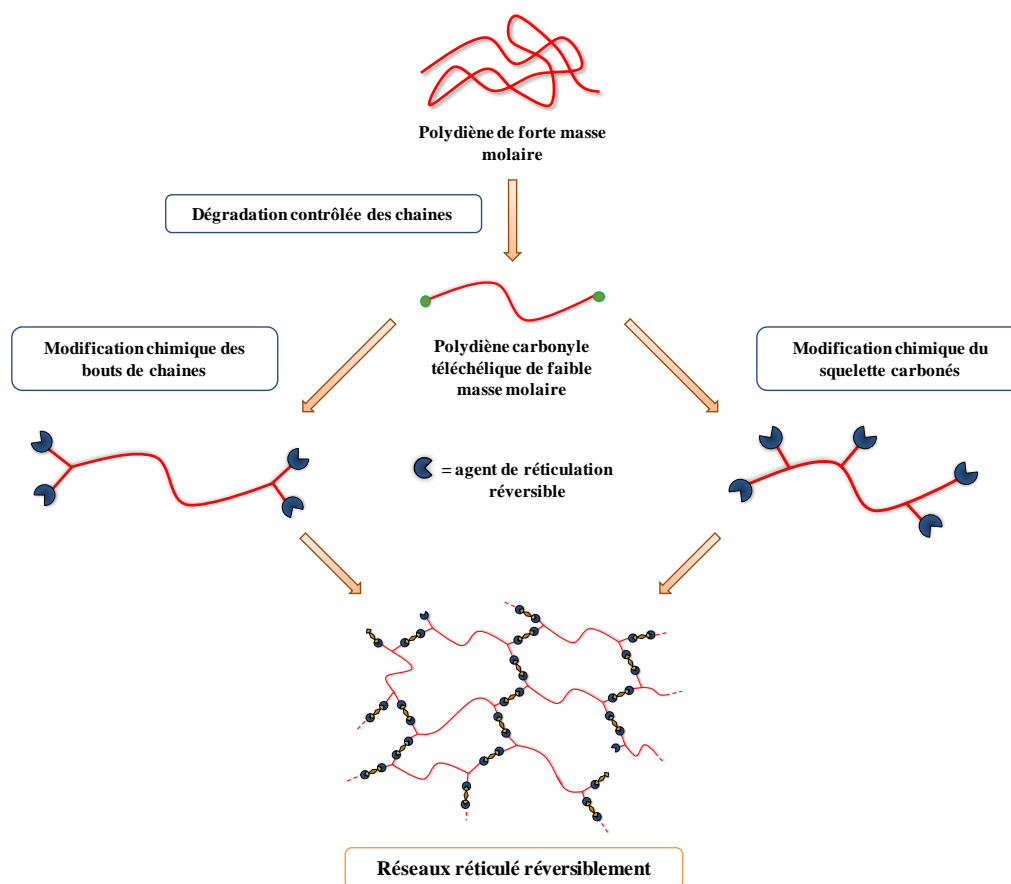


Figure 28 : Schéma général de synthèse de réseaux réversibles utilisé dans ce manuscrit.

References

- [1] L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules* **2015**, 48, 7096.
- [2] C. Carrot, J. Guillet, *Viscoélasticité Linéaire Des Polymères Fondus*, Ed. Techniques Ingénieur, **1999**.
- [3] R. Pautrat, J. Marteau, *Method for the Preparation of Rubbers with Low Molecular Weights through Degradation of Macromolecular Polyenes, and the Products Thus Obtained*, **1976**, US3957737 A.
- [4] R. Pautrat, *Gen Caoutch Plast* **1980**, 91.
- [5] J. C. Brosse, G. Boccaccio, R. Pautrat, *Int. Symp. Powdered Liq. Thermoplast. Nat. Rubber Phuket Tailand* **1981**, 195.
- [6] K. Gazeley, P. Mente, *Gazeley. Method for Reducing the Molecular Weight of Rubber Latex. Malasian Patent. 1,00304-A*, **1990**.
- [7] R. Pautrat, *Rev. Gen. Caoutch. Platiques* **1980**, 57, 91.
- [8] G. Boccaccio, H. Livonnière, *Actual. Chim.* **1991**, mars-avril, 100.
- [9] A. El Hamdaoui, D. Reyx, I. Campistrion, S. F. Tétouani, *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 2165.
- [10] J. Cunneen, *Rubb. Res. Inst. Sri Lanka*, **1974**, 51, 31
- [11] L. M. K. Tillekeratne, P. V. A. Perera, M. S. C. De Silva, G. Scott, *Rubb. Res. Inst. Sri Lanka* **1977**, 501.
- [12] T. Ravindran, M. R. G. Nayar, D. J. Francis, *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, 35, 1227.
- [13] T. Ravindran, M. R. G. Nayar, D. J. Francis, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 159.
- [14] S. K. Gupta, M. R. Kurup, E. Devadoss, R. Muthiah, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 1095.
- [15] G. J. Price, P. F. Smith, *Polym. Int.* **1991**, 24, 159.
- [16] A. S. G. Magalhães, J. P. de A. Feitosa, *Polímeros* **1999**, 9, 65.
- [17] S. S. Solanky, I. Campistrion, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 1057.
- [18] A. Fainleib, R. V. Pires, E. F. Lucas, B. G. Soares, *Polímeros* **2013**, 23, 441.
- [19] S. Gutiérrez, M. A. Tlenkopatchev, *Polym. Bull.* **2011**, 66, 1029.
- [20] F. Jean-Baptiste-dit-Dominique, *Procédé de Dépolymérisation Du Caoutchouc Naturel En Solution Par Métathèse*, **2016**, WO2015097194A1.
- [21] F. Sadaka, I. Campistrion, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98, 736.

- [22] A. Mouawia, A. Nourry, A.-C. Gaumont, J.-F. Pilard, I. Dez, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 696.
- [23] M. D. Schulz, R. R. Ford, K. B. Wagener, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3656.
- [24] B. Jiang, T. Wei, T.-T. Zou, G. L. Rempel, Q.-M. Pan, *Macromol. React. Eng.* **2015**, *9*, 480.
- [25] A. Tsuchii, K. Takeda, *Appl. Environ. Microbiol.* **1990**, *56*, 269.
- [26] A. Linos, M. M. Berekaa, R. Reichelt, U. Keller, J. Schmitt, H.-C. Flemming, R. M. Kroppenstedt, A. Steinbüchel, *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 1639.
- [27] H. B. Bode, K. Kerkhoff, D. Jendrossek, *Biomacromolecules* **2001**, *2*, 295.
- [28] K. Rose, A. Steinbüchel, *Appl. Environ. Microbiol.* **2005**, *71*, 2803.
- [29] A. Shah, A. A. Shah, A. Hameed, F. Hasan, *J.Chem.Soc.Pak.* **2009**, *31*, 638.
- [30] C. F. Schönbein, *Philos. Mag.* **1840**, *17*, 293.
- [31] M. B. Rubin, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 930.
- [32] M. P. Anachkov, S. K. Rakovsky, G. E. Zaikov, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 427.
- [33] H. M. Nor, J. R. Ebdon, *Polymer* **2000**, *41*, 2359.
- [34] M. P. Anachkov, S. K. Rakovsky, D. M. Shopov, S. D. Razumovskii, A. A. Kefely, G. E. Zaikov, *Polym. Degrad. Stab.* **1985**, *10*, 25.
- [35] C. S. Marvel, W. M. Schilling, D. J. Shields, C. Bluestein, O. R. Irwin, P. G. Sheth, J. Honig, *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 838.
- [36] A. R. Allison, I. J. Stanley, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 630.
- [37] V. N. Odinkov, L. P. Zhemaiduk, G. A. Tolstikov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, *25*, 1790.
- [38] W. D. Stephens, C. R. McIntosh, C. O. Taylor, *J. Polym. Sci.* **1968**, *6*, 1037.
- [39] V. N. Odinkov, V. K. Ignatyuk, G. A. Tolstikov, Y. B. Monakov, A. A. Berg, A. M. Shakirova, S. R. Rafikov, A. A. Berlin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1976**, *25*, 1475.
- [40] R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745.
- [41] D. Reyx, I. Campistron, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, *247*, 197.
- [42] S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, I. Campistron, A. Laguerre, R. Pal Singh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 42.
- [43] P. Phinyocheep, C. W. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron, J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 6.
- [44] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 17884.
- [45] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer* **2015**, *67*, 208.

- [46] J. C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, A. El Hamdaoui, S. Houdayer, D. Reyx, S. Ritoit-Gillier, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1461.
- [47] J.-C. Brosse, J.-C. Soutif, C. Pinazzi, *Makromol. Chem.* **1979**, 180, 2109.
- [48] J.-C. Soutif, J.-C. Brosse, *React. Polym.* **1990**, 12, 3.
- [49] J.-C. Soutif, J.-C. Brosse, *React. Polym.* **1990**, 12, 133.
- [50] D. N. Schulz, S. R. Turner, M. A. Golub, *Rubber Chem. Technol.* **1982**, 55, 809.
- [51] D. Derouet, F. Morvan, J.-C. Brosse, *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1297.
- [52] R. G. Bacon, E. H. Farmer, *Proc Rubb Tech Conf Lond.* **1938**, 256.
- [53] D. Derouet, P. Phinyocheep, J. C. Brosse, G. Boccaccio, *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 1301.
- [54] D. Derouet, P. Phinyocheep, J. C. Brosse, G. Boccaccio, *Eur. Polym. J.* **1990**, 26, 1313.
- [55] G. Meyer, J. M. Widmaier, J. M. Toussaint, *Bull Soc Chim FR* **1975**, 1–2, 286.
- [56] F. Imaizumi, I. Nagaoka, M. Kurokawa, K. Komatsu, *Process for Producing Maleic Anhydride Adduct of High Molecular Weight 1,2-Polybutadiene*, **1978**, US4082817 A.
- [57] D. Zuchowska, *Polymer* **1980**, 21, 514.
- [58] I. A. Tutorskii, I. D. Khodzhayeva, B. A. Dogadkin, *Polym. Sci. USSR* **1974**, 16, 186.
- [59] P. T. Poluektov, T. B. Gonsovskaya, F. G. Ponomarev, Y. K. Gusev, *Polym. Sci. USSR* **1973**, 15, 686.
- [60] C. K. L. Davies, S. V. Wolfe, I. R. Gelling, A. G. Thomas, *Polymer* **1983**, 24, 107.
- [61] M. Jacboi, C. P. Neto, C. G. Schneider, T. L. A. C. Rocha, R. Schuster, *Kautsch. Gummi Kunststoffe* **2002**, 590.
- [62] M. Jacboi, C. K. Santin, M. E. Viganico, R. Schuster, *Kautsch. Gummi Kunststoffe* **2004**, 82.
- [63] Q. Zhou, A. Wang, L. Dai, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer* **2016**, 107, 306.
- [64] A. Challioui, D. Derouet, A. Oulmidi, J. C. Brosse, *Polym. Int.* **2004**, 53, 1052.
- [65] C.-C. Peng, V. Abetz, *Macromolecules* **2005**, 38, 5575.
- [66] V. P. Kirpichev, A. I. Yakubchik, G. N. Maglysh, *Polym. Sci. USSR* **1968**, 10, 2728.
- [67] S. Jayawardena, D. Reyx, D. Durand, C. P. Pinazzi, *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 2089.
- [68] M. C. S. Perera, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, 39, 749.
- [69] F. R. De Risi, L. D'Ilario, A. Martinelli, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, 42, 3082.
- [70] M. C. S. Perera, J. A. Elix, J. H. Bradbury, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1988**, 26, 637.
- [71] D. R. Burfield, K.-L. Lim, K.-S. Law, S. Ng, *Polymer* **1984**, 25, 995.
- [72] M.-C. Luo, J. Zeng, X. Fu, G. Huang, J. Wu, *Polymer* **2016**, 106, 21.

- [73] M.-C. Luo, J. Zeng, Z.-T. Xie, L.-Y. Wei, G. Huang, J. Wu, *Polymer* **2016**, *105*, 221.
- [74] Q. Gao, Y. Ren, Y. Li, *J. Macromol. Sci. Part A* **2013**, *50*, 297.
- [75] Y. Ren, Q. Gao, C. Zhou, Z. Wei, Y. Zhang, Y. Li, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 27421
- [76] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4820.
- [77] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1540.
- [78] R. L. A. David, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1151.
- [79] F. Shao, X. F. Ni, Z. Q. Shen, *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 347.
- [80] J. Kienberger, N. Noormofidi, I. Mühlbacher, I. Klarholz, C. Harms, C. Slugovc, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2236.
- [81] G. Boutevin, B. Ameduri, B. Boutevin, J.-P. Joubert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655.
- [82] R. Auvergne, M. Desroches, S. Clerc, S. Carlotti, S. Caillol, B. Boutevin, *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 393.
- [83] B. Boutevin, Y. Hervaud, G. Moulédous, *Polym. Bull.* **1998**, *41*, 145.
- [84] L. Lotti, S. Coiai, F. Ciardelli, M. Galimberti, E. Passaglia, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1471.
- [85] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946.
- [86] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, *46*, 12057.
- [87] H. Leicht, S. Huber, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 7195.
- [88] J. Auvray, J.-J. Flat, J.-L. Pradel, P. Renouard, *Imidazole Derivative-Catalyzed Polyurethane Formulations Based on Hydroxylated Polybutadiene*, **2003**, US6572729 B1.
- [89] N. E. Rustad, J. G. Santero, *Heat Stable Self-Sealing Tire Liner*, **2003**, US6508898 B1.
- [90] E. J. Goldberg, *Hydroxyl-Terminated Polymers*, **1962**, US3055952 A.
- [91] D. Qu, A. Mazumdar, F. J. Feher, *Rubber Composition and Pneumatic Tire*, **2015**, US20150159001 A1.
- [92] J. L. Bush, *High Cis-1,4-Polybutadiene Rubber Compounds*, **2002**, USH2036 H1.
- [93] S. Torres, Z. CAO, X. Liu, *Polyurethane with Improved Abrasion Resistance, the Method for Preparing the Same and Use Thereof*, **2013**, EP2598548 A1.
- [94] J. A. Davis, R. W. Koch, *Pneumatic Tire Including a Curable, Storage-Stable and Solventless Single Component Sealant Composition*, **1983**, US4396053 A.
- [95] U. Schumann, K. Weiland, W. Schacht, *Self-Adhesive Tape*, **2000**, US6129983 A.
- [96] N. Kébir, *Elaboration de Nouveaux Polyuréthanes À Partir de Cis-1,4-Oligoisoprènes Hétérocarbonyltéléchéliques Issus de La Dégradation Contrôlée Du Cis-1,4- Polyisoprène*

- de Haute Masse. Etude de Leurs Propriétés Mécaniques, Thermiques et Biocides. Université du Maine, **2005**.
- [97] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*, 1677.
- [98] N. Kébir, G. Morandi, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Polymer* **2005**, *46*, 6844.
- [99] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, J.-P. Couvercelle, C. Gondard, *Polymer* **2005**, *46*, 6869.
- [100] W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J.-F. Pilard, F. Burel, N. Kébir, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43943.
- [101] G. Morandi, N. Kébir, I. Campistron, F. Gohier, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7726.
- [102] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
- [103] A. F. Abdel-Magid, S. J. Mehrman, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 971.
- [104] R. Jaratrotkamjorn, A. Nourry, P. Pasetto, E. Choppé, W. Panwiriyarat, V. Tanrattanakul, J.-F. Pilard, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45427.
- [105] T. F. Scott, A. D. Schneider, W. D. Cook, C. N. Bowman, *Science* **2005**, *308*, 1615.
- [106] P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024.
- [107] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698.
- [108] C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7161.
- [109] R. Martin, A. Rekondo, A. R. de Luzuriaga, P. Casuso, D. Dupin, Germán Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*, 084017.
- [110] H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3218.
- [111] P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3938.
- [112] Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424.
- [113] D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14019.
- [114] K. Imato, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11839.
- [115] K. Jin, L. Li, J. M. Torkelson, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6746.

- [116] J. M. García, G. O. Jones, K. Virwani, B. D. McCloskey, D. J. Boday, G. M. ter Huurne, H. W. Horn, D. J. Coady, A. M. Bintaleb, A. M. S. Alabdulrahman, F. Alsewailem, H. A. A. Almegren, J. L. Hedrick, *Science* **2014**, *344*, 732.
- [117] Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660.
- [118] M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078.
- [119] J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536.
- [120] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965.
- [121] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. D. Prez, *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 30.
- [122] W.-X. Liu, C. Zhang, H. Zhang, N. Zhao, Z.-X. Yu, J. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8678
- [123] D. Tunc, C. Le Coz, M. Alexandre, P. Desbois, P. Lecomte, S. Carlotti, *Macromolecules* **2014**, *47*, 8247.
- [124] S. Delpierre, B. Willocq, J. De Winter, P. Dubois, P. Gerbaux, J.-M. Raquez, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6730.
- [125] F. Pilate, A. Toncheva, P. Dubois, J.-M. Raquez, *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 268.
- [126] O. Diels, K. Alder, *Eur. J. of Org. Chem.* **1928**, *460*, 98.
- [127] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668.
- [128] W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, T. Xie, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 14.
- [129] E. Dolci, V. Froidevaux, G. Michaud, F. Simon, R. Auvergne, S. Fouquay, S. Caillol, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 44408.
- [130] J. Bai, H. Li, Z. Shi, J. Yin, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3539.
- [131] E. Trovatti, T. M. Lacerda, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2242.
- [132] Y.-L. Liu, T.-W. Chuo, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2194.
- [133] T. Defize, R. Riva, J.-M. Raquez, P. Dubois, C. Jérôme, M. Alexandre, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1264.
- [134] A. Gandini, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1.
- [135] K. Roos, E. Dolci, S. Carlotti, S. Caillol, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1612.
- [136] V. Froidevaux, M. Borne, E. Laborbe, R. Auvergne, A. Gandini, B. Boutevin, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37742.
- [137] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- [138] Z. P. Zhang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2014**, *55*, 3936.

- [139] F. García, M. M. J. Smulders, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54*, 3551.
- [140] C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Z. P. Zhang, Y. C. Yuan, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5076.
- [141] C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2014**, *55*, 1782.
- [142] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965.
- [143] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664.
- [144] L. Imbernon, S. Norvez, L. Leibler, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2172.
- [145] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451.
- [146] Y.-X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424.
- [147] Y.-X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14226.
- [148] T. Defize, R. Riva, J.-M. Thomassin, M. Alexandre, N. V. Herck, F. D. Prez, C. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1600517.
- [149] S. Billiet, K. De Bruycker, F. Driessen, H. Goossens, V. Van Speybroeck, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 815.
- [150] H. Zhang, D. Wang, W. Liu, P. Li, J. Liu, C. Liu, J. Zhang, N. Zhao, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, *55*, 2011.
- [151] L. Imbernon, E. K. Oikonomou, S. Norvez, L. Leibler, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4271.
- [152] J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 978.
- [153] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6761.
- [154] J. H. K. K. Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696.
- [155] J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature* **2000**, *407*, 167.
- [156] R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.
- [157] H. Kautz, D. J. M. van Beek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4265.
- [158] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874.
- [159] S. Bobade, Y. Wang, J. Mays, D. Baskaran, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5040.
- [160] W. P. J. Appel, G. Portale, E. Wisse, P. Y. W. Dankers, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6776.

- [161] O. Goor, J. Brouns, P. Y. W. Dankers, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 5228
- [162] N. E. Botterhuis, D. J. M. van Beek, G. M. L. van Gemert, A. W. Bosman, R. P. Sijbesma, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3877.
- [163] V. Simic, L. Bouteiller, M. Jalabert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13148.
- [164] E. Obert, M. Bellot, L. Bouteiller, F. Andrioletti, C. Lehen-Ferrenbach, F. Boué, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15601.
- [165] L. Bouteiller, in *Hydrog. Bond. Polym.* (Ed.: W. Binder), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 79–112.
- [166] J. Courtois, I. Baroudi, N. Nouvel, E. Degrandi, S. Pensec, G. Ducouret, C. Chanéac, L. Bouteiller, C. Creton, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1803.
- [167] O. Colombani, C. Barioz, L. Bouteiller, C. Chanéac, L. Fompérie, F. Lortie, H. Montès, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1752.
- [168] J. Hellmann, C. Hilger, R. Stadler, *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5*, 763.
- [169] L. de L. Freltas, J. Burgert, R. Stadler, *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 431.
- [170] C. Hilger, R. Stadler, *Polymer* **1991**, *32*, 3244.
- [171] D. Wang, H. Zhang, B. Cheng, Z. Qian, W. Liu, N. Zhao, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1357.
- [172] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao, J. Xu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12864.
- [173] S. Burattini, H. M. Colquhoun, B. W. Greenland, W. Hayes, *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 251.
- [174] S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, *Chem. Commun.* **2009**, *0*, 6717.
- [175] S. Burattini, B. W. Greenland, W. Hayes, M. E. Mackay, S. J. Rowan, H. M. Colquhoun, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 6.
- [176] S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051.
- [177] S. Ouardad, Approche bio-inspirées du caoutchouc naturel par polymérisation cationique et modification chimique. Université de Bordeaux, **2011**.

CHAPITRE II. DEGRADATION CHIMIQUE CONTROLEE
DU POLYISOPRENE ET DU POLYBUTADIENE

I. Introduction

Comme mentionné précédemment, on trouve dans la littérature de nombreuses méthodes traitant du clivage des chaînes de polydiènes, nécessitant des conditions expérimentales variées telles que l'ozonolyse, la dégradation par irradiation, une voie enzymatique, la métathèse ou encore la dégradation oxydante. Dans tous les cas, l'objectif principal de ces méthodes est d'avoir un bon contrôle de la dégradation sur la longueur des chaînes, la dispersité et les bouts de chaînes.

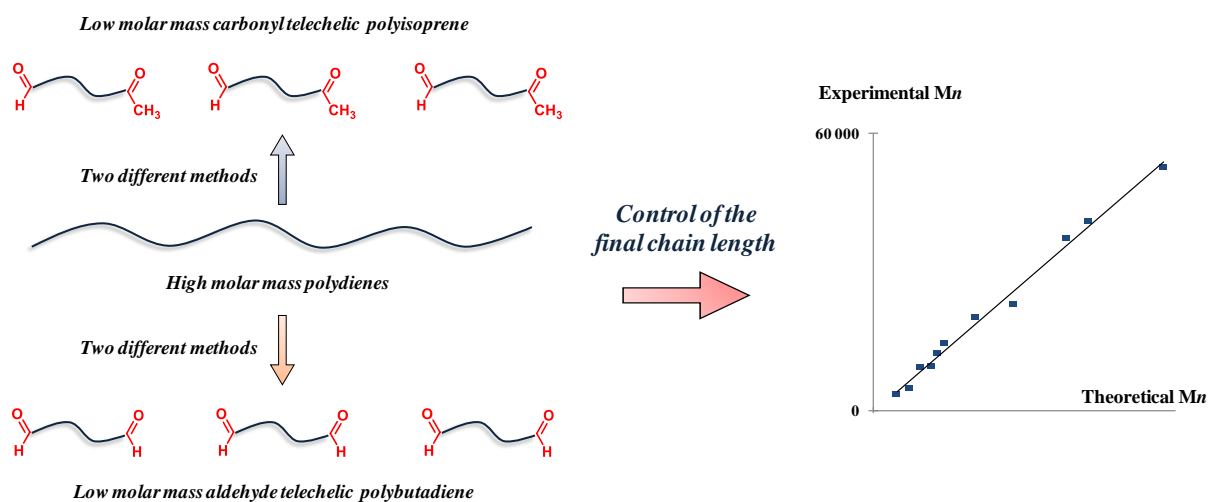
La dégradation par l'acide periodique du polyisoprène par exemple est relativement facile à mettre en place, peu coûteuse et donne un excellent contrôle sur les trois critères mentionnés précédemment. En effet, une simple dissolution du PI dans le THF suivi par l'ajout d'une quantité déterminée d'acide periodique permet de cliver les chaînes de polymère. Cette réaction rapide se déroule à l'air libre et sans chauffage. La seconde méthode classiquement utilisée consiste, à partir d'un PI ou PB préalablement époxydé, d'ouvrir les époxydes par action de l'acide periodique. Les produits obtenus sont similaires à ceux obtenus par dégradation directe avec l'acide periodique et donnent accès à des polydiènes carbonyle téléchéliques.

Cependant, aucune étude portant sur la dégradation contrôlée des polydiènes dans une large gamme de masse molaire comprise entre 2 000 à 50 000 g.mol⁻¹ n'a pour le moment été décrite. Les études portent généralement sur la dégradation du polyisoprène ou du polybutadiène seul et une seule des deux méthodes est utilisée. De plus, les deux méthodes n'ont à notre connaissance jamais été comparées en terme de précision dans le contrôle des masses molaires du produit obtenu. Il nous semblait donc important de comparer ces deux méthodes afin de savoir laquelle offrait le meilleur contrôle. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de publication dans les pages suivantes.

II. Controlled degradation of polyisoprene and polybutadiene: a comparative study of two methods

Abstract:

Low molar mass carbonyl telechelic cis,1-4 polyisoprene (CTPI) and aldehyde telechelic cis,1-4 polybutadiene (ATPB) were easily prepared by the controlled degradation of high molar mass 1,4-*cis* polyisoprene (PI) and 1,4-*cis* polybutadiene (PB) in a molar mass range of 5 000 – 80 000 g.mol⁻¹. Two methods are compared: the direct one using only the periodic acid (H₅IO₆) to randomly cleave the chain and a second one where the chain are first epoxidized before being cleaved by the periodic acid. In both cases, a control of the final chain length was observed with nevertheless a better control of the final chain length, dispersity and chain-ends using the 2-steps procedure. Importance of the washing step in order to avoid side reactions on the carbonyl chain-ends is also discussed.



II.1. Introduction

A large variety of chain-cleavage reactions to produce low molar mass polybutadiene or polyisoprene with various chain-ends have been developed because of the use of these latter in many applications such as membranes, adhesives, coating, sealant, propellant or as a building block for ABA triblock copolymers ^[1-7]. Among them, one can cite ozonolysis,^[8] biodegradation,^[9] photodegradation,^[10] ultrasonic irradiation,^[11] metathesis ^[12-14] and oxidative chemical degradation by periodic acid or by scission of partially epoxidized polydiene (EPD) with periodic acid. ^[15-22] The two last methods give the best results for mass control and dispersity leading to the formation of an aldehyde telechelic polybutadiene (ATPB) and a carbonyl telechelic polyisoprene (CTPI) according to the polydiene used, generally in a molar mass range of 3000-20000 g/mol. Therefore, no report has clearly demonstrated which one is the best oxidative chemical degradation pathway to obtain small carbonyl telechelic polydienes (CTPD).

Reyx and Pilard focused their work on natural rubber degradation. ^[15,18] They demonstrate that it is possible to tune the final chain length of the CTPI by monitoring the ratio between periodic acid and double-bonds of the polydiene. They also show that it is possible to degrade partially the epoxidized PI (EPI) with periodic acid and that the EPI is more reactive towards periodic acid than PI. Indeed, the epoxidized units are rapidly cleaved to obtain the carbonyl chain end groups. On another hand, Zhou and coll. showed that ATPB can be easily obtained by the chain scission of the EPB, the final chain length being controlled by the epoxidation rate.^[16,17] Nevertheless, no study compares directly the two methods. To the best of our knowledge, no study on the direct cleavage of PB only with periodic acid was published.

In this paper, the two main oxidative chemical degradation methods to obtain CTPI and ATPB were compared. PI and PB were either degraded by periodic acid alone or by the method which requires a preliminary epoxidation step before cleavage. Results are carefully compared to determine the best method leading to the control of the final chain length, the chain end groups and the chain dispersity. Moreover, we report for the first time the importance of the purification step following the polymer degradation in order to avoid side reactions which deteriorate the aldehyde chain end function.

II.2. Experimental section

Materials and methods

Cis-1,4-polybutadiene (98% cis-1,4, $M_n = 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.8$) and cis-1,4-polyisoprene (98% cis-1,4, $M_n = 635 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.1$) were purchased from Scientific Polymer Products, Inc. 3-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 70-75%, Acros), periodic acid (H_5IO_6 , $\geq 99\%$, Aldrich) were used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and dichloromethane (DCM), methanol and diethyl ether (reagent grade, Aldrich) were used as received.

Liquid-state ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively in appropriate deuterated solvents. Molar masses were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent (THF with 250 ppm of Butylated hydroxytoluene as inhibitor, Aldrich) at 40°C. The SEC line is equipped with a Waters pump, a Waters RI detector and a Wyatt Light Scattering detector. The separation is achieved on three Tosoh TSK gel columns ($300 \times 7.8 \text{ mm}$) G5000 HXL, G6000 HXL and a Multipore HXL with an exclusion limits from 500 to 40 000 000 Da, at flow rate of 1 mL/min. The injected volume is 100 μL . Columns' temperature was held at 40 °C. Molar masses were evaluated with polyisoprene standards calibration. Data were processed with Astra software from Wyatt.

Polymers synthesis

Carbonyl telechelic PI (CTPI) preparation via direct oxidative degradation of PI with H_5IO_6 : Example of degradation with a molar ratio $R = [\text{IU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6] = 38$ (with IU = Isoprene Units). To a solution of high molar mass cis-1,4-polyisoprene (1.10 g, 16.13 mmol IU) solubilized in 39 mL of THF was added dropwise a solution of periodic acid (96.7 mg, 0.42 mmol) dissolved in 10 mL of THF and stirred during 6h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to removed insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 and distilled water. Finally, the organic layer was dried (MgSO_4), filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain **CTPI** $M_n (\text{NMR}) = 18\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n (\text{SEC}) = 18\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1.3$. Yield = 89 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 1H, $-\text{CH}_2\text{-CHO}$), 5.12

(s, nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.44 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.34 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.27 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.12 (s, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.04 (s, 4nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68(s, 3nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

Aldehyde telechelic PB (ATPB) preparation via direct oxidative degradation of PB with H₅IO₆: Example of degradation with a molar ratio $R = [\text{BU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6] = 30$ (with BU = Butadiene Units). To a solution of high molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (1.10 g, 20.44 mmol BU) solubilized in 39 mL of THF was dropwise added a solution of periodic acid (155 mg, 0.68 mmol) dissolved in 10 mL of THF and stirred during 6h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of Na₂S₂O₃, NaHCO₃ and distilled water. Finally, the organic layer was dried (MgSO₄), filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain ATPB. $M_n (\text{NMR}) = 61\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n (\text{SEC}) = 28\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D = 8.0$, yield: 87 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.38 (m, 2nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.38 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.09 (s, 4nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

Epoxidized polyisoprene (EPI) preparation with mCPBA: Example of epoxidation with a theoretical epoxidation rate of 10 %. High molar mass *cis*-1,4-polyisoprene (6.48 g, 95.29 mmol PU) solubilized in 230 mL of THF was epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (9.53 mmol in 10 ml THF). After 2h of reaction at room temperature the solution was concentrated before being purified 3 times by precipitation/dissolution in methanol/DCM and the solvent was evaporated to dryness to obtain EPI. The epoxy units contents was determined by ¹H NMR, yield: 91 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.12 (s, n-mH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.68 (t, mH, $-\text{CH}-\text{epoxy}-\text{CH}_3-$), 2.04(s, 4n-mH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68(s, 3n-mH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.28(s, 3mH, $-\text{CH}-\text{epoxy}-\text{CH}_3-$).

Epoxidized polybutadiene (EPB) preparation with mCPBA: Example of epoxidation with a theoretical epoxidation rate of 15 %. High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (1.02 g, 18.88 mmol BU) solubilized in 35 mL of THF was epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (2.83 mmol in 10 mL THF). After 2h of reaction at room temperature the solution was concentrated before being purified 3 times by precipitation/dissolution in methanol/DCM and the solvent was evaporated to dryness to obtain EPB. The epoxy units contents was determined by ¹H NMR, yield: 90 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.38 (m, 2n-

mH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.92 (t, 2mH, $-\text{CH}-\text{epoxy}-\text{CH}-$), 2.08(s, 4n-mH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

One-pot Carbonyl telechelic PI (CTPI) preparation via epoxidation (mCPBA) and oxidative degradation of EPI with H_5IO_6 : Example of degradation with a theoretical epoxidation rate of 0.54 %. High molar mass *cis*-1,4-polyisoprene (3.87 g) solubilized in 135 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (0.31 mmol in 10 mL THF). After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 0.32 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added dropwise and stirred during 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 and distilled water. Finally, the organic layer was dried (MgSO_4), filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain **CTPI** M_n (NMR) = 23 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_n (SEC) = 28 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{Đ} = 1.5$. Yield = 91 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.12 (s, nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.44 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.34 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.27 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.12 (s, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.04 (s, 4nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68(s, 3nH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

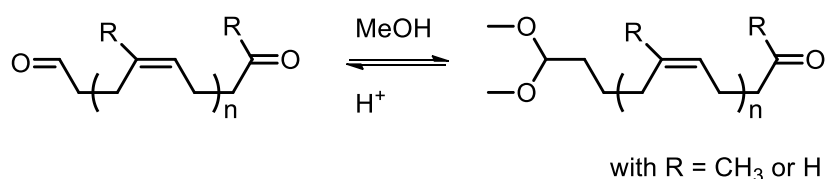
One-pot Aldehyde telechelic PB (ATPB) preparation via epoxidation (mCPBA) and oxidative degradation of EPB with H_5IO_6 : Example of degradation with a theoretical epoxidation rate of 0.91 %. High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (3.76 g) solubilized in 130 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (0.63 mmol in 10 mL THF). After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 0.67 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added dropwise and stirred during 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 and distilled water. Finally, the organic layer was dried (MgSO_4), filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain **CTPB**. M_n (NMR) = 13 300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_n (SEC) = 15 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{Đ} = 1.7$, yield: 88 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.38 (m, 2nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.38 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.09 (s, 4nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$)

II.3. Results and discussions

Importance of the purification step in order to obtain well defined carbonyl telechelic dienes

Degradation of the EPI and EPB with periodic acid was already known. Reyx, who developed the degradation of EPD by periodic acid, has purified the products by a simple precipitation in methanol.^[23,15] Pilard and coll. used a different strategy by dissolving the crude and dried CTPI product in dichloromethane before washing it with a concentrated aqueous solution of NaHCO₃, Na₂S₂O₃ and water and finally drying on MgSO₄.^[18,24] More recently, they used a simple precipitation of the ATPB reaction mixture into ethanol after a filtration step on Celite to remove the iodic acid.^[16,17]

In this study, the direct precipitation in methanol was first used for its simplicity and quickness. Nevertheless, after the purification of the degraded PI and PB, it was observed a huge difference between the calculated M_n NMR and M_n SEC. Indeed, in all of cases the M_n NMR calculated thanks to the aldehyde function was always far higher than the M_n SEC. One explanation could have been the non-reaction of some epoxy units, but the epoxy signal on the ¹H NMR spectrum had totally disappeared. Another explanation could be that secondary reactions could occur onto the aldehyde functions. Indeed, if for any reason the aldehyde groups are modified, the M_n NMR will be automatically increased as this signal serves to calculate M_n NMR (**Equation S1**, p80). Acetal formation between the aldehyde and the methanol under acid conditions could be an issue (**Scheme 1**).



Scheme 1: Acetal formation in the presence of methanol and acid at CTPD chain-end.

For example, an ATPB was prepared by the scission of an EPB epoxidized at 0.37 % with periodic acid. After purification by precipitation in methanol, SEC analyses reveal a molar mass of 37 900 g.mol⁻¹ whereas the M_n NMR was equal to 64 840 g.mol⁻¹. Therefore, the ¹H NMR

analysis show the appearance of two new signals: a singlet at 3.32 ppm and a triplet at 4.37 ppm (signals **7** and **6** respectively, **Figure 29**). Integration of these protons signals were in good agreement with the hypothesis of the acetal formation. In each case, a ratio of 1:6 for the signals **6** and **7** respectively was observed (**Figure 29**). Moreover, this side reaction has already been observed on small molecules (**Figure 30**).^[25]

Finally, by calculating the M_n NMR with the formula $M_n NMR = \left[\frac{I(5,38)}{I(9,77)+I(4,37)} \times 54 \right] + 100$ taking into account the aldehyde and the acetal groups, the M_n NMR is equal to 41 700 g.mol⁻¹, which is in good agreement with the M_n SEC (37 900 g.mol⁻¹). This confirms the hypothesis of the acetal chain end formation. Deacetalisation reaction was performed under acidic conditions and all the aldehyde functions were retrieved. The purification method was thus modified as described in the experimental part to obtain the CTPD without acetal chain-end.

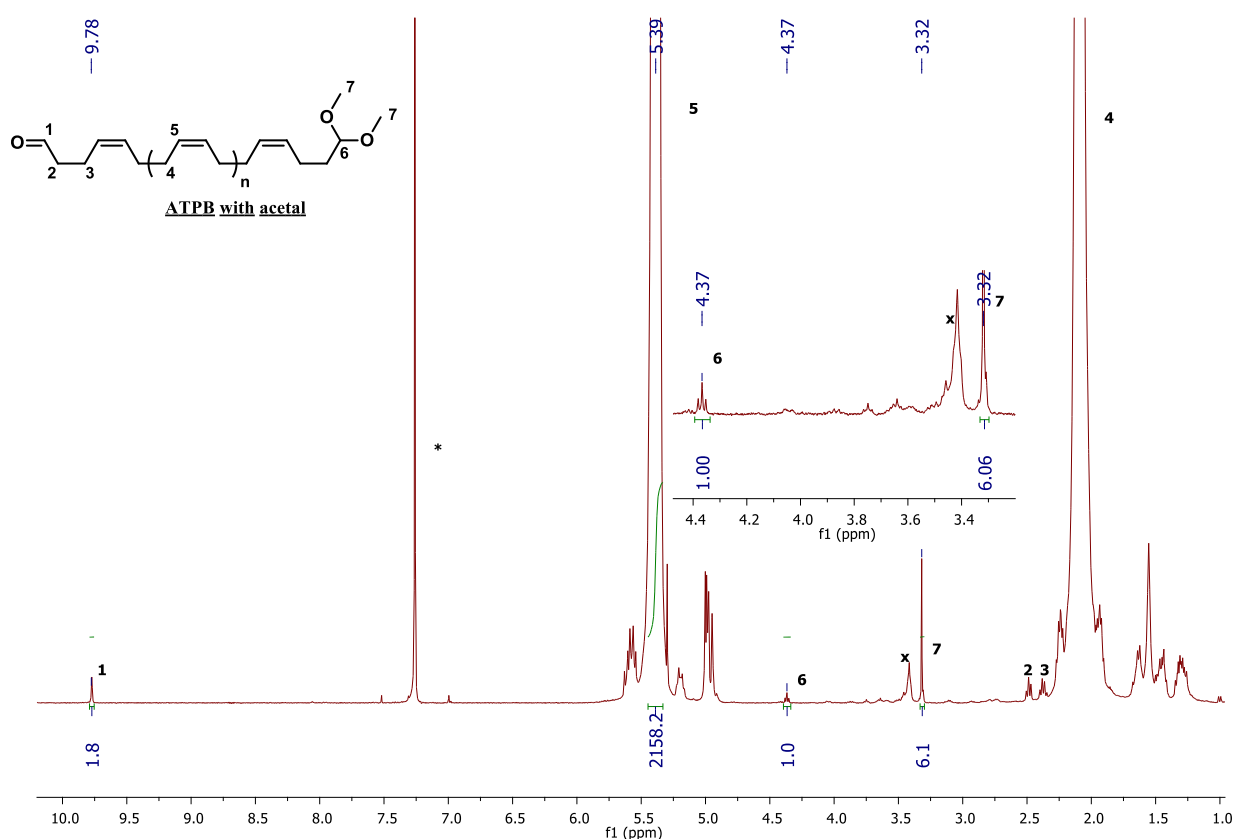


Figure 29: ¹H NMR spectrum of a ATPB with partial acetal chain-end formation (*CDCl₃)

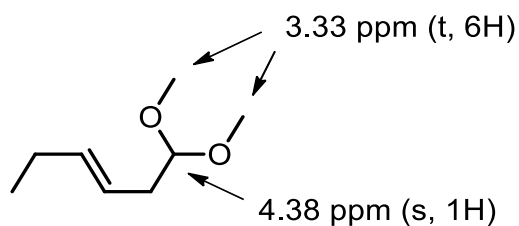
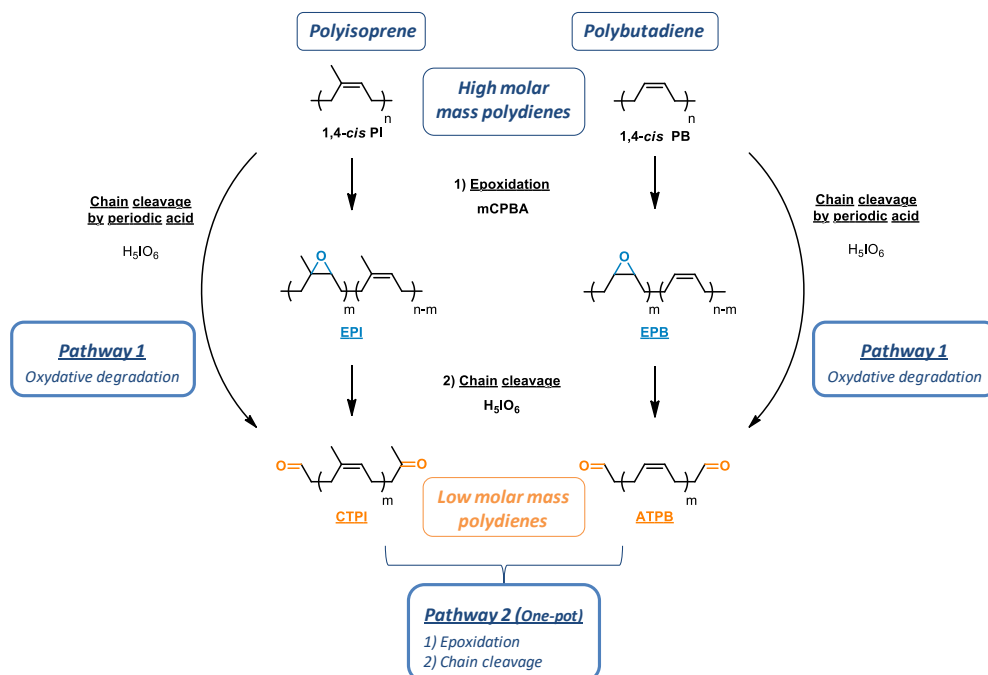


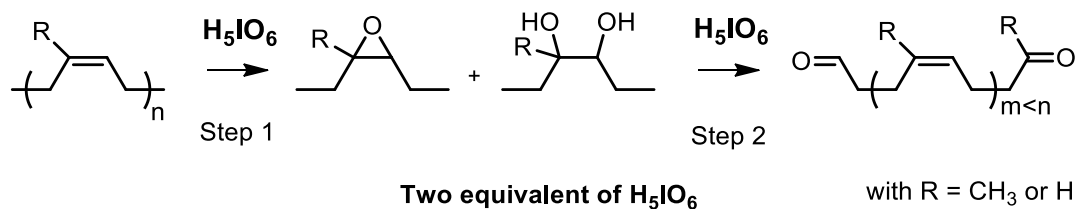
Figure 30: Structure and ^1H NMR shift of a small molecule similar to the acetal chain end of a PI or PB. [25]

CTPI preparation by oxidative degradation of the PI with periodic acid

The first investigated route to obtain carbonyl telechelic polydienes (CTPD) was the direct oxidative degradation of the polymer by the H_5IO_6 (**Scheme 2**, pathway 1). This reaction, involving two equivalents of H_5IO_6 to cleave a double bond is described as a two-steps mechanism:[15] a first molecule of H_5IO_6 reacts with a double bond to lead to an epoxide or a α -glycol and a second equivalent of H_5IO_6 cleave these bonds in order to obtain the CTPD (**Scheme 3**). According to the initial polymer (PI or PB), the final CTPD will be different: if the starting material is PI, the chain-ends will be an aldehyde and a ketone (CTPI). But if the degradation concerns PB, the chain-ends will be both an aldehyde (ATPB) as shown in **Scheme 3**.



Scheme 2 : Oxidative routes to obtain small carbonyl telechelic polydienes (CTPD). Pathway 1: chain cleavage by periodic acid, Pathway 2: Chain cleavage of epoxidized polydienes (EPD).



Scheme 3: Two steps reaction of the oxidative degradation of PI and PB under H_5IO_6 treatment.

To a high molar mass PI solution ($635 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) in THF, a solution of periodic acid in THF was added dropwise and stirred for 6h at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ as described in the literature.[15] ^1H NMR analysis of a degraded PI obtained by action of the periodic acid is shown on **Figure S1** (p81).

The chain length of the final CTPI could be theoretically managed by monitoring the quantity of periodic acid. To confirm that, a series of degradation was performed by varying the molar ratio $R = [\text{IU}] / [H_5IO_6]$ between 5 and 230. The synthesized CTPIs were characterized by SEC and NMR. Results are summarized in **Table 1**. An increase of the quantity of periodic acid compared to the PI units is associated to a decrease of the final molar mass. In all cases, SEC analyses reveal a narrow dispersity \mathcal{D} between 1.3 and 1.7 with a decreasing trend for the smaller chains (**Table 1**, ntrie 4-8). The comparison of the M_n calculated by SEC and NMR shows a growing gap with the chain length increase as for shorter chains; $M_{n \text{ SEC}}$ is higher than $M_{n \text{ NMR}}$ whereas it is the opposite for longer chains. This can be attributed to the difficulty to evaluate the $M_{n \text{ NMR}}$ for high molar masses. Moreover, measured molar masses are always much higher than the theoretical ones. This could be due to a low efficiency of periodic acid, meaning that more than 2 molecules of periodic acid are needed to cleave a double bond.

Table 1 : Oxidative cleavage of PI by periodic acid: influence of $R = [IU] / [H_5IO_6]$.

entry	R	M_n th ^{a)}	M_n NMR ^{b)}	M_n SEC ^{c)}	\mathbf{D}^d
	n[IU] / n[H ₅ IO ₆]	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	
1	230	31 280	85 000	66 000	1.7
2	143	19 450	52 900	44 800	1.5
3	120	16 320	34 200	29 830	1.6
4	70	9 520	29 900	24 000	1.3
5	38	5 170	18 600	18 200	1.3
6	25	3 400	10 880	14 300	1.4
7	10	1 360	4 900	9 900	1.4
8	5	680	4 650	7 900	1.4

Conditions : [PI]= 28.5 g/L, T° = 25 °C, reaction time 6h

a) theoretical molar mass calculated according to the following equation : $M_{n\ th} = R \times 2 \times 68$

b) molar mass evaluated by ¹H NMR according to **equation S1** = $M_{n\ NMR} = [\frac{I(5,12)}{I(9,77)} \times 68] + 100$

c) molar mass measured by Size Exclusion Chromatography in THF vs PI standards

d) dispersity measured by Size Exclusion Chromatography

Plots of the calculated M_n by SEC or NMR vs R are shown on **Figure 31** and reveal a linear relationship between M_n and R, which allows to target the desired chain length by monitoring R. These results indicate that well-defined CTPI can be obtained in the range of 5 000 – 80 000 g.mol⁻¹ with a low dispersity by using this degradation method. On the contrary, it seems difficult to obtain very small CTPI under 2 000 g.mol⁻¹ by this method.

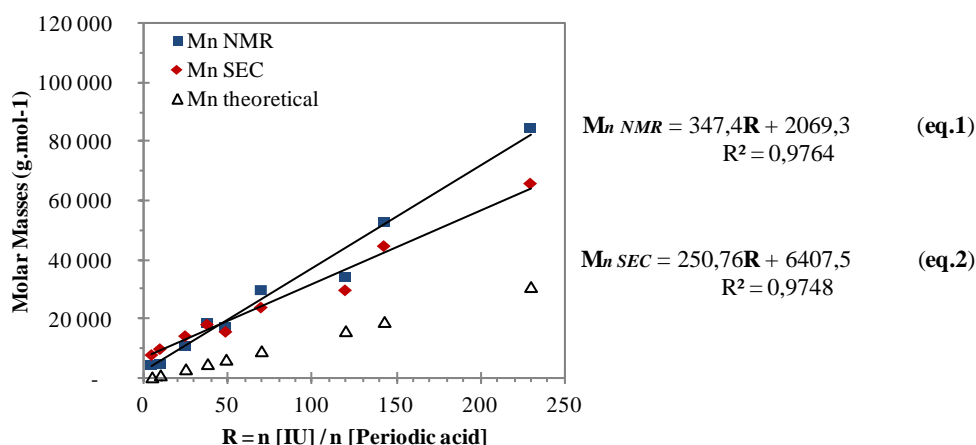


Figure 31: Evolution of M_n vs $R = [\text{IU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6]$

ATPB preparation by oxidative degradation of the PB with periodic acid

A similar study was performed on the polybutadiene polymer. A high molar mass PB ($200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) was degraded by periodic acid in the same conditions as PI in order to obtain small ATPB. A typical ^1H NMR analysis of the ATPB is shown on **Figure S2** (p81) and allows to calculate M_n NMR with **Equation S2**, p80. As demonstrated previously, it is theoretically possible to manage the final chain length by monitoring $R' = [\text{BU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6]$. Analysis of the obtained polymer is summarized on **Table 2**, plot of M_n as a function of R' is also represented on **Figure 32**.

Compared to the values previously obtained with PI, degradation of PB with periodic acid alone seems less adapted. First, SEC analysis reveals a higher dispersity from 1.8 to 2.6 for the longer chain length (entry 9 vs 14, **Table 2**). Production of smalls chain seems to be difficult. Indeed, even for the higher quantities of periodic acid (entry 13 and 14, **Table 2**), the final molar mass stay relatively high.

Moreover, in contrast to PI, the comparison of M_n NMR with M_n SEC of the PB shows considerable differences. For example M_n NMR is equal to $61\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ whereas M_n SEC is $28\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ when $R'=30$ (entry 12, **Table 2**). More importantly, equations of the linear regression of ATPB (**eq.3 and 4, Figure 32**) obtained by plotting M_n as a function of R' clearly show very low coefficient (0.637 and 0.788 for M_n NMR and M_n SEC respectively). This confirms that the degradation method to obtain well-defined and small ATPB is not fully controlled.

Table 2: Oxidative cleavage of the PB by periodic acid: influence of $R = [\text{BU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6]$.

entry	R	$M_{n \text{ th}}^{\text{a)}}$	$M_{n \text{ NMR}}^{\text{b)}}$	$M_{n \text{ SEC}}^{\text{c)}}$	$\mathbf{D}^{\text{d)}}$
	n[BU] / n[H5IO6]	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	
9	93	10 040	106 900	79 000	2.6
10	70	7 560	49 500	57 000	2.2
11	45	4 860	68 000	40 400	2.2
12	30	3 240	61 300	28 500	2.0
13	10	1 080	49 000	25 000	2.0
14	5	540	19 000	37 000	1.8

Conditions : [PB]= 28.5 g/L, T° = 25 °C, reaction time 6h

a) theoretical molar mass calculated according to the following equation: $M_{n \text{ th}} = R \times 2 \times 54$

b) molar mass evaluated by ¹H NMR according to **Equation S2** = $M_{n \text{ NMR}} = \left[\frac{I(5.38)}{I(9.77)} \times 54 \right] + 100$

c) molar mass measured by Size Exclusion Chromatography in THF vs PI standards

d) dispersity measured by Size Exclusion Chromatography

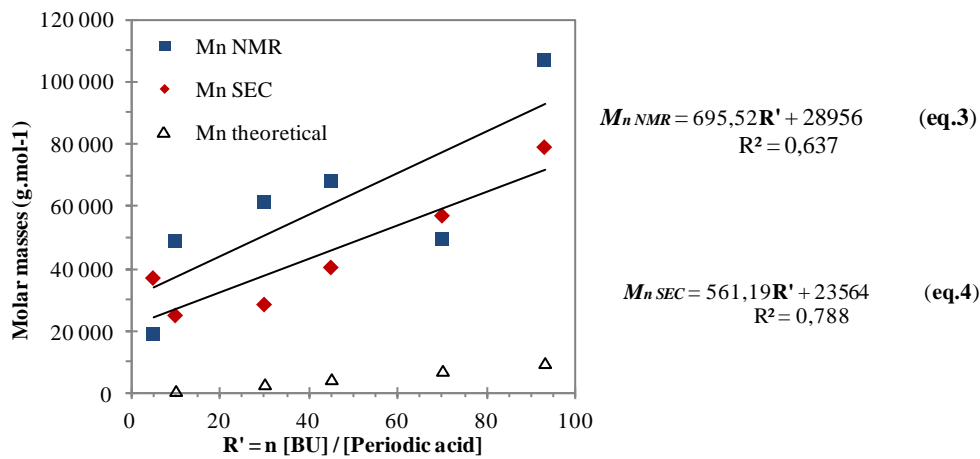
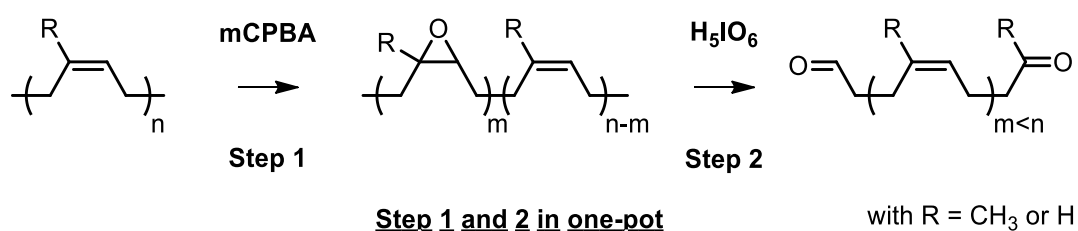


Figure 32: Evolution of M_n vs of $R' = [\text{BU}] / [\text{H}_5\text{IO}_6]$

Degradation of PI and PB by epoxidation followed by oxidative cleavage

The other classical approach to obtain small CTPD is to first epoxidize the polydiene backbone with a peracid, followed by the cleavage of the oxirane groups with the periodic acid. The commonly used oxidizing agents are generally HCOOH/H₂O₂ or the *meta*-chloroperoxybenzoic acid (mCPBA). The last one was chosen for this study because of its stability and ease of use. Mechanism of the epoxidation followed by the degradation is represented on **Scheme 4**.



Scheme 4: Two steps mechanism of the one pot oxidative degradation of PI and PB.

Epoxidation control of PI and PB

In order to study the degradation of the epoxidized dienes with periodic acid, efficiency of the epoxidation with mCPBA was first studied. A series of EPI and EPB with an epoxy content varying from 5 to 40 % were synthesized in the conditions described in the literature.[16] A typical ¹H NMR of EPI and EPB are shown on **Figure S3** (p83). The epoxidation rate (Epoxy_{exp} %) was calculated thanks to **Equation S3** and **S4** (p80) by using the signal of the epoxidized units at 2.69 ppm and 2.79 ppm for the EPI and EPB respectively. Results of the epoxidation experiments are summarized in **Table 3**.

Table 3: Epoxidation rate (%) of PI and PB obtained after mCPBA treatment.

Polyisoprene			Polybutadiene		
entry	Epoxy _{theo} %	Epoxy _{exp} % ^{a)}	entry	Epoxy _{theo} %	Epoxy _{exp} % ^{b)}
15	5.0	5.1	21	5.0	4.8
16	10.0	9.9	22	10.0	9.9
17	15.0	14.0	23	15.0	14.2
18	20.0	19.8	24	20.0	16.5
19	25.0	24.8	25	25.0	23.1
20	40.0	37.5	26	30.0	26.5

Conditions : [Polydiene]= 28.5 g/L, T° = 25 °C, reaction time 2h

a) The epoxidation rate (Epoxy_{exp} %) of the PI was calculated according **Equation S3** :

$$\text{Epoxy}_{exp} \% = \frac{I(2,69)}{I(2,69+5,12)} \times 100$$

b) The epoxidation rate (Epoxy_{exp} %) of the PB was calculated according **Equation S4** :

$$\text{Epoxy}_{exp} \% = \frac{I(2,79)}{I(2,79+5,24)} \times 100$$

It appears that epoxidation of a double bond is nearly equimolar with mCPBA for both PI and PB. Epoxy_{exp} % vs Epoxy_{theo} % for PI and PB are presented on **Figure 33a** and **b**, confirming the linear relationship between the amount of mCPBA and the final epoxidation rate. For EPI, the epoxy content increases linearly with a slope of 0.96 confirming the almost equimolarity of the reaction. However, even if the epoxy content of EPB increases also linearly, the slope is only 0.90. This indicates that in the same conditions as for PI, only 90% of mCPBA react with the double bond of PB (96 % for PI). This surprising result is difficult to interpret, as the PB double bonds are less hindered than those of PI, it was expected to have a better reactivity. Epoxidation reaction was also performed on two other commercial 1,4-*cis* PB with chain length of 3 000 and 40 000 g/mol and the epoxy content was also lower than the theoretical one. Nevertheless, it was possible to precisely control the epoxy rate of the PI and the PB by monitoring the mCPBA amount.

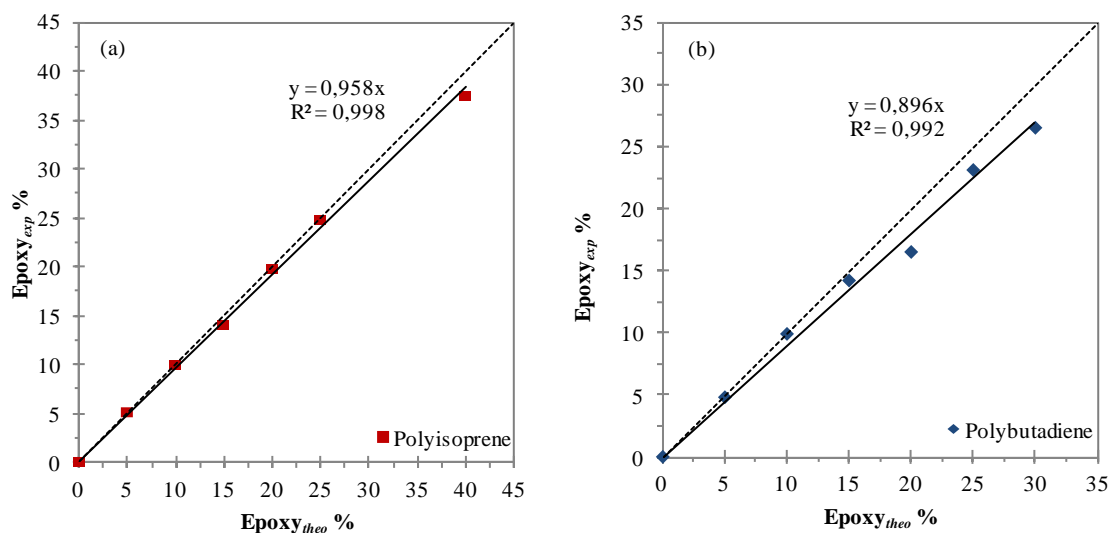


Figure 33: Experimental epoxidation rate vs the theoretical one for the PI (a) and the PB (b).

PI degradation by epoxidation followed by oxidative cleavage

After having confirmed the linear relationship between the theoretical and experimental epoxidation rate, one-pot degradation of EPI was performed in order to obtain small CTPI. First, epoxidation of PI was performed followed by the direct addition of a solution of periodic acid to the reactive mixture. A molar ratio $H_5IO_6/mCPBA$ of 1.05 was carefully chosen to avoid the presence of residual epoxidized units. On the contrary, a too high amount of H_5IO_6 will lead to additional degradation of the chains by the oxidative cleavage by H_5IO_6 alone as shown previously. Results are summarized in **Table 4**.

Table 4: One-pot degradation results for the synthesis of CTPI (EPI cleaved by periodic acid).

entry	Epoxy _{th} %	1 / Epoxy _{theo} %	$M_{n\ th}^{a)}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ NMR}^{b)}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ SEC}^{c)}$ (g.mol ⁻¹)	$\mathcal{D}^{d)}$
27	0.26	3.85	26 150	52 800	57 000	1.5
28	0.35	2.86	19 430	41 000	37 000	1.5
29	0.39	2.56	17 440	37 400	33 500	1.5
30	0.54	1.85	12 590	23 000	28 500	1.5
31	0.74	1.35	9 190	20 200	15 100	1.5
32	1.06	0.94	6 410	14 700	12 400	1.4
33	1.17	0.85	5 810	12 500	10 200	1.4
34	1.30	0.77	5 230	9 700	12 000	1.3
35	1.60	0.63	4 250	9 400	7 086	1.5
36	2.10	0.48	3 240	4 800	6 400	1.5
37	3.20	0.31	2 120	3 600	4 780	1.3

Conditions : [PI] = 28.5 g/L, T° = 25 °C.

a) theoretical molar mass calculated according to the following equation: $M_{n\ th} = \frac{100}{Epoxy\ th\ \%} \times 68$

b) molar mass evaluated by ¹H NMR according to **Equation S1** : $M_{n\ NMR} = \left[\frac{I(5,12)}{I(9,77)} \times 68 \right] + 100$

c) molar mass measured by Size Exclusion Chromatography in THF vs PI standards

d) dispersity measured by Size Exclusion Chromatography

Whatever the targeted mass, $M_{n\ NMR}$ was very close to $M_{n\ SEC}$ with a low dispersity ranged between 1.5 and 1.3, even for the highest masses. These results indicate that this method seems to be more precise than the degradation with periodic acid alone, giving well defined CTPI with a lower dispersity and a better control of the carbonyl chain-ends. ¹H NMR analyses of the CTPI obtained by this way are identical to the one obtained by the direct cleavage with periodic acid (**Figure S1**, p81) with the absence of residual epoxy units.

Plot of M_n vs 1/Epoxy_{theo} is represented on **Figure 34** and shows a linear relationship between $M_{n\ NMR}$ or $M_{n\ SEC}$ and 1/ Epoxy_{theo} (%). Linear regression equations (**eq. 5** and **6**, **Figure 34**)

confirm the previous observations with a coefficient over 0.98 in the two cases, and the intercept of the regression line under 1 000 g.mol⁻¹. This method seems to be more adapted to get well-controlled CTPI in a range 3 000 – 50 000 g.mol⁻¹ with a low dispersity.

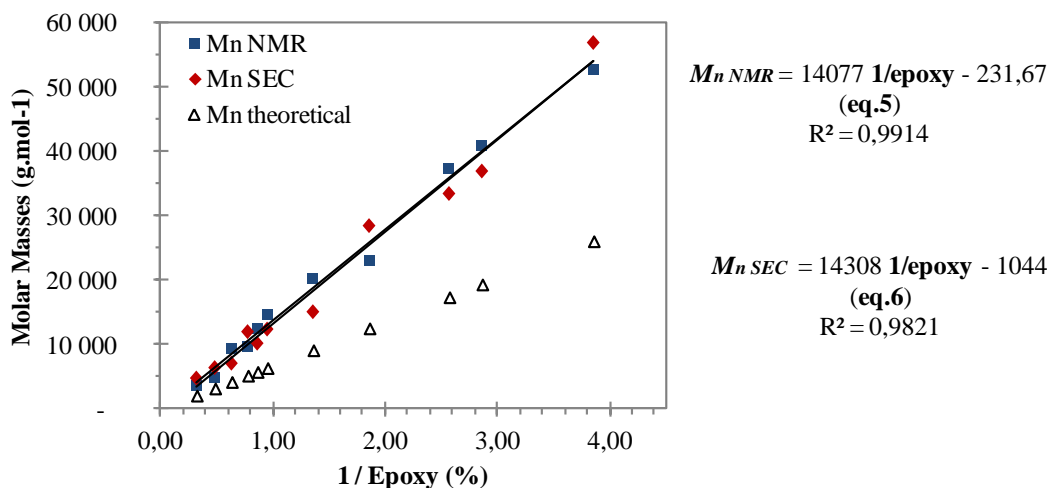


Figure 34: Evolution of M_n vs 1/Epoxy % of the CTPI obtained by degradation of EPI with H_5IO_6 .

PB degradation by epoxidation followed by oxidative cleavage

The protocol implemented for the degradation of the EPB by H_5IO_6 is identical to the one used for the EPI. Results are summarized in **Table 5**. Compared to degradation with periodic acid alone, the degradation of the EPB gives a far better control. The dispersity is close to 1.7 for molar masses ranging from 4 000 to 45 000 g.mol⁻¹, while with the direct cleavage dispersity was comprised between 1.8 and 2.6. Nevertheless, an increase of \bar{D} until 2.6 for the chain under 4 000 g.mol⁻¹ is observed. As for the EPI degradation, M_n_{NMR} is very close to M_n_{SEC} independently of the chain length confirming the reliable control of the reaction to obtain ATPB.

Graphical representation of M_n vs 1/Epoxy (%) reveals again a linear relationship between the initial epoxidation rate and the final molar mass (**Figure 35**). Moreover, the linear regression of M_n_{NMR} and M_n_{SEC} showed a very reliable coefficient over 0.99 associated with a low value of intercept of the regression line (**eq. 7 and 8, Figure 35**). These results indicate that the controlled degradation of the EPB into ATPB is a better way to obtain well-defined polymer than the direct degradation by periodic acid allowing to obtain very small ATPB. The final mass of the ATPB can be chosen only by fixing the initial epoxidation rate.

Table 5: One pot cleavage of the EPB by periodic acid: influence of the epoxidation rate.

entry	Epoxy _{theo} %	1 / Epoxy _{theo} %	$M_{n\ th}^{a)}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ NMR}^{b)}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ SEC}^{c)}$ (g.mol ⁻¹)	$\mathbb{D}^{d)}$
38	0.25	4.00	21 600	45 600	46 600	1.7
39	0.53	1.89	10 190	19 100	23 100	1.7
40	0.63	1.59	8 570	16 000	20 700	1.8
41	0.91	1.10	5 930	13 300	15 500	1.7
42	1.20	0.83	4 500	8 800	12 000	1.6
43	1.40	0.71	3 860	7 000	9 650	1.7
44	1.60	0.63	3 370	6 300	9 650	1.4
45	2.00	0.50	2 700	4 500	6 500	1.7
46	2.10	0.48	2 570	5 300	5 750	2.2
47	4.00	0.25	1 350	3 300	5 400	2.6

Conditions : [PB]= 28.5 g/L, T° = 25 °C

a) theoretical molar mass calculated according to the following equation: $M_{n\ th} = \frac{100}{Epoxy\ th\ \%} \times 54$

b) molar mass evaluated by ¹H NMR according to **Equation S2** : $M_{n\ NMR} = \left[\frac{I(5.38)}{I(9.77)} \times 54 \right] + 100$

c) molar mass measured by Size Exclusion Chromatography in THF vs PI standards

d) dispersity measured by Size Exclusion Chromatography

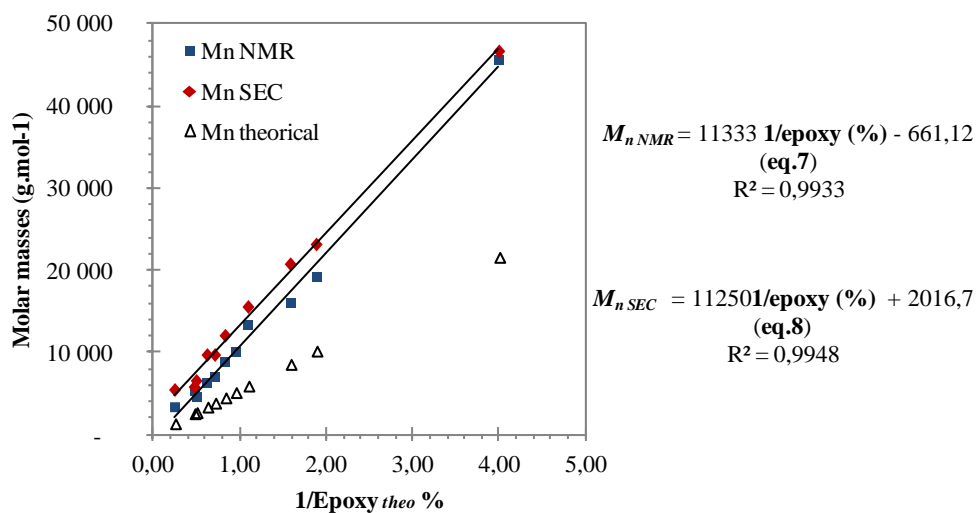


Figure 35: Evolution of M_n in function of 1/Epoxy % of the ATPB obtained by degradation of EPB with H_5IO_6 .

II.3.1. Conclusion

In this study, two degradation methods of polydiene were used and compared in order to obtain small carbonyl telechelic PI and PB. For PB, the degradation in two steps (epoxidation and chain cleavage) is clearly better than the direct oxidative cleavage. Indeed, ATPB is obtained with a precise molar mass in a range 5 000 to 50 000 $g.mol^{-1}$ with a relatively low dispersity (1.4 – 1.8). It was also demonstrated for the first time that the degradation of the PB with periodic acid alone is not suitable for obtaining small ATPB. Therefore, the advantage of the method using the EPD must be qualified for the PI degradation. Indeed, both methods can be used to obtain small CTPI, but a slight advantage is given to the degradation of the EPI. The dispersity is lower and the control of the desired chain end is better. Finally, for the first time, the importance of the purification step to avoid the formation of acetal on the aldehyde chain end was also demonstrated.

In the rest of our study, the ATPB and CTPI will be synthesized through the 2 steps procedure (epoxidation with mCPBA followed by cleavage with periodic acid).

II.3.2. Supporting information

$$M_{n\ NMR} = \left[\frac{I(5,12)}{I(9,77)} \times 68 \right] + 100$$

Equation S1: Formula used to calculate $M_{n\ NMR}$ of the CTPI with the +100 g.mol⁻¹ corresponding to the chain-end.

$$M_{n\ NMR} = \left[\frac{I(5,38)}{I(9,77)} \times 54 \right] + 100$$

Equation S2: Formula used to calculate $M_{n\ NMR}$ of the ATPB with the +100 g.mol⁻¹ corresponding to the chain-end.

$$\text{Epoxy}_{exp} \% = \frac{I(2,69)}{I(2,69+5,12)} \times 100 \text{ for the EPI}$$

Equation S3: Formula used to calculate the Epoxy_{exp} % for the EPI.

$$\text{Epoxy}_{exp} \% = \frac{I(2,79)}{I(2,79+5,24)} \times 100 \text{ for the EPB}$$

Equation S4: Formula used to calculate the Epoxy_{exp} % for the EPB.

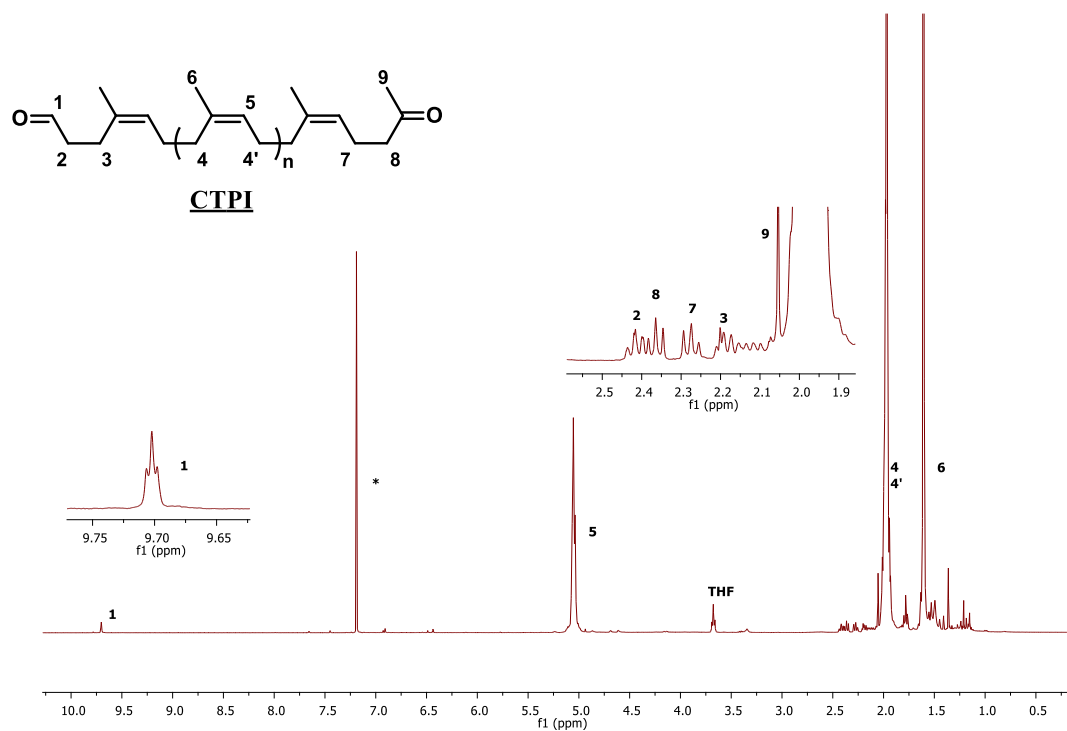


Figure S1: ^1H NMR characterization of a CTPI obtained by oxidative degradation of PI under H_5IO_6 treatment in $^*\text{CDCl}_3$.

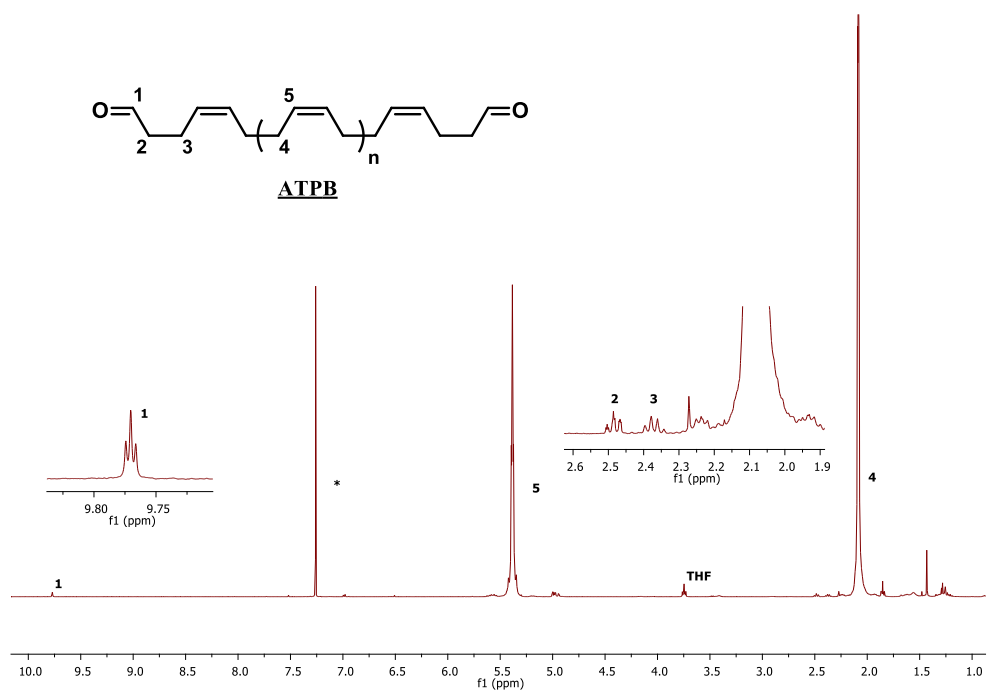


Figure S2: ^1H NMR characterization of a ATPB obtained by oxidative degradation of PI under H_5IO_6 treatment in $^*\text{CDCl}_3$.

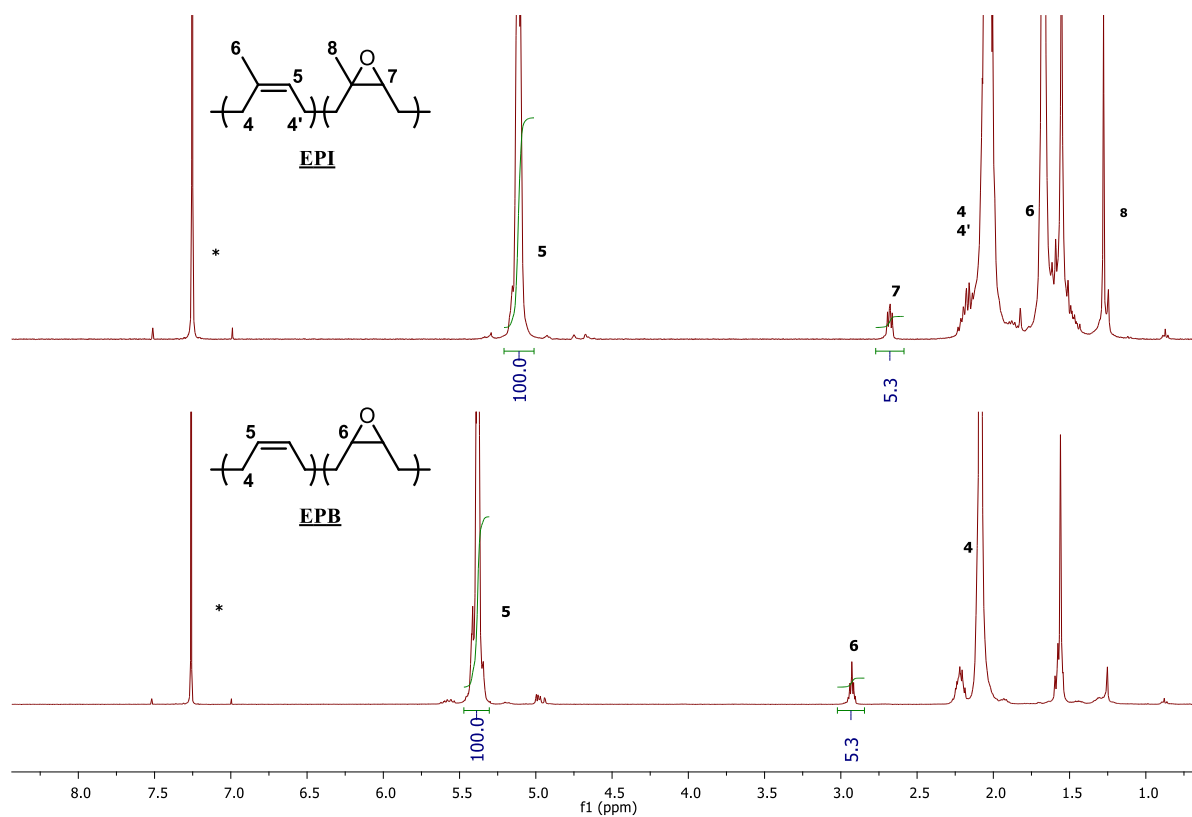


Figure S3: ¹H NMR characterization of a EPI (A) and EPB (B) epoxidized at 5 % with mCPBA in CDCl₃ (*).

References

- [1] R. Jerome, M. Henriouille-Granville, B. Boutevin, J.J. Robin, *Prog. Polym. Sci.* 16 (1991) 837–906.
- [2] M.M.A. Nikje, H. Hajifatheali, *Polym. Bull.* 68 (2012) 973–982.
- [3] P.S.G. Krishnan, K. Ayyaswamy, S.K. Nayak, *J. Macromol. Sci. Part A.* 50 (2013) 128–138.
- [4] L. Dong, W. Zhou, X. Sui, Z. Wang, H. Cai, P. Wu, J. Zuo, X. Liu, A, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 3776–3785.
- [5] I. Lee, T.R. Panthani, F.S. Bates, *Macromolecules.* 46 (2013) 7387–7398.
- [6] G. Morandi, N. Kebir, I. Campistron, F. Gohier, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 7726–7730.
- [7] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 1677–1687.
- [8] H.M. Nor, J.R. Ebdon, *Polymer.* 41 (2000) 2359–2365.
- [9] K. Rose, A. Steinbüchel, *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (2005) 2803–2812.
- [10] T. Ravindran, M.R.G. Nayar, D.J. Francis, *J. Appl. Polym. Sci.* 35 (1988) 1227–1239.
- [11] S. Utara, U. Moonart, *Adv. Mater. Res.* 747 (2013) 721–724.
- [12] S.S. Solanky, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Macromol. Chem. Phys.* 206 (2005) 1057–1063.
- [13] A. Mouawia, A. Nourry, A.-C. Gaumont, J.-F. Pilard, I. Dez, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 696–700.
- [14] M.A. Hillmyer, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *Macromolecules.* 30 (1997) 718–721.
- [15] S. Gillier-Ritoit, D. Reyx, I. Campistron, A. Laguerre, R. Pal Singh, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 42–46.
- [16] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17884–17893.

- [17] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer*. 67 (2015) 208–215.
- [18] F. Sadaka, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 816–828.
- [19] J.C. Brosse, I. Campistron, D. Derouet, A. El Hamdaoui, S. Houdayer, D. Reyx, S. Ritoit-Gillier, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 1461–1477.
- [20] A. Fainleib, R.V. Pires, E.F. Lucas, B.G. Soares, *Polímeros*. 23 (2013) 441–450.
- [21] J.S. Orozco, H.-J. Cantow, *Polym. Bull.* 12 (1984) 203–208.
- [22] R.S. Mauler, F.M. Guaragna, D.L. Gobbi, D. Samios, *Eur. Polym. J.* 33 (1997) 399–402.
- [23] D. Reyx, I. Campistron, *Angew. Makromol. Chem.* 247 (1997) 197–211.
- [24] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, J.-P. Couvercelle, C. Gondard, *Polymer*. 46 (2005) 6869–6877.
- [25] H. Li, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7194–7195.

CHAPITRE III. MODIFICATION CHIMIQUE LE LONG DE
LA CHAÎNE DU POLYISOPRENE OU DU
POLYBUTADIENE ET RETICULATION REVERSIBLE

I. Introduction

Nous venons de voir qu'il était possible d'obtenir de manière précise des chaînes de PI et PB de faibles masses molaires comprises entre 5 000 et 50 000 g.mol⁻¹, avec une dispersité et des bouts de chaînes contrôlés. La suite de ce manuscrit s'intéresse donc aux modifications chimiques des polydiènes en vue d'obtenir des fonctions réactives telles que des amines ou des hydroxyles le long des chaînes. La **Figure 36** présente différentes voies issues de la littérature testés durant cette thèse afin d'avoir accès à de tel polymères.

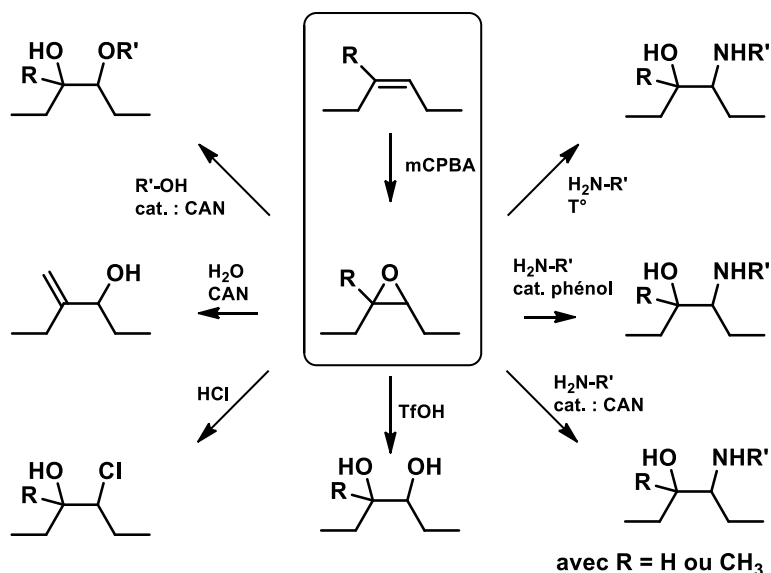


Figure 36 : Tentatives de modifications effectuées sur le PI et PB dans le but d'obtenir des fonctions chimiques réactives le long de la chaîne.

Comme on peut le constater, les modifications utilisées concernent majoritairement les polydiènes époxydés. En effet, nous avons vu que de nombreuses réactions d'ouverture d'époxydes ont été décrites dans la littérature. Cependant, aucune de ces réactions ne nous a permis d'obtenir le bon produit avec un bon rendement et une bonne faisabilité. Nous observons des réactions de couplage dans le cadre de l'ouverture des époxydes par l'acide chlorhydrique et l'acide triflique. L'utilisation du CAN comme catalyseur permet d'ouvrir les époxydes sans réaction de couplage mais les conditions de réactions (trop de solvant nécessaire) ainsi que la présence de produits secondaires a rendu cette synthèse non adaptée pour notre étude. L'ouverture directe des unités époxydes par des amines ou des alcools en solution avec

et sans catalyseur s'est aussi avérée inefficace. Soit les unités époxydes n'étaient pas ouvertes ou soit de trop grandes difficultés de caractérisation chimique étaient rencontrées. Nous avons donc décidé de reprendre des travaux précédemment réalisées au laboratoire afin d'obtenir des fonctions amine le long de la chaîne des polydiènes : la réaction d'hydroboration amination.

II. Modification chimique des chaînes de PI et PB par réaction d'hydroboration amination : vers un réseau réversible

II.1. Introduction

Suite aux différents essais non concluants de modification chimique des polydiènes afin d'obtenir des fonctions réactives le long de la chaîne, nous nous sommes appuyés sur des travaux précédemment réalisés au laboratoire. En effet, une réaction d'hydroboration-amination des insaturations du polyisoprène en deux étapes a été utilisée en 2011 par Ouardad.^[1] La réaction d'aminoboration a été décrite par Brown en 1964 pour convertir les alcènes en amine primaire.^[2,3] Une première étape d'hydroboration dans le THF des oléfines est réalisée grâce au 9-borobicyclononane (9-BBN) afin de former un organoborane qui va ensuite être transformé en l'amine correspondante par ajout de l'acide hydroxylamine-O-sulfonique ($\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$) avec un rendement d'environ 55% (**Figure 37**).

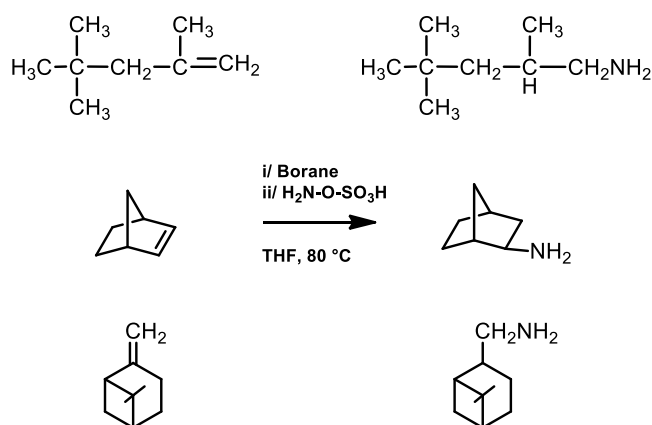


Figure 37 : Conversion d'oléfines en amines par la réaction d'hydroboration-amination d'après Brown.^[2]

L'adaptation de cette réaction sur des PI ou PB devait donc conduire à des polymères aminés le long de la chaîne, dont le taux de modification pourrait être contrôlé en modulant la quantité de 9-BBN ajouté lors de la première étape (**Figure 38**). Ces groupements réactifs serviront à greffer des composés capables d'interagir entre eux de manière réversible pour obtenir un réseau réticulé réversiblement.

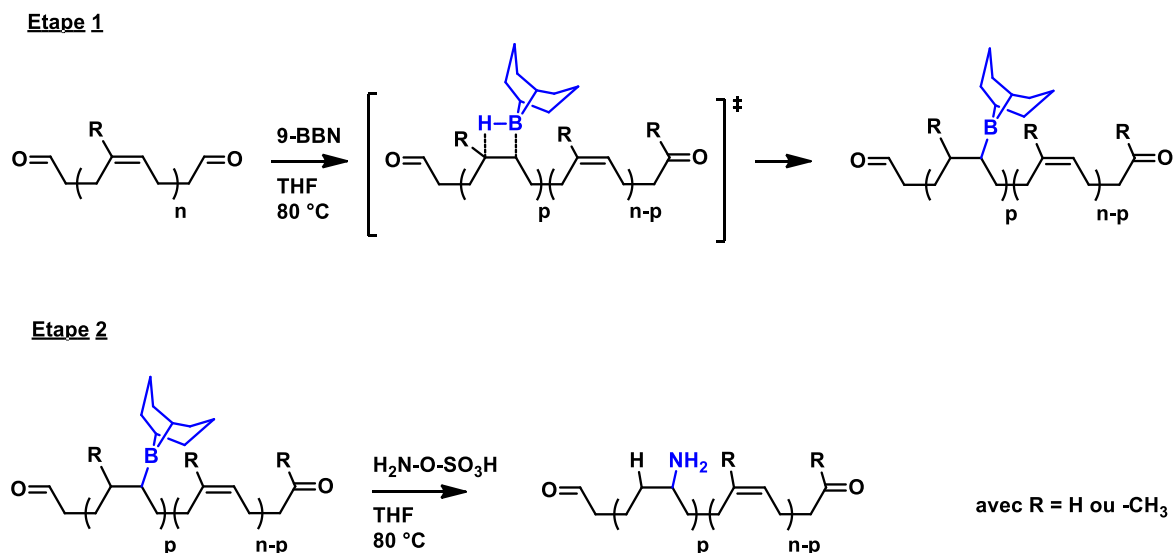


Figure 38 : Schéma réactionnel théorique d'hydroboration-amination du PI et PB faisant intervenir le couple 9-BBN / H₂N-O-SO₃H.

Lors de l'étude de Ouardad, cette réaction a été réalisée sur du PI de masse molaire 12 000 g.mol⁻¹ composé de 90 % d'unité 1,4 (93 % de *cis* et 7 % de *trans*) et 10 % d'unité vinyle (unité 1,2). Ce PI avait été synthétisé par voie anionique, amorcé par du n-butyl-lithium et désactivé par du méthanol. Dans ces conditions, les bouts de chaîne, constitués de groupes alkyles, étaient passifs vis-à-vis des réactifs employés.

Lorsque le polymère était modifié à des taux théoriques de 5 % et 10 %, la réaction était totale, sans couplage non-contrôlé des chaînes. Cependant, un léger élargissement du signal SEC vers les faibles masses, attribué à la scission de chaînes, avait été observé. Le taux d'amination quant à lui, avait été évalué par RMN ¹H en mesurant la diminution d'intensité du signal des fonctions oléfinique à 4,55-5,75 ppm et du groupement méthyle à 1,4 ppm correspondant aux unités 3,4 (**Figure 39**). La diminution d'intensité du signal oléfinique était en accord avec les taux de modifications visés de 5 % et 10 % démontrant ainsi la réactivité accrue des unités vinyle.

Néanmoins, aucune apparition de signaux RMN dus aux groupements aminés greffés n'avait été observée, quel que soit le taux d'amination visé. L'analyse IR après amination avait cependant permis de montrer la disparition de la bande correspondant aux unités 3,4 à 1722 cm^{-1} associée à l'apparition d'une bande large à 3398 cm^{-1} et d'une bande fine et intense à 1375 cm^{-1} attribuées aux fonctions amine primaire (**Figure 40**).

Il avait également été montré par rhéologie que les propriétés viscoélastiques de ces PI modifiés par amination à 5 % ou 10 % n'étaient pas affectées par rapport au PI initial. Le greffage de petites molécules capable d'interagir réversiblement entre elles par liaison hydrogène avait ensuite été réalisé par chimie « click » en faisant réagir les fonctions amine avec ces molécules comprenant un groupement isocyanates. Un changement drastique des propriétés viscoélastiques avait alors été observé.

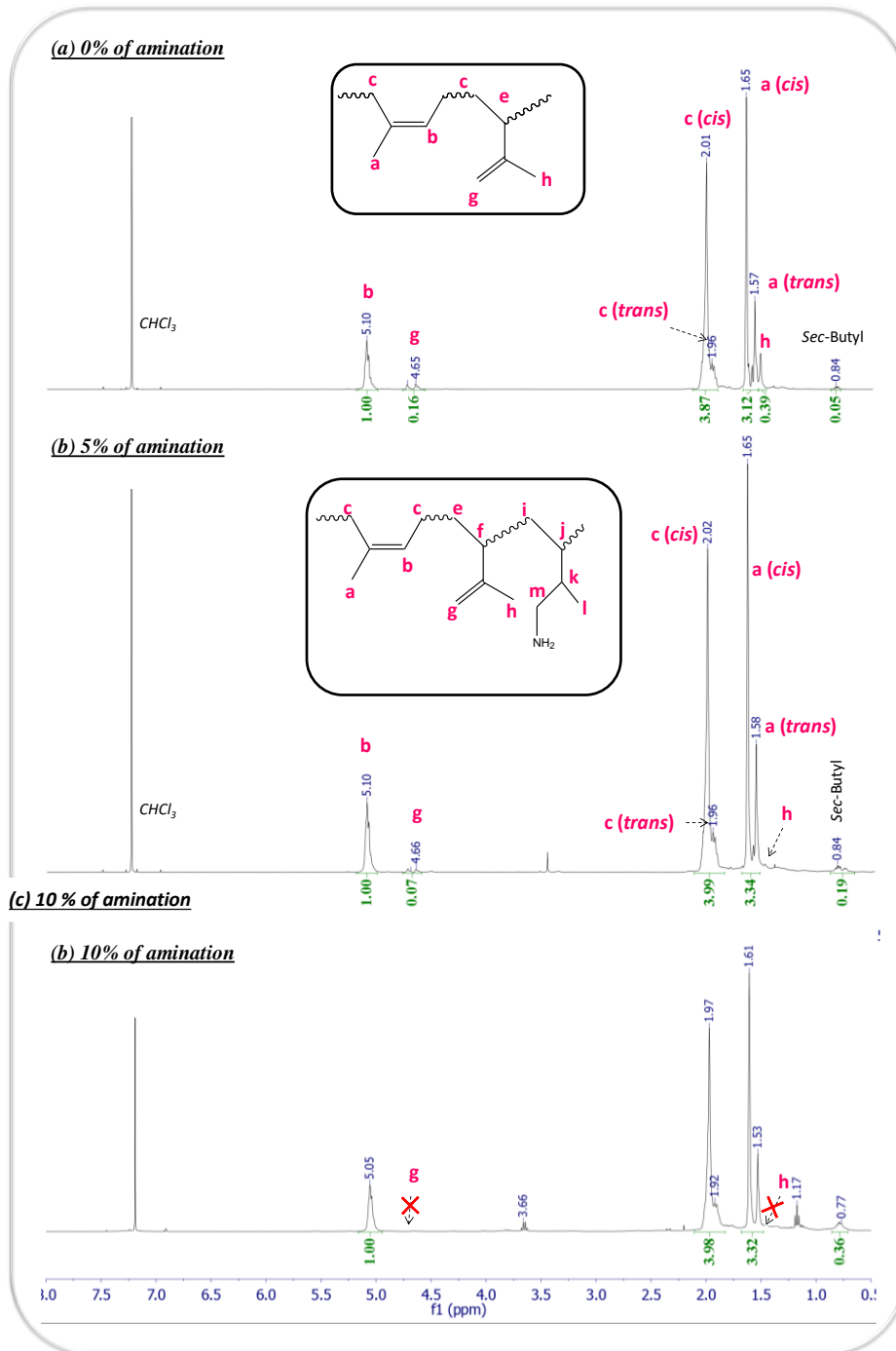


Figure 39 : Analyse RMN ¹H du PI initial (a), modifié à 5 % (b) et modifié 10 % (c) par aminoboration avec le couple 9-BBN/ H₂N-O-SO₃H dans le chloroforme deutéré. [1]

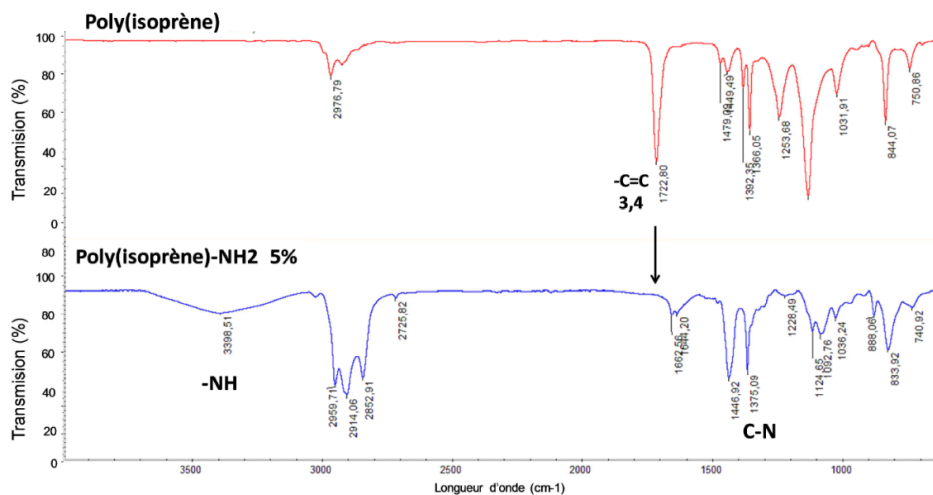


Figure 40 : Spectres infrarouges du PI non modifié et du PI aminé à 5%. [1]

II.2. Modification des polydiènes : synthèse et caractérisation

Nous avons donc décidé de reprendre les travaux de Ouardad pour obtenir des PI et PB modifiés le long de la chaîne par des fonctions amines. Contrairement à la précédente étude qui utilisait des PI issu de la polymérisation anionique de l'isoprène, les polymères utilisés dans cette thèse sont issus de la dégradation contrôlée de longues chaînes de polymères par clivage sélectif des doubles liaisons époxydées par l'acide périodique. Dans ces conditions, les extrémités de chaînes sont des fonctions aldéhydes/cétones.

Des PI et PB de 10 000 et 50 000 g.mol⁻¹ (98 % d'unités *1,4-cis*) ont été modifiés à plusieurs taux de modification compris entre 1 et 10 %. Les produits obtenus ont ensuite été caractérisés chimiquement puis thermo-mécaniquement. Nous allons dans un premier temps discuter des résultats obtenus sur l'aminoboration du PB de 50 000 g.mol⁻¹ (PB_{50k}) puis comparer par la suite les autres séries entre elles.

Modification du PB_{50k} et caractérisation des polymères modifiés

Plusieurs taux de modification ont été visés sur le PB_{50k} dont 3, 5 et 8 %. La superposition des spectres RMN ¹H des produits obtenus sont représentés sur la Figure 41. Le spectre du PB modifié à 3 % présentant des pics relativement faibles par rapport aux autres taux, il n'a pas été inséré dans la superposition.

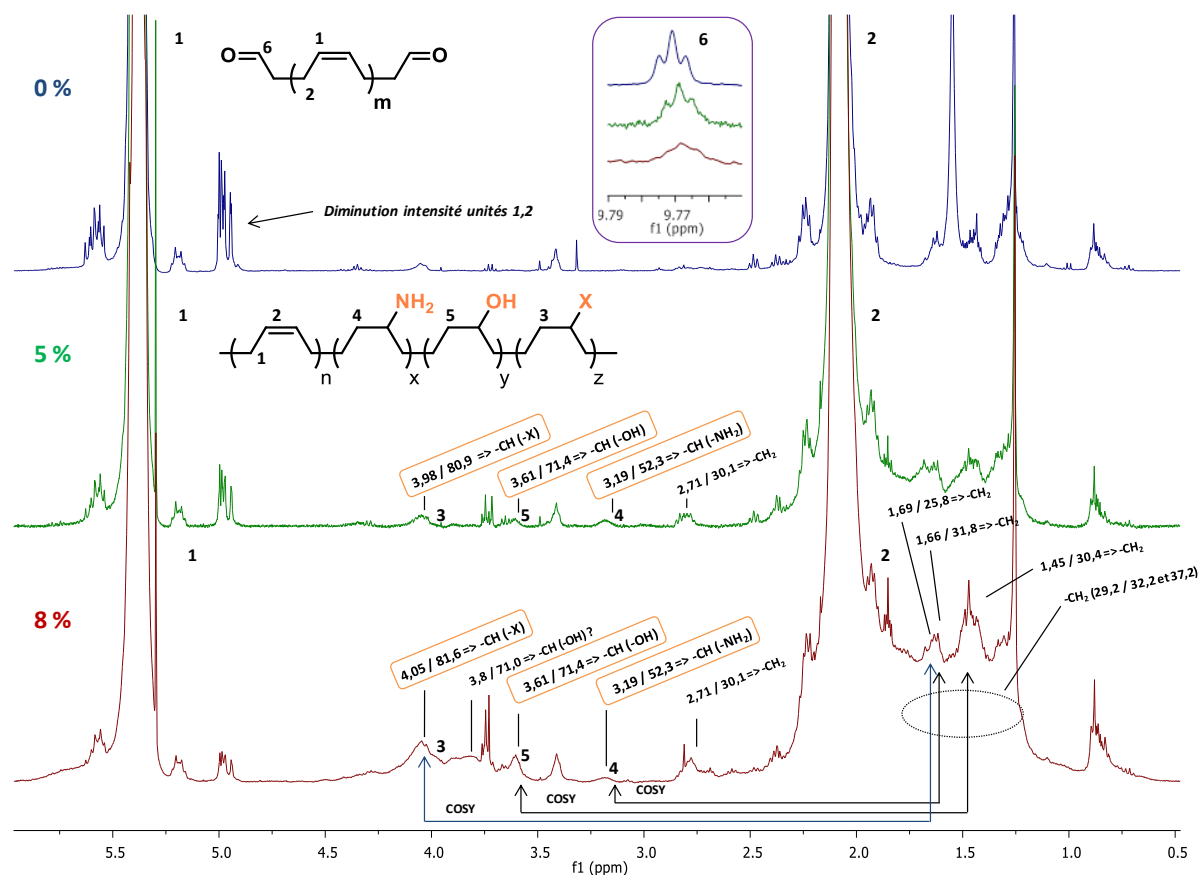


Figure 41 : Superposition des spectres RMN ^1H du PB50k initial et modifié à 5 % ou 8 % dans le chloroforme deutéré.

Une diminution de l'intensité des signaux correspondant aux unités pendantes entre 4,9 et 5,0 ppm est observée. Ainsi, le pourcentage initial de 2 % en unités vinyle du PB passe successivement à 1 % et 0,6 % pour des taux de modification théoriques de 5 et 8 % respectivement. Ceci nous montre que même si les unités pendantes réagissent, elles ne sont vraisemblablement pas les seules puisque les taux de modification visés sont bien supérieurs au taux d'unités 1,2. La réaction avec le 9-BBN peut aussi ne pas être totale dans notre cas. Parallèlement, de nombreux signaux apparaissent entre 2,5 et 4,0 ppm avec une intensité qui augmente avec le taux de modification. C'est beaucoup plus que ce qu'on pourrait attendre si seule l'amination de quelques unités avait eu lieu. Pour essayer d'attribuer ces signaux, de la RMN 2D a été réalisée. Cela nous a permis d'attribuer trois signaux sans équivoque (signaux encadrés sur la **Figure 41**).

Nous avons ainsi mis en évidence qu'en plus des fonctions amine attendues, des groupements hydroxyle et un groupement inconnu étaient greffés sur les doubles liaisons. Un dernier signal observé uniquement pour les plus forts taux de modification apparaît à 3,80 / 71.0 ppm. Il

pourrait correspondre aussi à un $-CH(OH)$ mais aucun couplage n'a été observé en RMN COSY. De plus, toutes les conditions réactionnelles ne sont pas réunies pour réaliser une hydroboration des doubles liaisons le long de la chaîne afin d'obtenir des fonctions alcool. En effet, la réaction doit être réalisée en condition basique en présence de peroxyde d'hydrogène pour pouvoir obtenir l'alcool.^[4] Nous pouvons également remarquer une diminution/disparition du signal correspondant aux fonctions aldéhyde des bouts de chaînes à 9,77 ppm (encadré bleu **Figure 41**). Le 9-BBN, étant un agent de réduction des fonctions aldéhyde pour former des alkoxy-9-BBN ; cette réaction pourrait expliquer cette diminution du signal.^[4-6]

Pour affiner ces résultats, des réactions de contrôle négatif ont été réalisées en faisant réagir le PB dans les mêmes conditions que pour une aminoboration mais en y ajoutant soit le 9-BBN seul à 5 % et 2,5% ou soit le $H_2N-O-SO_3H$ seul à 5 %. Les spectres RMN obtenus sont présentés sur la **Figure 42**.

Lorsque le 9-BBN est utilisé seul (2,5 ou 5%), on observe une diminution de l'intensité des signaux correspondant aux bouts de chaîne (9,77 ; 2,48 et 2,38 ppm), confirmant ainsi l'hypothèse de formation des alkoxy-9-BBN. En effet, le triplet observé à 3,65 ppm est vraisemblablement dû au groupement $-CH_2-O-9-BBN$. De plus, une diminution de l'intensité des unités vinyle entre 4,90 et 5,00 ppm est observée, confirmant la réactivité des doubles liaisons pendantes vis-à-vis du 9-BBN. On peut également noter l'apparition de 8 multiplets (0,75-0,92 | 1,36-1,51 | 1,51-1,73 | 2,10-2,30 | 2,65-2,85 | 3,71-3,94 | 3,94-4,21 et 5,60-5,84 ppm (encadrés en bleu sur les **Figure 42a** et **b**), d'un singulet à 1,25 ppm et de deux signaux à 9,51 et 9,80 ppm, dont l'intensité augmente lorsque le 9-BBN passe de 2,5 % à 5 %, indiquant bien que ces signaux sont uniquement liés à la réaction du 9-BBN avec le polymère.

Lorsque $H_2N-O-SO_3H$ est utilisé seul (5%), on n'observe pas de variation du signal correspondant aux unités vinyloxy. Cependant, une disparition totale des signaux correspondant aux aldéhydes en bout de chaîne à 9,77 ppm et l'apparition de deux multiplets à 1,65-1,73 ppm et 2,35-2,43 ppm est observée (encadrés en rouge sur la **Figure 42e**). L'acide hydroxylamine-O-sulfonique étant connu pour réagir avec de nombreuses fonctions dont les aldéhydes, la disparition du signal des aldéhydes et l'apparition des multiplets est vraisemblablement lié à la formation de l'acide oxime-O-sulfonique, qui par élimination d'acide sulfurique peut former un nitrile.^[7-10]

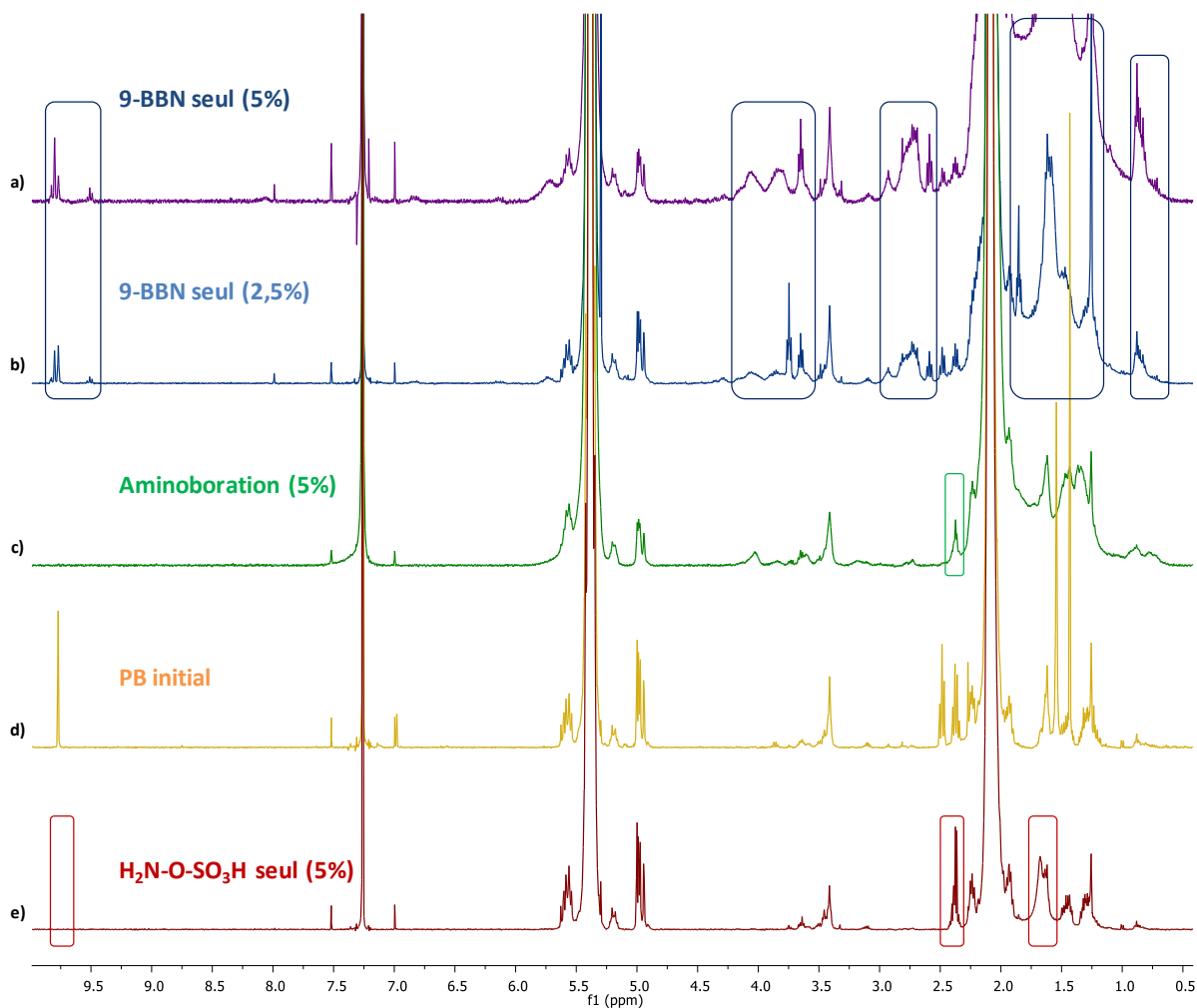


Figure 42 : Spectres RMN ^1H obtenus après les réactions de contrôle. PB modifié sous action du 9-BBN seul à 5 % (a) et 2,5% (b). PB modifié sous action du 9-BBN et $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$ à 5 % (c). PB initial (PB_{50k}) (d). PB modifié sous action du le $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$ seul à 5 % (e).

La majorité des signaux apparus lors de la réaction de contrôle avec le 9-BBN seul ont fortement diminué voire disparu après action de $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}$. Ceci indique bien que le 9-BBN a été déplacé et que les signaux résiduels sont vraisemblablement du 9-BBN encore lié à la chaîne de polymère. L'attribution du signal entre 3,10-3,25 ppm au groupement $-\text{CH}(\text{NH}_2)$ (Figure 41) est bien confirmée grâce aux réactions de contrôle. En effet, le signal de l'amine n'apparaît que lorsque les 2 réactifs sont utilisés (Figure 42). Les signaux attribués aux possibles fonctions nitrile semblent être encore présent après réaction complète d'aminoboration (encadré vert Figure 42c). Il est donc difficile de donner une unique structure chimique des bouts de chaînes obtenus.

Les échantillons ont ensuite été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR). Nous pouvons observer une augmentation de 4 bandes avec l'augmentation du taux de modification (**Figure 43**). Entre 1200 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} , plusieurs bandes fines peuvent être associées aux vibrations de la liaison C-O des fonctions alcool et de la liaison C-N des fonctions amine. Vers 2260 cm^{-1} , une bande fine peut être associée à la vibration de la liaison CN des fonctions nitrile. Enfin, entre 3050 et 3600 cm^{-1} , plusieurs bandes larges associées aux vibrations des liaisons N-H des fonctions amine ainsi que des liaisons O-H des fonctions alcool apparaissent. L'analyse IR confirme donc bien la présence de divers groupements fonctionnels sur les chaînes polymères.

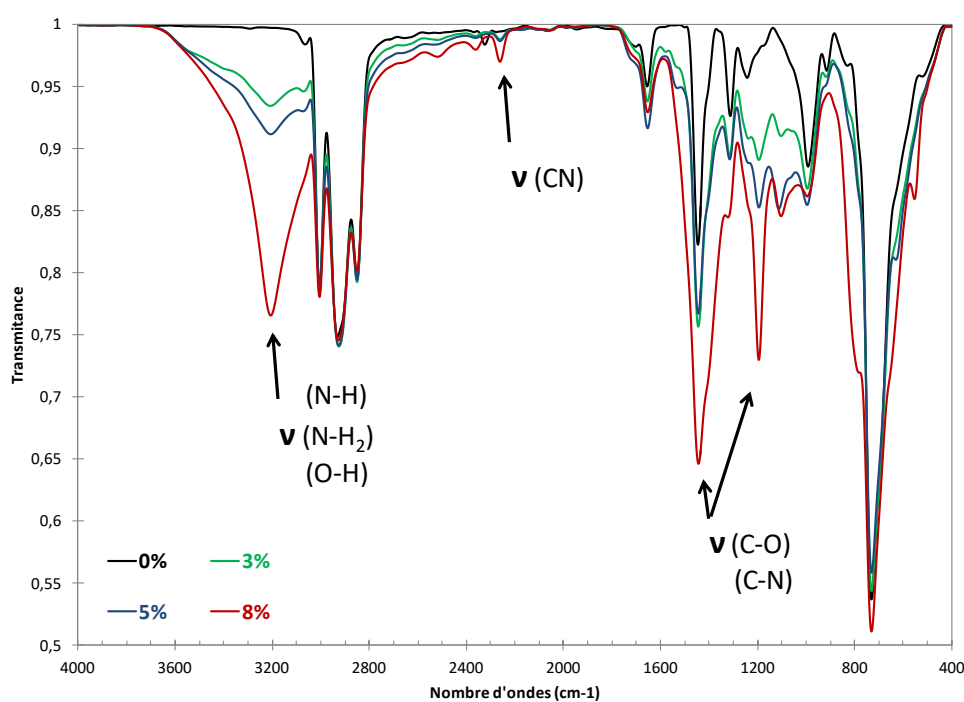


Figure 43 : Spectres infrarouges FTIR du polybutadiène non modifié (0%) et modifié à 3, 5 et 8 %.

Pour confirmer ces résultats, nous avons également réalisé des analyses élémentaires. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Résultats d'analyses élémentaire des PB50k modifiés à 3, 5 et 8%.

Pourcentage modification	Elément chimique							
	C		H		N		O	
	Exp (%)	Theo (%)	Exp (%)	Theo (%)	Exp (%)	Theo (%)	Exp (%)	Theo (%)
3 %	85,99	87,98	10,78	11,24	0,36	0,77	5,48	0
5 %	84,47	87,51	10,70	11,20	0,58	1,28	8,16	0
8 %	83,87	86,74	10,64	11,21	0,55	2,00	7,58	0

Les pourcentages théoriques sont calculés en considérant un rendement total des réactions de modifications et que seules des fonctions amines ont été greffées. Les pourcentages expérimentaux sont une moyenne de deux analyses, la somme des éléments peut donc être légèrement différente de 100%.

Comme attendu, les pourcentages des éléments carbone et hydrogène diminuent avec l'augmentation du taux de modification. Ils sont toutefois plus faibles que les valeurs théoriques. Nous remarquons aussi la présence de l'élément azote mais avec des taux beaucoup plus faibles (0,36 à 0,58 %) que ceux attendus (0,77 à 2,00 %). Enfin, nous pouvons observer que les échantillons contiennent une grande quantité d'oxygène (5,48 à 8,16 %). Cela peut être liée aux fonctions aldéhyde (ou alcool) en bout de chaînes mais également à des fonctions alcool le long de la chaîne, car les fonctions en bout de chaîne ne suffisent pas à expliquer des taux aussi élevés.

En s'appuyant sur les différentes analyses et sur les réactions chimiques secondaires possibles, nous pouvons proposer une structure chimique pour les polybutadiènes obtenus après réaction d'aminoboration (**Figure 44**). Néanmoins, il est encore difficile de donner une structure exacte et définitive du polymère obtenu car ce type de modification n'est pas bien contrôlé et nous n'avons pas réussi à déterminer avec précision le taux d'amination obtenu.

Nous avons par la suite essayé de coupler ces fonctions réactives avec l'isocyanate de phényle afin de vérifier que nous avons bien des fonctions hydroxyle et des fonctions amine le long de la chaîne mais de nouveau la caractérisation des produits de couplage s'est révélée peu concluante.

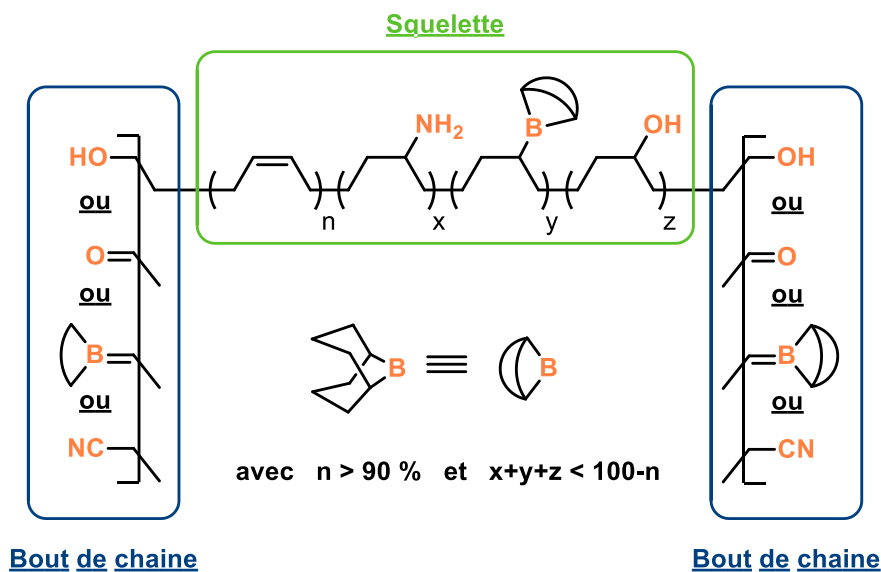


Figure 44 : Structure chimique proposée du PB 1,4-cis modifié par hydroboration-amination

Modification du PB_{10k}, du PI_{10k} et du PI_{50k} et caractérisation des polymères modifiés

Comme mentionné précédemment, ces modifications ont aussi été réalisées sur des PB de 10 000 g.mol⁻¹ et des PI de 10 000 et 50 000 g.mol⁻¹ à des taux de modification compris entre 3 et 10 %. Dans tout les cas, nous avons observés les mêmes signaux caractéristiques par RMN et FTIR.

Analyse SEC des polymères modifiés

Afin de vérifier qu'aucune réaction de couplage ne s'est produite durant la réaction d'aminoboration, différents dérivés ont été analysés par SEC. La caractérisation a été effectuée dans le CHCl₃ sur la série des PI_{50k} modifiés et dans le THF pour celle des PB_{10k} modifiés. En effet, les chaînes polymères modifiées de forte masse molaire deviennent insolubles dans le THF alors qu'elles restent solubles dans le chloroforme. Comme on peut le constater sur la superposition des chromatogrammes de la série des PB_{10k} (**Figure 45**), aucun couplage n'est observé, quel que soit le taux de modification. Un affinement du pic est même observé ainsi qu'un léger décalage vers les faibles masses molaires quand le taux de modification augmente. Étonnamment, la valeur de la masse molaire augmente considérablement avec le taux de modification (**Tableau 2**) alors que les temps d'élution sont quasiment identiques. Ce phénomène pourrait être attribué à la valeur du dn/dc . En effet nous avons utilisé la même valeur

quel que soit le taux de modification alors que la mesure de la taille des chaînes a été réalisée par diffusion de la lumière.

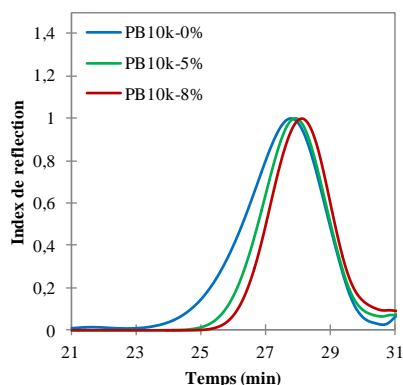


Figure 45 : Chromatogramme SEC du PB initial et aminé à 5 et 8 % dans le THF.

Pour la série des PI_{50k}, les chromatogrammes nous indiquent également qu’aucune réaction de couplage n’a été observée. Un affinement du signal ainsi qu’un léger décalage des temps d’élution vers les faibles masses a également été observés. Contrairement aux analyses SEC sur les PB_{10k}, nous observons ici une forte diminution de la masse molaire calculée avec l’augmentation du taux de modification (la valeur du dn/dc utilisé est la encore restée la même).

Tableau 2 : Mass molaires des polymères mesurées par SEC dans le THF et CHCl₃ pour la série des PB_{10k} et PI_{50k}.

Taux modification (%)	PB _{10k}		PI _{50k}	
	M _n (g.mol ⁻¹)	(Đ)	M _n (g.mol ⁻¹)	(Đ)
0	8 400	2,0	53 700	2,0
1	ND	ND	46 900	5,7
3	ND	ND	32 100	3,4
5	12 500	1,3	13 200	1,9
8	39 400	1,4	9 700	2,1

Comportement des polymères modifiés

Dans la précédente étude réalisée par Ouardad, la modification des PI par réaction d’hydroboration-amination n’induisait pas de modifications des propriétés viscoélastiques du polymère. Cependant, lors de nos différents essais de modification chimique des PI et PB, nous

avons constaté un changement drastique de propriétés : les polymères visqueux avant réaction se comportaient comme des élastomères après modification. Les réactions de contrôle négatif réalisées nous ont montré que les deux réactifs (9-BBN et H₂N-O-SO₃H) étaient nécessaires pour obtenir ce changement de propriété. En effet le produit restait un liquide visqueux si un des réactifs était manquant. Le fait qu'aucune réaction de couplage des chaînes n'ait été observée par SEC nous permet de supposer que ce comportement élastique est uniquement lié aux modifications chimiques. En effet, si le matériel avait malencontreusement réticulé, les propriétés mécaniques observées pourraient en plus d'être attribuées aux interactions réversibles, être liées également aux chaînes couplées irréversiblement.

Le tableau ci-dessous (**Tableau 3**) résume les différents produits obtenus ainsi que les caractéristiques viscoélastiques macroscopiques observées après modification des polymères. Comme nous pouvons le voir, l'augmentation du taux de modification augmente la viscosité du matériel jusqu'à l'obtention d'un élastomère. Par exemple un PI ou PB de 10 000 g.mol⁻¹ flue à 5 % de modification mais devient un élastomère lorsque ce taux atteint 8%. De plus, l'augmentation de masse molaire des chaînes diminue le taux de modification minimum nécessaire pour obtenir un matériel solide. Par exemple, 3 % de modification sont suffisants pour que le PI ou le PB de 50 000 g.mol⁻¹ montrent des propriétés élastomères. Ceci peut s'expliquer par l'enchevêtrement plus important des chaînes qui limite ainsi leur fluage.

Tableau 3 : Caractéristiques macroscopiques des matériaux obtenus par réaction d'aminoboration sur le PI et PB en fonction de la longueur des chaînes.

Taux modification (%)	PI		PB	
	10 000 g.mol ⁻¹	50 000 g.mol ⁻¹	10 000 g.mol ⁻¹	50 000 g.mol ⁻¹
0	Flue	Flue	Flue	Flue
1	x	Flue	x	x
3	x	Elastomère	x	Elastomère
5	Flue	Elastomère	Flue	Elastomère
8	Elastomère	Elastomère	Elastomère	Elastomère
10	Elastomère	x	Elastomère	x

x : matériaux non synthétisés

II.3. Caractérisations thermiques et mécaniques des polymères modifiés par aminoboration

Après avoir caractérisé chimiquement les polymères modifiés et compte tenu de leur comportement, nous avons analysé les propriétés des différents dérivés par DSC, DMA et essais de traction, car les propriétés particulières des polymères modifiés ont permis d'obtenir des films. Pour cela, ils ont été solubilisés dans le chloroforme, puis la solution a été déposée dans des moules en PTFE pour permettre l'évaporation du solvant. Comme précédemment, la série du PB_{50k} sera décrite plus précisément que les autres.

Analyse thermique : DSC

Les thermogrammes DSC pour la série du PB_{50k} (**Figure 46a**) nous montre que le polymère non modifié cristallise alors que dès qu'il est modifié, il cristallise peu ou plus. En effet, le PB initial cristallise entre -60 °C et -35 °C, mais cette cristallisation diminue fortement lorsque le polymère est modifié à 3 %, pour disparaître totalement à 5 et 8 % de modification. Parallèlement, on observe une augmentation de la T_g avec le taux de modification (de -103,6 °C à -95,6 °C). De manière similaire, la T_g des autres polymères modifiés (**Figure 46b** et **c**) augmente avec le taux de modification, quelle que soit la longueur des chaînes de polymères. L'ensemble des T_g obtenues est résumé dans le **Tableau 4**.

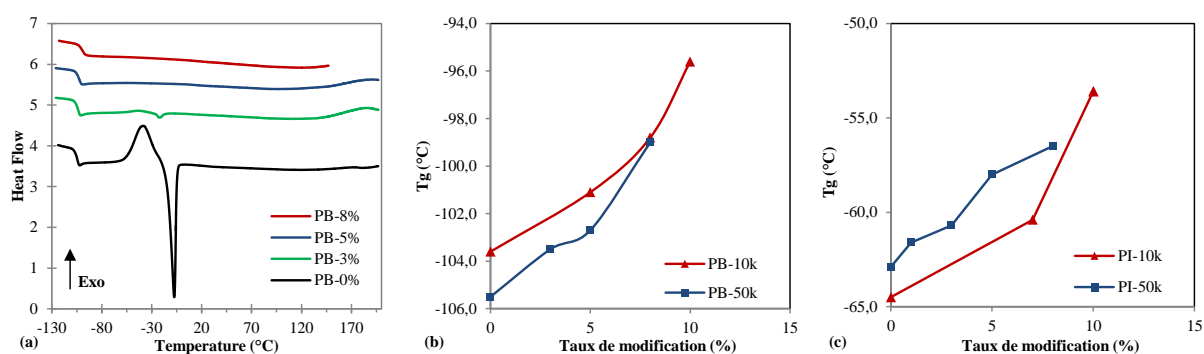


Figure 46 : (a) Comparatif des thermogrammes DSC de la série PB_{50k} modifiés à 0, 3, 5 et 8 %. (b) Evolution de la T_g en fonction du taux de modification et de la longueur des chaînes du PB. (c) Evolution de la T_g en fonction du taux de modification et de la longueur des chaînes du PI.

Tableau 4 : Récapitulatif des Tg de l'ensemble des PI et PB modifiés par aminoboration.

Taux de modification (%)	Tg PI (°C)		Tg PB (°C)	
	10 000 g.mol ⁻¹	50 000 g.mol ⁻¹	10 000 g.mol ⁻¹	50 000 g.mol ⁻¹
0	- 64,5	- 62,9	- 103,6	- 105,5
1	-	- 61,6	-	-
3	-	- 60,7	-	- 103,5
5	-	- 58,0	- 101,1	- 102,7
8	- 60,4	- 56,5	- 98,8	- 99,0
10	- 53,6	-	- 95,6	-

Analyse mécanique : DMA

Après dépôt des solutions concentrées de polymères modifiés dans des moules en PTFE et évaporation du solvant (CHCl₃), des bandelettes ont été découpées afin de pouvoir être analysées par DMA en mode traction. Les résultats obtenus pour la série du PB_{50k} sont représentés sur la **Figure 47**. Nous observons pour des températures supérieures à la T_g l'apparition d'un plateau caoutchoutique stable jusqu'à 200 °C, et cela quel que soit le taux de modification. Cependant, la valeur du module élastique (E') augmente avec le taux de modification. Par exemple, à 25°C, elle passe de 2,6 MPa à 5,5 MPa pour un taux de modification de 3 et 8 % respectivement. Cette augmentation peut aisément être attribuée à la densité d'interactions réversibles plus forte dans le polymère le plus modifié, rendant ainsi le matériau plus élastique. La présence d'un phénomène de cristallisation entre -70 et -35 °C pour le PB_{50k}-3% à également été observé. En accord avec l'analyse DSC, cette transition disparaît pour des taux de modification plus grands.

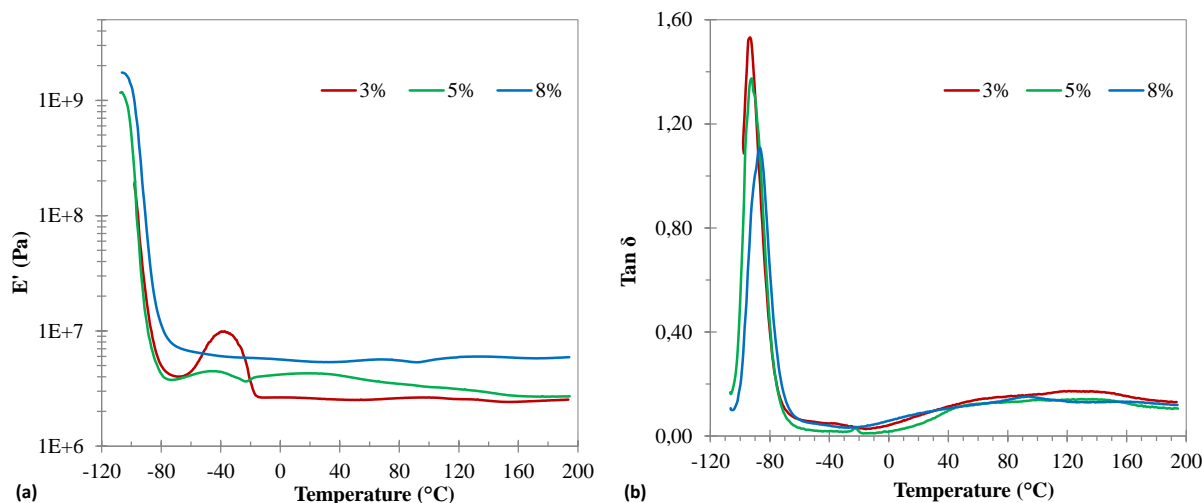


Figure 47 : Analyse DMA du PB_{50k} modifiés à 3, 5 et 8 % en fonction de la température. (a) Module de perte, (b) Tan δ.

L'analyse du facteur de perte **Figure 47b** confirme les analyses précédentes, plus le PB est modifié et plus la T_g augmente. En accord avec la densité d'interactions réversibles plus forte pour les forts taux de modification, une diminution de l'amortissement du polymère avec l'augmentation du taux de modification peut aussi être observée. Les mêmes observations sont faites sur le PI_{50k} modifié à 3, 5 et 8 %. Au-delà de la T_g, un plateau caoutchoutique stable est observé jusqu'à 200 °C. La valeur de ce plateau E' dépend aussi du taux de modification : à 25 °C, E' est égal à 0,8 ; 1,7 ; et 2,2 MPa pour des taux de modification respectifs de 3, 5 et 8 %.

En outre, pour un taux de modification fixe égal à 8%, on remarque que les chaînes de 50 000 g.mol⁻¹ ont un plateau caoutchoutique plus élevé que celles de 10 000 g.mol⁻¹ (**Figure 48**). L'enchevêtrement des chaînes plus important pour les longues chaînes pourrait être la raison la plus probable pour expliquer ce phénomène. En effet, les masses critiques (m_c) du PB et PI étant de 6 000 et 10 000 g.mol⁻¹ respectivement, permettent d'expliquer le fait que le PB_{50k}-8% possède un module E' à 25 °C légèrement plus élevé que le PI_{50k}-8% (2,2 MPa vs 1,9 MPa) puisque dans cette configuration il est deux fois plus enchevêtré que le PI (8×m_c vs 4×m_c). Pour le PI_{10k}-8% et PB_{10k}-8%, les polymères étant peu enchevêtrés, seul le taux de modification influe sur E' et explique des valeurs de E' similaires pour des mêmes taux de modification soient identiques entre le PI et PB.

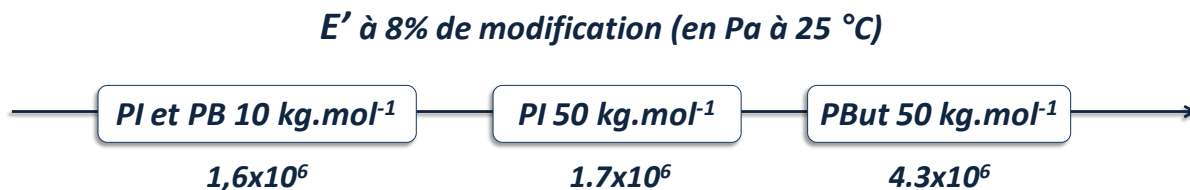


Figure 48 : Evolution de la valeur du module du plateau caoutchoutique en fonction de la masse molaire et de la nature du polymère initial pour un taux de modification 8 %.

Test de traction

Afin d'aller un peu plus loin, nous avons également réalisé des essais de traction sur les bandelettes obtenues à partir des films. On peut observer que le module de Young et la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de modification. Initialement égal à 1,4 MPa pour 3% de modification, le module de Young augmente jusqu'à 3,2 MPa pour 8%. La contrainte à la rupture quant à elle passe de 0,8 MPa à 1,8 MPa respectivement pour 3 et 8 % de modification (Figure 49a et b). Cependant, l'élongation à la rupture suit un schéma différent : égale à 400 % de déformation pour 3 % de modification, elle augmente jusqu'à 600 % pour 5 % de modification avant de diminuer à 180 % de déformation pour le plus grand taux de modification. Il est pour l'instant difficile d'expliquer ce comportement.

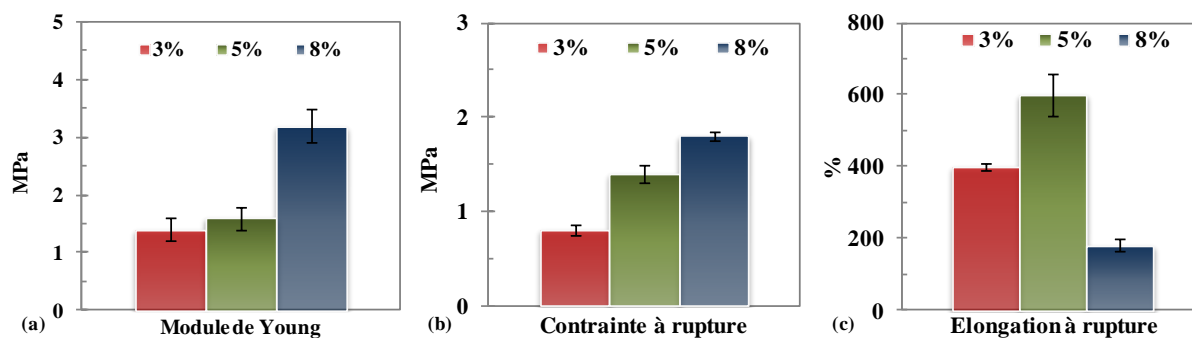


Figure 49 : Essais de traction sur du PB_{50k} aminées à 3, 5 et 8%. (a) module de Young, (b) contrainte à rupture, (c) élongation à rupture.

Effet des bouts de chaînes

Afin de vérifier l'influence des bouts de chaînes sur les propriétés mécaniques obtenues après modification, un PI synthétique commercial constitué d'unités 1,4-cis (95%) de 35 000 g.mol⁻¹ sans fonction réactive aux extrémités a été modifié par réaction d'aminoboration avec un taux

théorique de 5% (PI_{35k}-5%). En effet, comparé aux polydiènes utilisés dans cette étude, les précédents travaux réalisés au laboratoire par Ouardad ont été effectués sur des PI sans fonctions réactives aux extrémités de chaînes.

L'analyse RMN ¹H montre des signaux comparables à ceux observés précédemment pour les PB modifiés par aminoboration. Le produit visqueux initialement est devenu après réaction un élastomère. En revanche, l'analyse DMA nous indique que ce produit est moins stable vis-à-vis de la chaleur. En effet, le PI_{50k} modifié à 5% (ATPI_{50k}-5%) issu de la modification d'un PI possédant des fonctions aldéhydes en bout de chaînes montre un module stable jusqu'à 200°C (Figure 50, ligne bleue) alors que le PI_{35k}-5% voit son plateau caoutchoutique diminuer avec la température (Figure 50, ligne rouge). De plus, l'analyse a dû être arrêtée à 80 °C car le produit s'est mis à fluer à partir de cette température. Ce résultat nous indique que les bouts de chaînes jouent bien un rôle dans les propriétés du matériau final, même si la longueur des chaînes est légèrement plus faible pour le PI sans extrémité réactive (35 vs 50 kg.mol⁻¹).

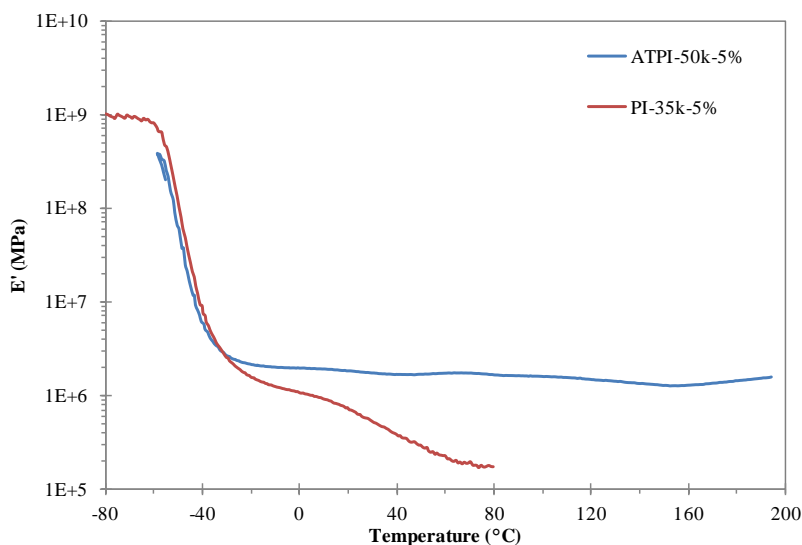


Figure 50 : Analyse DMA du PI aldéhyde télchélique 50 000 g.mol⁻¹ modifié à 5% par aminoboration (ATPI-50k-5%), du PI de 35 000 g.mol⁻¹ synthétique modifié à 5 % PI_{35k}-5%.

II.4. Conclusion

Dans cette partie, plusieurs polyisoprènes et polybutadiènes ont été modifiés chimiquement par réaction d'hydroboration-amination dans le but d'obtenir des fonctions réactives amine le long de la chaîne pour greffer ultérieurement des groupements capables d'interagir entre eux de

manière réversible. De manière inattendue, le produit initialement liquide/visqueux avant réaction est devenu un matériau solide avec des propriétés élastomères. Malgré les nombreuses caractérisations réalisées, nous ne sommes pas parvenus à identifier sans équivoque les modifications réalisées. En effet, nous avons montré que des signaux en accord avec une réaction d'amination étaient visibles en RMN, avec une intensité croissante avec l'augmentation du taux de modification. Toutefois, comme d'autres groupements fonctionnels ont également été introduits de manière non intentionnelle. Les analyses élémentaires et IR des différents polymères confirment ces observations.

L'influence de la longueur des chaînes et du taux de modification des deux polydiènes sur les propriétés thermiques et mécaniques a ensuite été étudiée. Nous avons montré que des taux de modification ou de la longueur des chaînes plus grands améliorant les propriétés élastiques du matériau notamment en augmentant la valeur de son module caoutchoutique E' . Le rôle non négligeable des bouts de chaînes sur les propriétés finales du matériau a aussi été démontré. Le plus probable serait que ce réseau soit constitué à la fois par des liaisons hydrogènes réversibles pour être en accord avec la structure hypothétique donnée dans sur la **Figure 44**. Finalement, un matériau réticulé réversiblement avec une potentialité de recyclabilité a été obtenu. Au vu des difficultés rencontrées lors de l'utilisation ce type de modifications, nous avons fait le choix de ne plus continuer d'utiliser cette méthode chimique pour la suite de notre étude.

Protocole :

Amination Polybutadiène (PB) à 5 %

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant est dissous le PB_{10k} (2,52 g soit 46,7 mmol d'unité butadiène) dans 75 mL de THF distillé. Le 9-BBN en solution dans le THF (0,5M) est ajouté goutte à goutte à la seringue sous agitation (0,05 eq. par unité butadiène soit 4,69 mL soit 2.34 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 80°C sous atmosphère inerte pendant 3 heures. On ajoute à T amb l'acide hydroxylamine-O- sulfonique (0,05 eq. par unité butadiène soit 409,6 mg) puis on agite à nouveau pendant 3 heures à 80 °C sous reflux. Le mélange réactionnel est concentré puis lavé par précipitation dans du méthanol froid 3 fois avant d'être séché sous vide pendant 24 heures. Rendement : 85 %.

Bibliographie

- [1] S. Ouardad, Approche bio-inspirées du caoutchouc naturel par polymérisation cationique et modification chimique. Université de Bordeaux, **2011**.
- [2] H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer, W. S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, *86*, 3565.
- [3] M. W. Rathke, N. Inoue, K. R. Varma, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1966, *88*, 2870.
- [4] H. C. Brown, S. Krishnamurthy, N. M. Yoon, *J. Org. Chem.* 1976, *41*, 1778.
- [5] M. M. Midland, *Chem. Rev.* 1989, *89*, 1553.
- [6] H. C. Brown, *Reduction of Chemical Compounds with 9-BBN*, 1978, US4078002 A.
- [7] R. G. Wallace, *Aldrichimica Acta* 1980, *13*.
- [8] C. Fizet, J. Streith, *Tetrahedron Lett.* 1974, *15*, 3187.
- [9] J. Streith, C. Fizet, *Tetrahedron Lett.* 1977, *18*, 3297.
- [10] J. Streith, C. Fizet, H. Fritz, *Helv. Chim. Acta* 1976, *59*, 2786.

III. Recyclable 1,4-cis polyisoprene and polybutadiene network obtained by well-defined chemical modifications of chain based on the Diels-Alder reaction.

Au vu des difficultés rencontrées lors de la modification de polydiènes par réaction d'aminoboration. Nous avons dans cette section repris la méthode d'ouverture des unités époxydées par le Red-Al® récemment développé par Zhou.^[24] Ainsi, nous obtenons des PI et PB contenant des fonctions hydroxyles le long et aux extrémités des chaînes qui servent de point d'ancrage pour des fonctions furanes. Ainsi, l'addition d'une molécule de Bis-maléimide à ces polymères liquide donne accès à des élastomères recyclables dont les propriétés peuvent être modulées. Les résultats obtenus sur la réticulation réversible le long des chaînes de PI et PB par réaction de DA sont présentés sous forme d'un article scientifique dans les pages suivantes.

III.1. Introduction

Thermosets materials are currently used in a large range of applications starting from building materials going to aerospace equipment. Link to the cross-linking method actually used, these materials cannot be reshaped and recycled easily at the end of their use. In contrast, thermoplastics can flow above a certain temperature allowing an easier processability and the recyclability of the material.^[1] Elastomers like polyisoprene (PI) and polybutadiene (PB) used in tire industry are generally classified in the thermoset materials. Indeed, to improve the mechanical properties, the solvent and gas permeability, the creep resistance and elasticity, the polymeric chains have to be cross-linked, mainly through a vulcanization process (sulfur cross-linking method discovered by Charles Goodyear in 1839).^[2,3] As a consequence, a huge quantity of tire waste is generated each year. To overcome this constraint, scientists have tried to develop reversible crosslinking of the polymeric chains.

Generally, the reversible crosslinking could be classified into two categories: the noncovalent interactions (hydrogen bonding, ionic interaction or metal coordination) and the dynamic covalent bonds.^[4-9] The networks based on weak noncovalent interactions exhibit generally low mechanical strength associated to a poor solvent resistance. On the contrary, networks based on dynamic covalent bonds like imine bonds, transesterification reactions, disulfide exchange, alkoxyamine or Diels-Alder reactions present generally high moduli, strengths, elasticities and chemical and stress cracking resistance.^[8,10-12] On another hand, properties of PI and PB rubbers are also dependant on the microstructure of the repeating units.^[13] Indeed, 1,4-*trans* and 1,4-*cis* isomers as well as 1,2 units (and 3,4 units for PI) can be observed and thus affect the polymer behavior. The 1,4 microstructure (natural rubber configuration) is often sought due to its better mechanical properties (lower T_g than the 1,2 units, crystallization of the chains).

A reversible cross-linked PB network has already been described in the literature, based on the Diels-Alder reaction. To this end, furan groups were grafted through thiol-ene reaction onto 1,2- vinylic (15 %) units of a high molar mass PB ($M_w = 460 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[3] After addition of a bis-maleimide, the elastic modulus was increased by one order of magnitude due to the cross-linking. Other studies have also described the synthesis of reversible PB networks by grafting furan groups or carboxylic acids through thiol-ene reactions.^[14,15] However, in all cases, the starting polymer had a high molar mass ($> 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) and a high content of 1,2 units (15 to 90 %). Moreover, side reactions like coupling or cyclization of the 1,2-units could occur during the thiol-ene reaction.^[16-21] Improvement of the mechanical properties of the networks cannot therefore be attributed only to formation of the network but also to side reactions.

In this study, reversible and well defined rubber networks were synthesized from liquid low molar mass ($\sim 10\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) PB or PI with a high content of 1,4-*cis* units (98 %), obtained from the controlled degradation of high molar mass 1,4-*cis*-PI and 1,4-*cis*-PB. Use of low molar mass polymer allowed a better characterization, lower solubilization time and easier processability for molding of the final material. After two chemical modifications steps, furan groups were grafted along the backbone and at the chain-ends with a furan content of 10 %. Finally, addition of a bis-maleimide (BM) to the liquid furan modified PI or PB (PI-Fur or PB-Fur) led to the formation of a thermo-reversible network. The effect of the BM quantity onto the properties of these networks was investigated. Their recyclability was also studied.

III.2. Experimental section

Cis-1,4-polybutadiene (98% cis-1,4, $M_n = 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.8$) and cis-1,4-polyisoprene (98% cis-1,4, $M_n = 635 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.1$) were purchased from Scientific Polymer Products, Inc. 3-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 70-75%, Acros), periodic acid (H_5IO_6 , $\geq 99\%$, Aldrich),

acetic acid (99%, Aldrich), bis(2-méthoxyéthoxy)aluminiumhydru de sodium (Red-Al[®]) (60 wt. % in toluene, Aldrich), sodium triacetoxyborohydride (NaBH(OAc)₃, 97%, Aldrich), diethanolamine (DEA, 99%, Alfa Aesar), furfuryl isocyanate (Furan-NCO, 97 %, Aldrich), 1,1'-(méthyléni-4,1-phénylène)bismaléimide (Bismaléimide, 95%, Alfa Aesar), celite 545 (VWR), dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, TCI) were used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and dichlorométhane (DCM) were dried on alumina column. Chloroforme (CHCl₃), méthanol and diéthyl éther (réagent grade, Aldrich) were used as received.

CT-PI synthesis. High molar mass *cis*-1,4-polyisoprène (4.28 g), solubilized in 150 mL of THF, was first époxydized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (0.805 mmol in 10 mL of THF). After 2h of réaction at room température, périodique acid (1.05 éq. comparé to mCPBA, 0.846 mmol), dissolvé in 10 mL of THF, was added dropwise and stirred during 2h at room température. The solvant was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolvé in diéthyl éther before filtration on celite to remove insoluble iodique acid. The filtrate was then concentré before washing 2 times with saturé solution (30 mL of each) of Na₂S₂O₃, NaHCO₃ and distillé water. Finally, the organique layer was dried with MgSO₄, filtré on celite and the solvant was évaporé under vacuum to obtain **CT-PI** M_n (NMR) = 9 000 g.mol⁻¹, M_n (SEC) = 11 400 g.mol⁻¹, $\bar{D} = 1.4$. Yield = 94 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 1H, -CH₂-CHO), 5.12 (s, nH, -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-), 2.49 (t, 2H, -CH₂-CHO), 2.44 (t, 2H, -CH₂-CH₂-C=O(CH₃)), 2.34 (t, 2H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.27 (t, 2H, -CH₂-CH₂-C=O(CH₃)), 2.12 (s, 3H, -CH₂-CH₂-C=O(CH₃)), 2.04 (s, 4nH, -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-), 1.68 (s, 3nH, -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-) with n=130.

CT-EPI synthesis. **CT-PI** (4.2 g, 61.76 mmol isoprène units) solubilized in 150 mL of THF was partiellement époxydized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (6.17 mmol in 10 mL of THF, 10 mol-% comparé to isoprène units). After 2h of réaction at room température,

the solution was concentrated before being washed 3 times by precipitation/dissolution in methanol/DCM and the solvent was evaporated under vacuum to obtain **CT-EPI**. The epoxy percentage was determined by ^1H NMR with the formula $\text{Epoxy (\%)} = [I(2.69) / I(2.69 + 5.12)] \times 100$, Epoxy content = 10.0 %, Yield: 95 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.12 (s, n-mH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.68 (t, mH, $-\text{CH}-\text{epoxy}-\text{CH}_3-$), 2.49 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.44 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.34 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.27 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.04 (s, 4(n-m)H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 3(n-m)H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.28 (s, 3mH, $-\text{CH}-\text{epoxy}-\text{CH}_3-$) with n=130 and m=13

PI-OH synthesis. **CT-EPI** (4.20 g, 6.18 mmol oxirane units) solubilized in 84 mL of dry toluene was reduced by addition at room temperature of a Red-Al solution (6 eq compared to oxirane units, 12.5 mL). After stirring at 110°C during 16h, 30 mL of toluene was added and the residual Red-Al was deactivated at 0°C by a dropwise addition of ethanol and water. The solution was then dried with MgSO_4 before filtration onto Celite. The organic solvent was evaporated under vacuum to obtain **PI-OH**. Yield = 92 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 5.13 (s, n-mH, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.80 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 3.74 , 3.62 (m, mH, $-\text{CH}(\text{OH})$), 2.04 (s, 4(n-m)H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 3(n-m)H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$) with n=130 and m=13

PI-Fur synthesis. **PI-OH** (3.88 g, 5.71 mmol -OH groups) was solubilized in 25 mL of dry THF. 1.2 eq of furan-NCO (732 μL , 6.85 mmol) and 5 mol-% of DBTDL (168 μL , 0.28 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C during 6h under inert atmosphere. After partial evaporation of the solvent, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried in vacuum to obtain a brown liquid **PI-Fur**. Yield = 92%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 7.32 (m, mH, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ furan), 6.29 (m, mH, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ furan), 6.18 (m, mH, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-$ furan), 5.12 (m, 2(n-m)H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4.34 (s, mH, $-\text{CH}(\text{urethane})$ along the chain), 4.27 (s, (2m+4)H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$

Furan), 4.06 (t, 2H, urethane-CH₂-CH₂- chain-ends), 2.04 (s, 4(n-m)H, -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-), 1.68 (s, 3(n-m)H, -CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-) with n=130 and m=13.

AT-PB synthesis. High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (3.09 g) solubilized in 110 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (0.59 mmol in 10 mL of THF). After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 0.62 mmol) dissolved in 10 mL of THF was added dropwise and stirred during 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of Na₂S₂O₃, NaHCO₃ and distilled water. Finally, the organic layer was dried with MgSO₄, filtered on celite and the solvent was evaporated under vacuum to obtain **AT-PB**. M_n NMR = 10 250 g.mol⁻¹, M_n SEC = 12 400 g.mol⁻¹, Đ = 1.7, yield: 94 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 2H, -CH₂-CHO), 5.38 (m, 2nH, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 2.49 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.38 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.09 (s, 4nH, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=187

AT-EPB synthesis. **AT-PB** (2.83 g, 52.41 mmol butadiene units) solubilized in 100 mL of THF was epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (5.76 mmol in 10 mL of THF). After 2h of reaction at room temperature, the solution was concentrated before being washed 3 times by precipitation/dissolution in methanol/DCM and the solvent was evaporated under vacuum to obtain **AT-EPB**. The epoxy percentage was determined by ¹H NMR with the formula Epoxy (%) = [I (2.79) / I (2.79 + 5.24)] × 100, Epoxy content = 11.2 %, Yield: 93 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 2H, -CH₂-CHO), 5.38 (m, 2(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 2.92 (t, 2mH, -CH-epoxy-CH-), 2.49 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.38 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.22 (m, 2mH, -CH₂-CH-epoxy-CH-CH₂-), 2.08 (s, 4(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=187 and m=21

PB-OH synthesis. **AT-EPB** (2.70 g, 5.00 mmol of oxirane units) solubilized in 30 mL of dry toluene was oxidized by addition at room temperature of a Red-Al solution (6 eq compared to oxirane units, 10.1 mL). After stirring at 110°C during 16h, 30 mL of toluene was added and the residual Red-Al was deactivated at 0°C by a dropwise addition of ethanol and water. The solution was then dried with MgSO₄ before filtration onto Celite. The organic solvent then evaporated under vacuum to obtain **PB-OH**. Yield = 83 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.38 (m, 2(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.64 (t, 4H, -CH₂-OH), 3.60 (m, mH, -CH(OH)), 2.08(s, 4(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=187 and m=21.

PB-Fur synthesis. **PB-OH** (2.14 g, 4.36 mmol -OH groups) was solubilized in 14 mL of dry THF. 1.2 eq of furan-NCO (560 μL, 5.23 mmol) and 5 mol-% of DBTDL (128 μl, 0.22 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C during 6h under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain a brown liquid **PB-Fur**. Yield = 92%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 7.34 (m, mH, -CH=CH-O- furan), 6.30 (m, mH, -CH=CH-O- furan), 6.20 (m, mH, -C=CH-CH=CH-O- furan), 5.38 (m, 2(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4,78 (s, mH, -CH(urethane) along the chain), 4,33 (s, (2m+4)H, -NH-CH₂-Furan), 4,08 (t, 4H, -CH₂-urethane chain-ends), 2.08 (s, 4(n-m)H, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=187 and m=21.

Preparation of the network films. Network of PI and PB were obtained by mixing the dissolved PI/PB-Fur in chloroform with the adequate quantity of bis-maleimide dissolved in chloroform. The mixture was heated at 60°C for 10 min in a closed glassware and deposited in a Teflon mold. Solvent was then let evaporated for 24h and complete drying was obtained under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble. For example, the Net-PI-1.00 eq was obtained by mixing 818 mg of PI-Fur in 1 mL of chloroform with 219 mg of bismaleimide in 1 mL of chloroform. (219 = 32 mg + 187 mg corresponding to chain-ends

furans, calculated via the DP and to the furan along the chain calculated with the percentage of epoxy content, detailed in **SI**).

Swelling tests. Dried samples (initial mass, m_i , approximately 40 mg) were placed into chloroform at room temperature for 24h. Chloroform was changed and samples were placed again for 48h at room temperature. Swollen samples were weighted (swollen mass, m_s) and dried under vacuum until constant mass (dry mass, m_d). Each sample was analyzed in triplicates. Swelling degree and the soluble fraction were determined by Eqs. 1 and 2 respectively.

$$\text{Swelling degree} = (m_s - m_d) / m_d \times 100 (\%) \quad (\text{equation. 1})$$

$$\text{Soluble fraction} = (m_i - m_d) / m_d \times 100 (\%) \quad (\text{equation. 2})$$

Films remolding. All the strips used for DMA and tensile tests analyses were put into a hermetic closed glassware (1 g in 1.5 mL of CHCl_3) and heated at 125°C for 10 minutes. After 5 minutes at room temperature, the liquid solution is deposited in a Teflon mold before waiting 24h for solvent evaporation and an extra 24 h under vacuum to obtain a transparent film without air bubble.

Characterization. Liquid-state ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively in appropriate deuterated solvents. Polymer molar masses were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent (THF with 250 ppm of Butylated hydroxytoluene as inhibitor, Aldrich) at 40°C . The SEC line was equipped with a Waters pump, a Waters RI detector and a Wyatt Light Scattering detector. The separation was achieved on three Tosoh TSK gel columns (300×7.8 mm) G5000 HXL, G6000 HXL and a Multipore HXL with exclusion limits from 500 to 40 000 000 g/mol, at flow rate of 1 mL/min. The injected

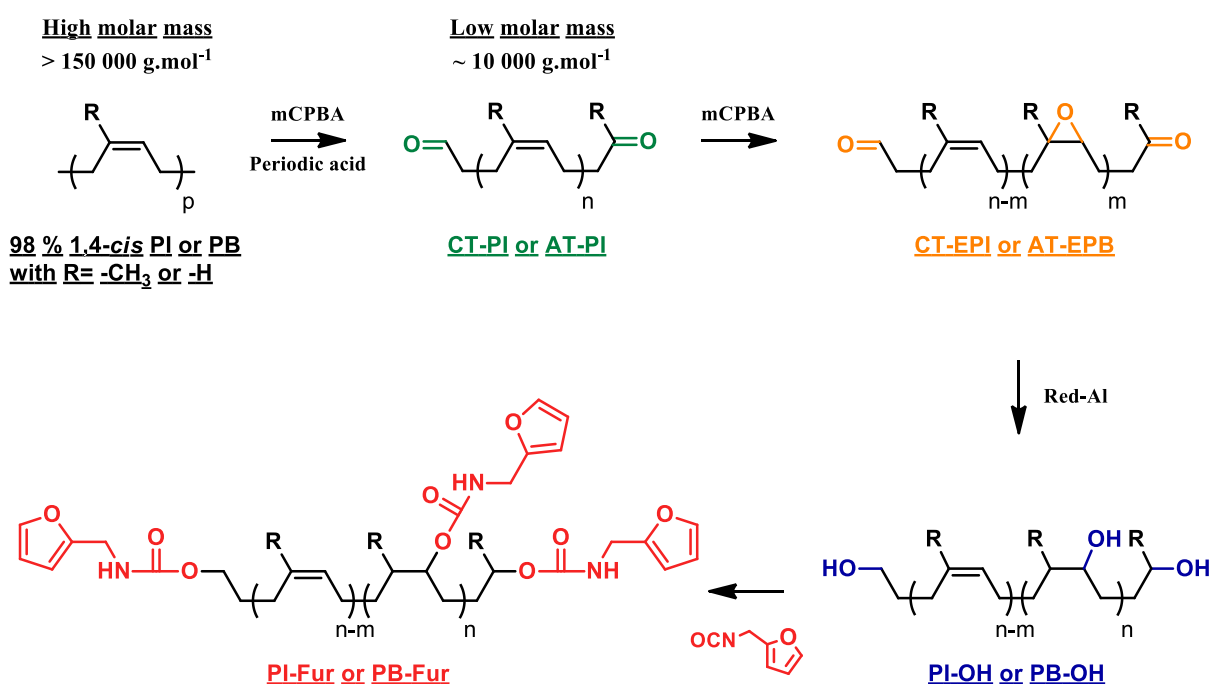
volume is 100 μ L. Molar masses were evaluated with polyisoprene standards calibration. Data were processed with Astra software from Wyatt.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements of rubber samples (\approx 10 mg) were performed using a DSC Q100 LN₂ apparatus from TA Instruments with a heating and cooling ramp of 10 °C.min⁻¹. The samples were first heated from 25 °C to 80 °C and held at 80 °C for 10 min in order to eliminate the residual solvent, then cooled to -150 °C and finally heated to 200 °C. The analyses were carried out in a helium atmosphere with aluminum pans. Thermogravimetric measurements (TGA) of polybutadiene samples (\approx 12 mg) were performed on a TA Instruments Q500 from room temperature to 600 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹. The analyses were investigated under nitrogen atmosphere with platinum pans. A TA Instrument RSA3 was used to study dynamic mechanical properties of rubber samples. They were analyzed under air atmosphere from -105 °C to 200 °C at a heating rate of 4 °C.min⁻¹. The measurements were performed in tensile mode at a frequency of 1 Hz and an initial static force of 0.1 N.

III.3. Results and discussions

Low molar mass polyisoprene (PI) and polybutadiene (PB) with a 1,4-*cis* units content over 98 % containing furan group along the backbone and at both chain-ends (PI-Fur and PB-Fur) were prepared starting from high molar mass 1,4-*cis* PI and PB (**Scheme 5**). Carbonyl telechelic polyisoprene (CT-PI) and aldehyde telechelic polybutadiene (AT-PB) with a molar mass of 10 000 g.mol⁻¹ were first prepared by a controlled degradation of the PI and PB (epoxidation with mCPBA followed by cleavage of the oxirane rings by periodic acid).^[22,23] Then, around 10% of the repeating units of CT-PI and AT-PI were epoxidized with mCBPA to yield carbonyl telechelic epoxidized polyisoprene carbonyl telechelic (CT-EPI) and epoxidized polybutadiene aldehyde telechelic (AT-EPI). The epoxy units and terminal carbonyl groups were finally

simultaneously reduced by sodium dihydrobis-(2-methoxyethoxy) aluminate (Red-Al) to obtain the polyisoprene and polybutadiene with hydroxyl groups at the chain-ends and along the backbone (PI-OH and PB-OH, **Scheme 5**), a method recently described for epoxidized polybutadiene.^[24] Finally, furan-isocyanate was reacted with the hydroxyl group to lead to the formation of PI and PB with furan group along the backbone and at both chain-ends (PI-Fur and PB-Fur). All intermediates were characterized by SEC and ¹H NMR, confirming the absence of side reactions. For instance, SEC chromatograms of the different intermediates are perfectly superimposed (**Figure S1**, p133) showing the absence of uncontrolled cross-linking that could have occurred during the modification steps.



Scheme 5: General synthetic route used for the synthesis of 1,4-*cis* low molar mass PI-Fur and PB-Fur.

¹H NMR spectra of the PB intermediates are represented on **Figure 51**. The signal at 9.77 ppm (peak 1, **Figure 51a**) corresponding to the aldehyde protons of the PB-AT chain-ends allowed to evaluate the degree of polymerization (DP=187) of the chain after degradation. For AT-EPB,

a new signal for the epoxy units proton appeared at 2.92 ppm allowing to calculate the amount of epoxy units (peak 6, **Figure 51b**). The calculate epoxy content is thus equal to 11 % that is to say 20.6 epoxy units per chains (detailed in **SI**, p131). After reduction of the oxirane rings to yield PI-OH, the signal at 2.92 ppm disappeared completely and two new signals appeared around 3.55-3.70 ppm (peak 1+6, **Figure 51c**), a multiplet at 3.60 ppm corresponding to the proton signal of the carbon linked to the hydroxyl groups (-CH(OH)-) along the PB chain, a second one (triplet at 3.65 ppm) associated to the carbon proton of the hydroxyl chain-end (-CH₂-OH). Integral of these signals associated to the complete disappearance of the epoxy units confirm the completion of the reduction reaction. Finally, after reaction with furan-isocyanate, it was possible to assume a full conversion of all the hydroxyl groups thanks to the presence of news peaks (peaks 9, 10 and 11 at 6.20, 6.30 and 7.34 ppm respectively, **Figure 51d**) corresponding to the furan protons. Moreover, the shift of the peak 1 from 3.65 ppm to 4.10 ppm confirmed that the hydroxyl groups present at the chain ends also reacted. ¹H NMR characterization of the PI series also allowed to show a full conversion for all steps (**Figure S2**, p133). Similar observations were made and full conversion of each step was demonstrated.

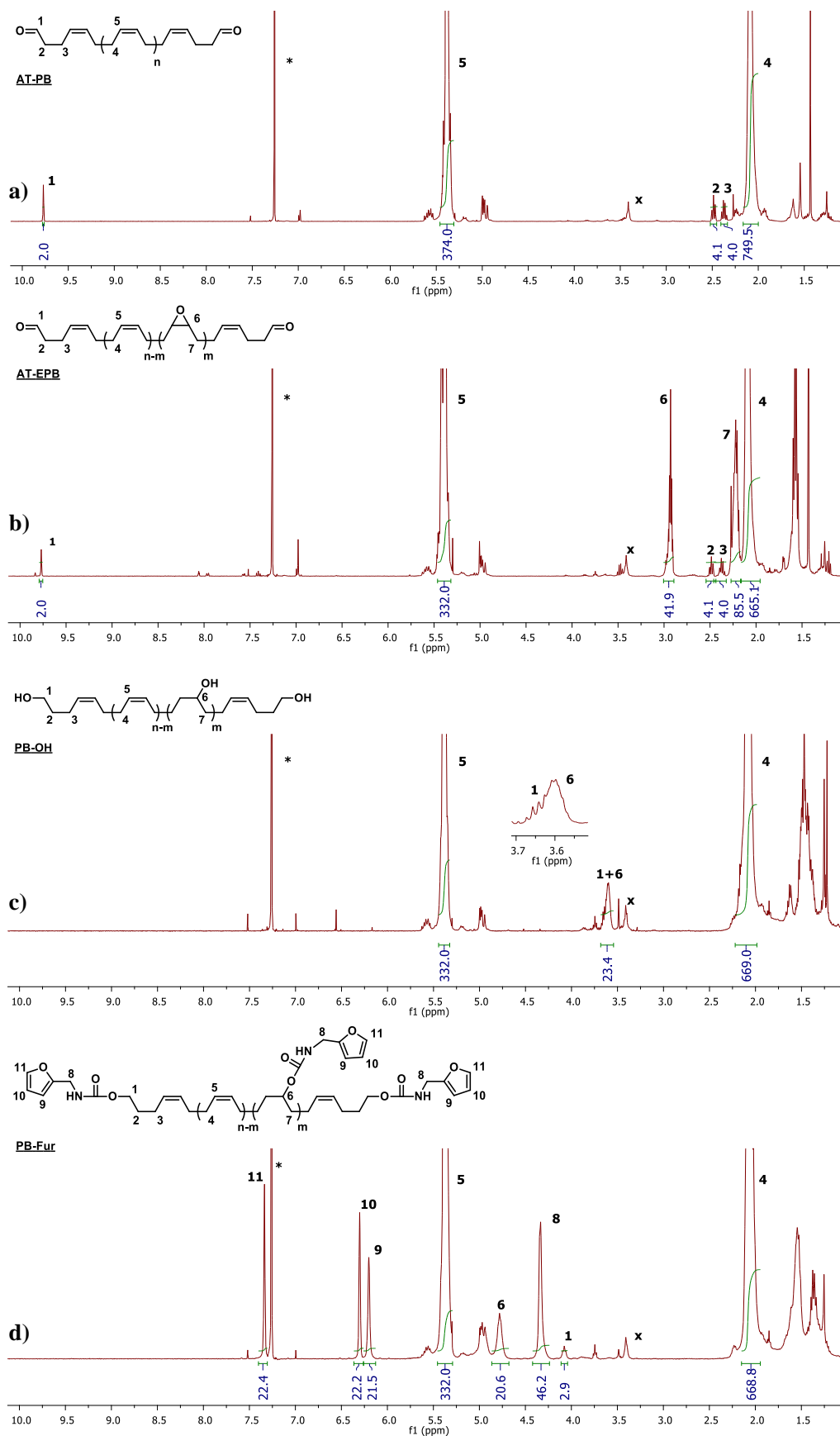


Figure 51: ^1H NMR characterization of the PB intermediates during the synthesis route of PB-Fur. x: signal present in the initial polymer.

DSC analyses confirmed the backbone modification through a shift of T_g with the type of modification. For PI, T_g went from -64 °C for the PI-AT to -48 °C for the PI-Fur. Similarly, T_g went from -104 °C for the PB-AT to -84 °C for the PB-Fur (**Figure S3** (p134) and **Table S1** (p135)). Besides, PB-AT was able to crystallize at -40 °C, but after modification, crystallization was no more observed.

As shown on **Figure 52**, PI-Fur or PB-Fur were then mixed with the bis-maleimide in order to obtain a thermo-reversible network based on the Diels-Alder reaction. To tune the properties of these elastomeric materials, the amount of bis-maleimide was varied from 1.00 to 0.30 eq compared to the furan groups ($R_{MF} = [\text{maleimide}]/[\text{furan}]$).

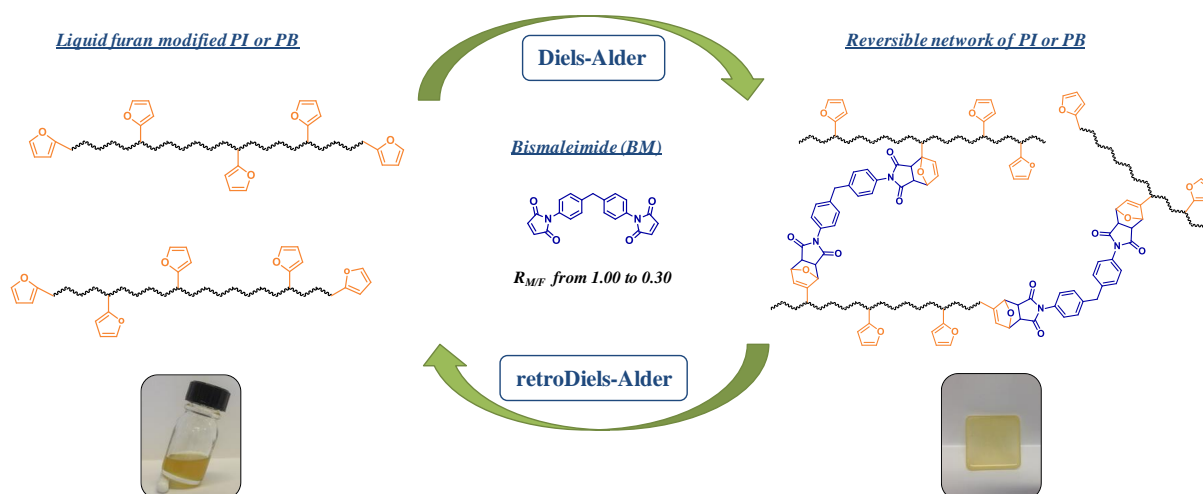


Figure 52: Schematic representation of the formation and re-use of the reversible cross-linked PI and PB network based on the Diels-Alder chemistry.

Swelling tests were first performed in order to evaluate the efficiency of the cross-linking of the chains. The soluble fraction was always relatively low (less than 6 %) even for the lowest cross-linked material ($R_{MF} = 0.30$, **Figure 53a, b** and **Table S2** (p136)). For the PI networks, the soluble fraction decreased from 5.6 % to 0.3 % when R_{MF} increased from 0.30 to 1.00. The soluble fraction was even lower for the PB networks. On another hand, the swelling degree

decreased from 850 % to 400% for PI networks and from 570 to 280 % for PB networks when R_{MF} increased from 0.30 to 1.00. Cross-linking reactions were very efficient.

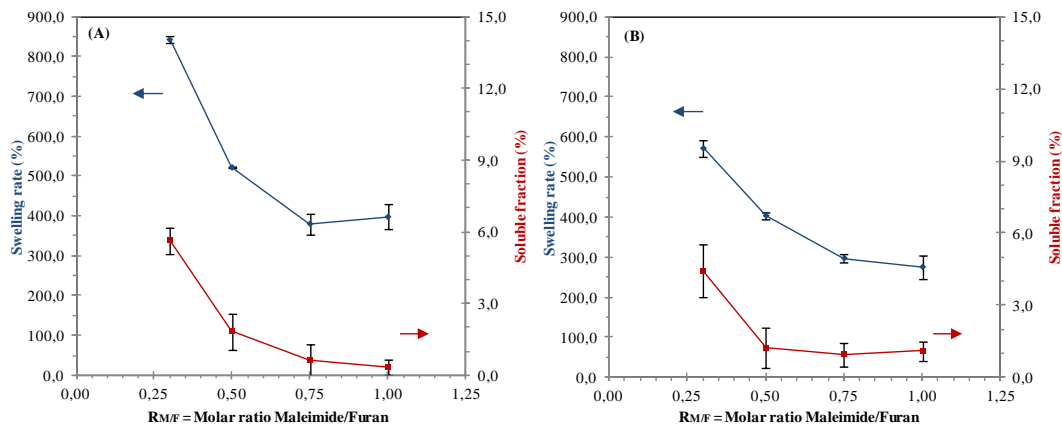


Figure 53: Swelling test of the network of PI (A) and PB (B) as a function of R_{MF} .

Mechanical properties of the networks were first analyzed by tensile test analyses. Results are summarized on **Figure 54a-c** and **Table S3** (p 137). The Young modulus increased with the molar ratio maleimide/furan, from 1 MPa for $R_{MF} = 0.30$ up to 60 MPa or 240 MPa for $R_{MF} = 1.00$ for PI and PB networks respectively. A similar behavior was observed for the stress at break, which increased with R_{MF} , from 1 MPa for $R_{MF} = 0.30$ up to 10 and 16 MPa for $R_{MF} = 1.00$ for PI and PB networks respectively. This could be easily explained as an increase of R_{MF} would increase the cross-linking density and thus the strength of the network. Therefore, whatever the R_{MF} , PB networks exhibited a higher value of the Young modulus and the stress at break than the PI networks. Since the two polymers have the same molar mass ($\sim 10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and furan modification rate (10%), this phenomenon can be attributed to the chemical structural difference between PI and PB. Surprisingly, the strain at break was not really affected by R_{MF} . Indeed for the PI, the elongation at break went from 170 % for $R_{MF} = 0.30$ to 110 % for $R_{MF} = 1.00$. Tendency for the PB is similar than for the PI, whatever the quantity of bismaleimide the strain at break oscillate between 90 and 110 % (**Figure 54c**).

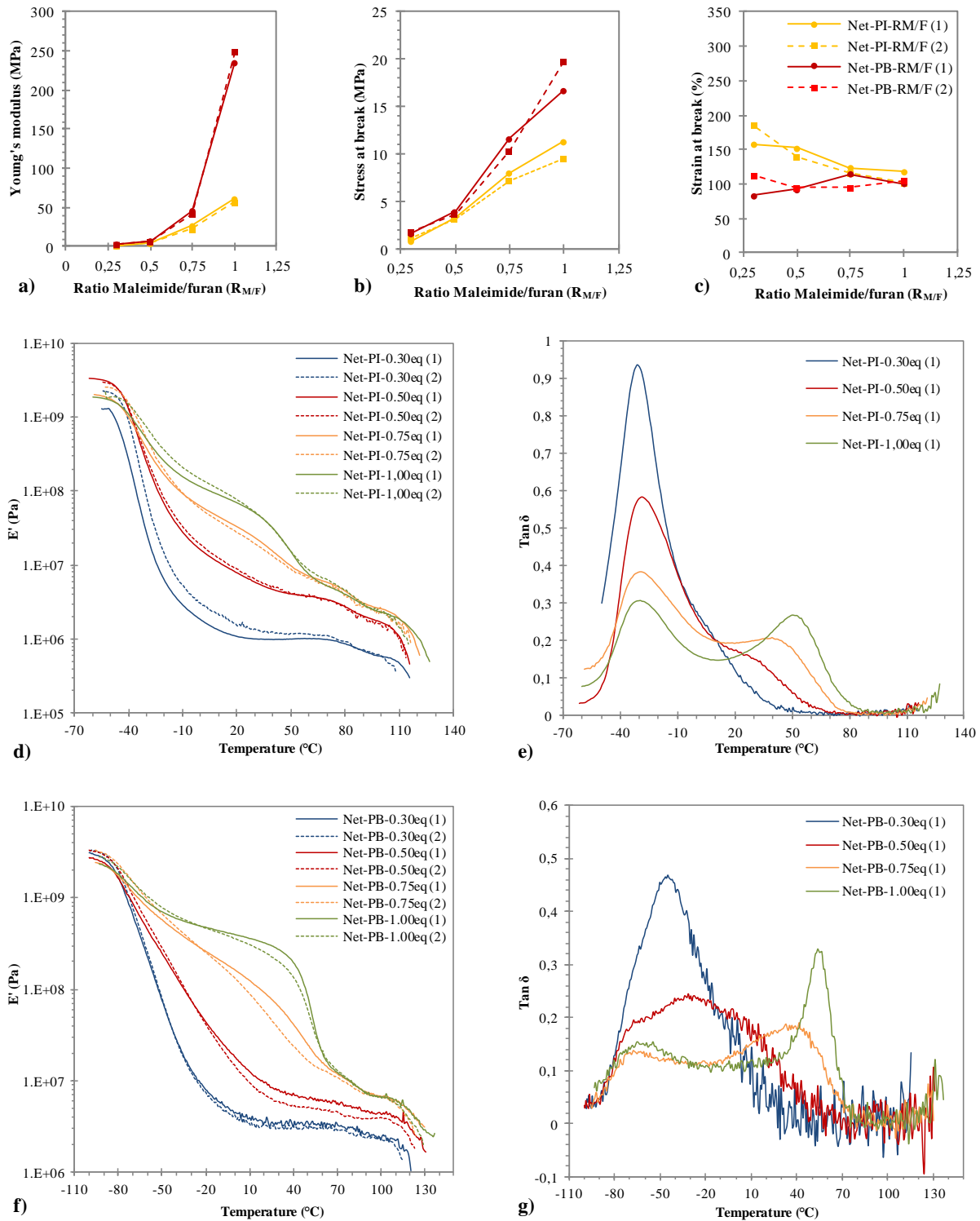


Figure 54: Tensile test analyses of the PI and PB networks a) Young modulus vs $R_{M/F}$ b) Stress at break vs $R_{M/F}$ c) Strain at break vs $R_{M/F}$. DMA analyses of the network of PI as a function of $R_{M/F}$. d) elastic modulus E' e) Tan δ . And of the network of PB as a function of $R_{M/F}$. f) elastic modulus E' g) Tan δ .

The recyclability of these networks was then investigated. To this end, used strips were remolded after being heated in chloroform at 120 °C to induce the retro Diels-Alder reaction. Recycled strips were analyzed. Results are shown on **Figure 54a-c** (dotted lines) and in **Table S3** (p137). In all of cases, the recycled material exhibited the same properties than the one obtained for the first molding, without change for Young modulus or strain and elongation at break. This indicates the good recycling ability of the materials.

To go further, DMA analyses were realized. For the PI networks, results are presented on **Figure 54d** and **e**. Whatever the $R_{M/F}$, a T_g around -30 °C was observed. On the contrary, the elastic modulus was dramatically affected by the quantity of BM. Indeed, with $R_{M/F} = 0.30$, two rubbery plateau seemed to be present: a first one between -10 °C and 75 °C with a value of E' close to 1 MPa and a second one between 80 and 105 °C with an elastic modulus of 0.6 MPa (**Figure 54g**, blue line). Due to *r*DA reaction, the material flowed above 110-120 °C. The first drop of the modulus at 80 °C could be explained by the occurrence of the *r*DA reaction of the *endo*-adducts. Indeed, it is well-known that two adducts (*endo* and *exo*) are formed after the DA reaction between a furan and maleimide group. The *endo* adduct (kinetic adduct) is less stable than the *exo* one and exhibit a lower *r*DA temperature.

When $R_{M/F}$ was increased to 0.50 (**Figure 54d**, red line), the two rubbery plateau were again present (3.4 and 2.0 MPa for the first and second plateau respectively). This modulus increase can easily be explained by the higher cross-linking density as observed for the tensile tests analyses. A further increase of $R_{M/F}$ to 0.75 gave higher values of the elastic plateau localized below 75 °C and above 80 °C of 5.7 MPa and 3.0 MPa respectively, whereas for $R_{M/F} = 1.00$, no further increase of the moduli values was observed. Most likely, at $R_{M/F} = 0.75$, for 10 mol-% of furan group along the chain, the maximum cross-linking density was almost achieved as

it is unlikely that all of the maleimide groups could react with the furan groups at $R_{M/F} = 1.00$. Some BM should be linked only by one of its maleimide group.

More surprisingly, a third plateau appeared between $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ when $R_{M/F}$ is equal to 0.75 or 1.00 with an increase from 30 MPa to 75 MPa when $R_{M/F}$ raised from 0.75 to 1.00. Plot of $\text{Tan } \delta$ (**Figure 54e**) confirmed this observation with the presence of a second transition around $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The first peak at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponding to the T_g , decreased with $R_{M/F}$ whereas the second transition, observed at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ increased with $R_{M/F}$. This second transition could be associated to the π -stacking induced by the BM compound. Indeed, for low $R_{M/F}$, the quantity of BM in the network was probably too low to allow π -stacking. On the contrary for higher $R_{M/F}$, the relative quantity of BM compared to the PI increase and allows the π -stacking. The participation of H-bonding between the urethane functions coming from the grafting of the furan group could be ruled out as their quantity did not vary with $R_{M/F}$. A summary of all the transitions observed in DMA is presented on **Figure 55**.

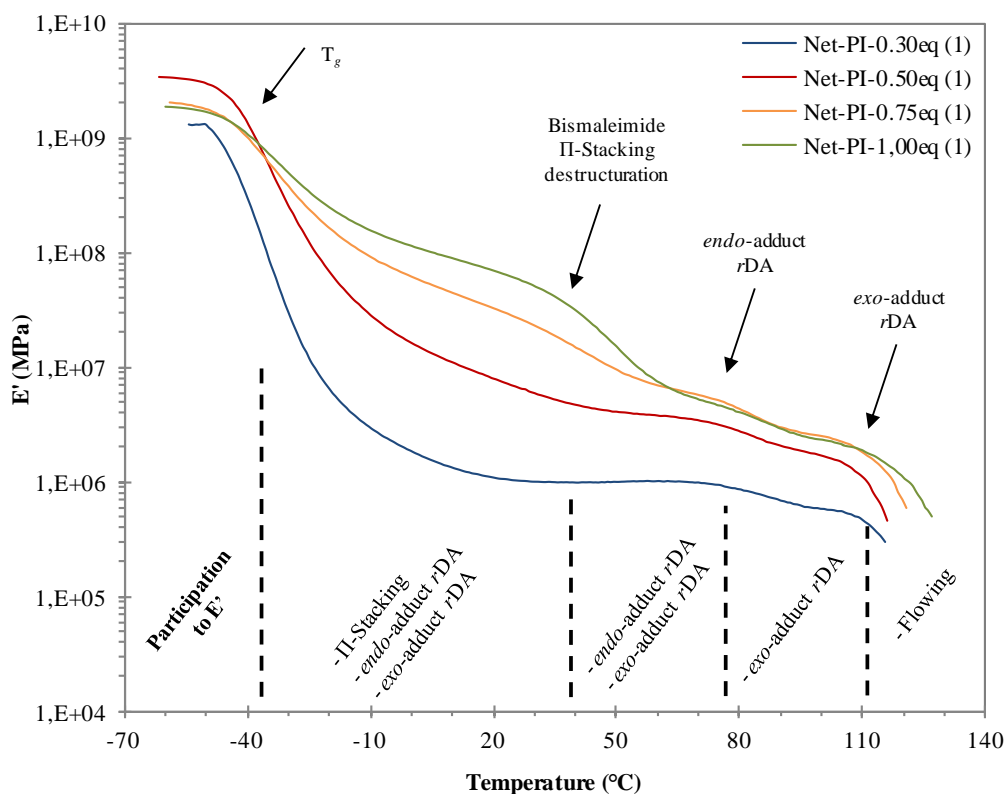


Figure 55: Summary of the transitions observed in DMA for the network of PI as a function of $R_{M/F}$.

PB networks showed a very similar behavior (**Figure 54f** and **g**). All of the modulus values are reported in **Table S3** (p137). When $R_{M/F}$ was low, two plateaus were present like for PI networks. For higher $R_{M/F}$, a third plateau appeared between T_g and 50°C. Again, increase of $R_{M/F}$ led to an increase of the moduli values except when this ratio reached 1.00. In this latter case, only the plateau with the π -stacking contribution increased. Besides, the values of the elastic plateau were always superior for the PB networks.

Finally, recycling ability of all the networks was tested like for tensile test analyses. To this end, recycled strips were analyzed in DMA. Results are represented in dotted lines on **Figure 54d** and **f**. It can be observed a pretty good superimposition of the curves obtained for the first and second molding confirming the good recycling ability of these materials.

To finish with, the networks were analyzed by DSC. Thermograms are represented on **Figure 56** and values are given in **Table S4** (p138). As observed in DMA, the T_g did not depend on the $R_{M/F}$, - 46 °C and - 83 °C for PI and PB networks respectively. At higher temperature, two endothermic peaks can be observed between 75°C and 160 °C. These signals could be associated to the *r*DA reaction. Moreover, these values were in good agreement with the results obtain by DMA where the flowing of the material was observed was around 120-130 °C. The presence of the two endothermic is due to the formation of *endo* and *exo*-adducts during DA reaction.^[25,26] The first peak starting at 75 °C is associated to the *r*DA of the *endo*-adduct (kinetic adduct) whereas the second one starting at 120 °C is associated to the *exo*-adduct (thermodynamic adduct). Besides, enthalpy of the *r*DA peaks increased with $R_{M/F}$ (from 9.1 J/g for $R_{M/F} = 0.30$ to 23.8 J/g for $R_{M/F}=1.00$ for PI networks and from 13.3 J/g for $R_{M/F} = 0.30$ to 42.2 J/g for $R_{M/F}=1.00$ for PB networks), as the quantity of DA adducts decreased with $R_{M/F}$.

Finally, the DSC analysis supported the presence of the transition observed in DMA at 50 °C, associated to the π -stacking of the BM. Indeed, another endothermic transition could be observed between 10 and 70 °C (**Figure 56c** and **d**), with an increasing enthalpy intensity with $R_{M/F}$, indicating more π -stacking with increasing maleimide quantity (**Table S4**, p139).

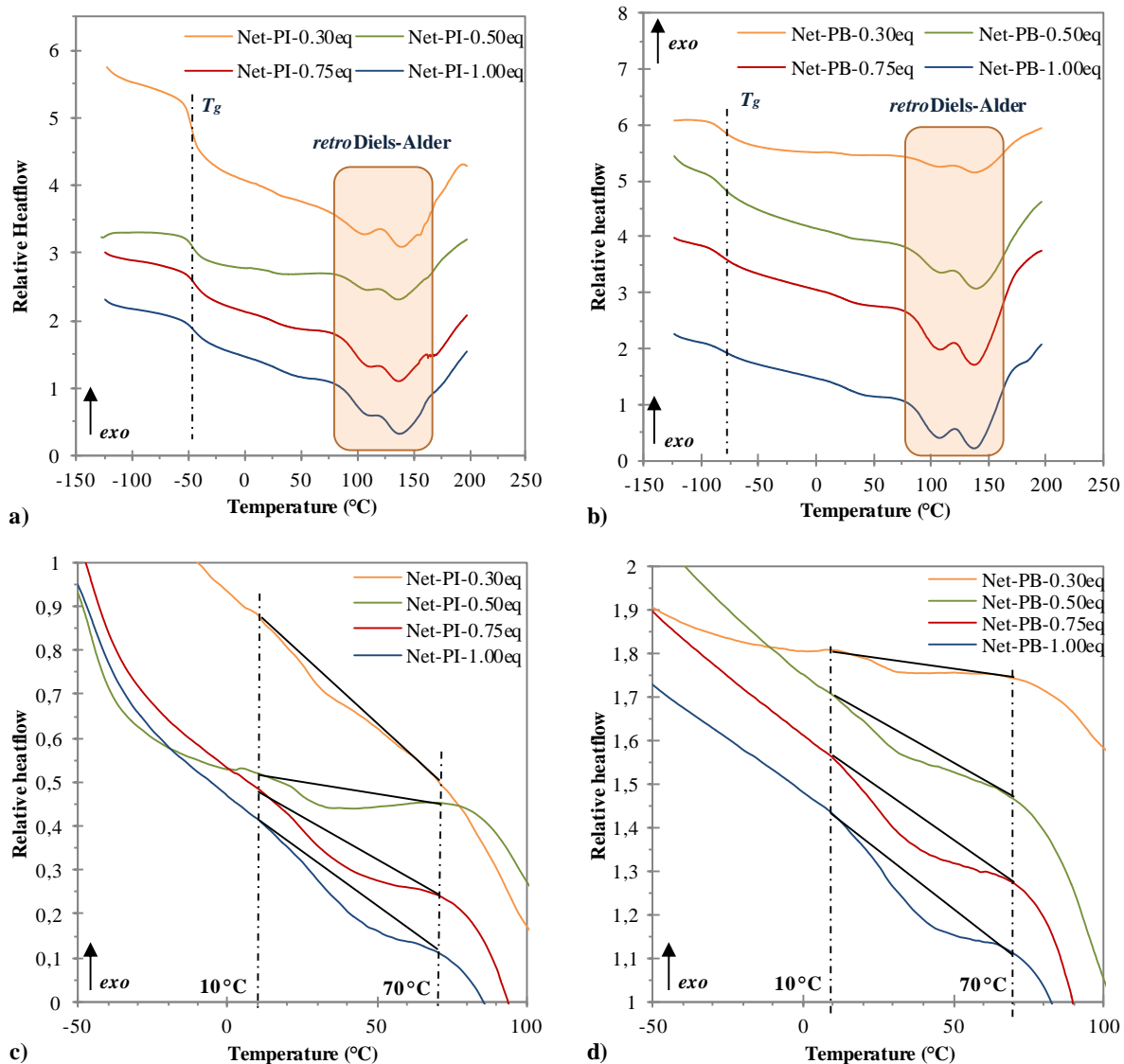


Figure 56: DSC thermograms a) PI networks b) PB networks c) zoom between 10 and 70 °C, for PI networks d) zoom between 10 and 70 °C, for PB networks.

To go further in the investigation of the recyclability of the networks, the PI network with $R_{M/F} = 0.50$ was chosen to test its recyclability ability over 5 cycles of reprocessing. Tensile test analyses revealed an excellent stability of the properties even after 5 cycles of reprocessing

(Figure S7 and Table S5 (p140)). For instance, the Young's modulus was always around 4-5 MPa and the stress at break around 3.5 MPa regardless the recycling cycle. In the same vein, the strain at break was always around 160 % even after 5 cycles of recycling. DMA analyses confirmed the previous results as all the curves were nearly superimposed (Figure S7b), the T_g , modulus and flowing temperature were also very close for all cycles (Table S5, p140). All these results clearly show the excellent recycling ability of these polymers, even after mechanical tests (tensile tests and DMA), without properties loss.

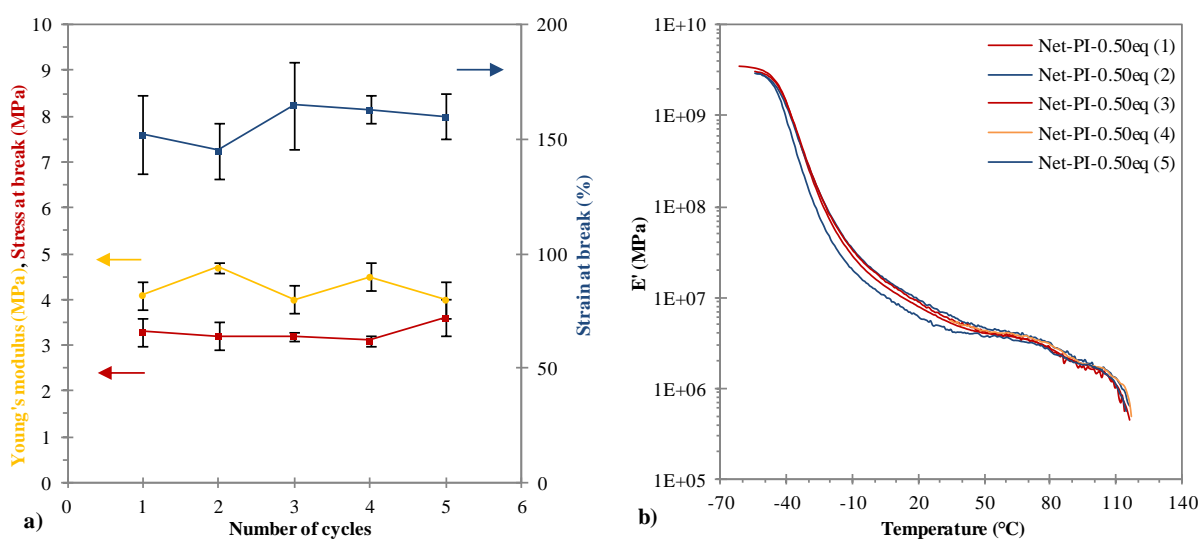


Figure 57: Tensile tests and DMA analyses of Net-PI-0.50 eq over 5 recycling cycles (a) Young's modulus, stress at break and strain at break obtained by tensile analyses. (b) Elastic modulus E' obtained by DMA.

III.4. Conclusion

In this study, reversible covalent polymer networks with high recycling ability were prepared through a well-defined and controlled chemistry (no side reaction or uncontrolled cross-linking occurred during the synthesis). To this end, 1,4-*cis* liquid PI and PB were modified in 3 steps to graft furan groups that could react with a bis-maleimide compound to yield thermo-reversible elastomeric networks based on the Diels-Alder reaction. Starting from liquid polymers allowed an easier control of the chemical modifications, the washing steps and the processing compared to highly viscous high molar mass polymer generally used in such studies. Moreover, mechanical properties of the networks can be easily tuned by monitoring the ratio between furan

and maleimide moieties with a storage modulus varying between 1 and 300 MPa. Besides, these elastomers showed a thermal stability over 110 °C and no properties loss even after 5 cycles of processing showing a good thermal and mechanical resistance.

References

- [1] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2451.
- [2] L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules* **2015**, 48, 7096.
- [3] E. Trovatti, T. M. Lacerda, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2242.
- [4] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. a. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874.
- [5] Z. Tang, J. Huang, B. Guo, L. Zhang, F. Liu, *Macromolecules* **2016**, 49, 1781.
- [6] S. Yoshida, H. Ejima, N. Yoshie, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1701670.
- [7] J. Courtois, I. Baroudi, N. Nouvel, E. Degrandi, S. Pensec, G. Ducouret, C. Chanéac, L. Bouteiller, C. Creton, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1803.
- [8] H. Zhang, D. Wang, W. Liu, P. Li, J. Liu, C. Liu, J. Zhang, N. Zhao, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, 55, 2011.
- [9] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 203.
- [10] W. Hu, Z. Ren, J. Li, E. Askounis, Z. Xie, Q. Pei, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 4827.
- [11] K. Jin, L. Li, J. M. Torkelson, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6746.
- [12] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, 451, 977.
- [13] M. R. Rivera, R. H. Nájera, J. J. B. Tapia, L. R. Guerrero, *J. Elastomers Plast.* **2005**, 37, 267.
- [14] J. Bai, H. Li, Z. Shi, J. Yin, *Macromolecules* **2015**, 48, 3539.
- [15] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao, J. Xu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 12864.
- [16] L. Lotti, S. Coiai, F. Ciardelli, M. Galimberti, E. Passaglia, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1471.
- [17] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, 41, 9946.
- [18] B. Korthals, M. C. Morant-Miñana, M. Schmid, S. Mecking, *Macromolecules* **2010**, 43, 8071.
- [19] D. Lenko, S. Schlögl, A. Temel, R. Schaller, A. Holzner, W. Kern, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 2735.
- [20] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer* **2005**, 46, 12057.
- [21] H. Leicht, S. Huber, I. Göttker-Schnetmann, S. Mecking, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 7195.
- [22] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer* **2015**, 67, 208.

- [23] A. Saetung, A. Rungvichaniwat, I. Campistron, P. Klinpituksa, A. Laguerre, P. Phinyocheep, J.-F. Pilard, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 1279.
- [24] Q. Zhou, A. Wang, L. Dai, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer* **2016**, *107*, 306.
- [25] P. Berto, S. Grelier, F. Peruch, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**.
- [26] K. Roos, E. Dolci, S. Carlotti, S. Caillol, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1612.

III.5. Supporting Information

Example of calculation of the quantity of Bis-maleimide to add to the furan modified polymer (Net-PI-0.50eq).

To $m_0 = 0.818$ g of Net-PI-1.00eq, $m_t = 0.216$ g of BM is added to obtain a material with R_{MF} equal to 1.

$$m_t = m_1 + m_2 = 28.8 + 187.7 = 216 \text{ mg of BM}$$

$$m_1 \text{ the mass of BM to add related to the furan chain-ends, } m_1 = \frac{m_0 \times a \times b \times c}{Dp \times \bar{M}_w \times d \times e}$$

$$m_2 \text{ the mass of BM to add associated to the furan along the chain, } m_2 = \frac{m_0 \times b \times c \times f}{\bar{M}_w \times d \times e}$$

with :

m_0 the initial mass of furan modified polymer

\bar{M} the average molar mass of a PI-Fur modified at 10 % in furan is equal to $\bar{M} = 82.1 \text{ g.mol}^{-1}$

for the PI and $\bar{M} = 68.1 \text{ g.mol}^{-1}$ for the PB

DP degree polymerization of the polymer (130 for the PI, 195 for the PB-Fur)

a the number of hydroxyl functions at the chain-ends (2)

b the molar mass of the BM compound (358 g.mol^{-1})

c the R_{MF}

d number of maleimide on the bis-maleimide compound (2)

e purity of the BM compound (0.95, eq. to 95 %)

f percentage of units modified in furan (0.1, eq. to 10 %)

Supporting figures

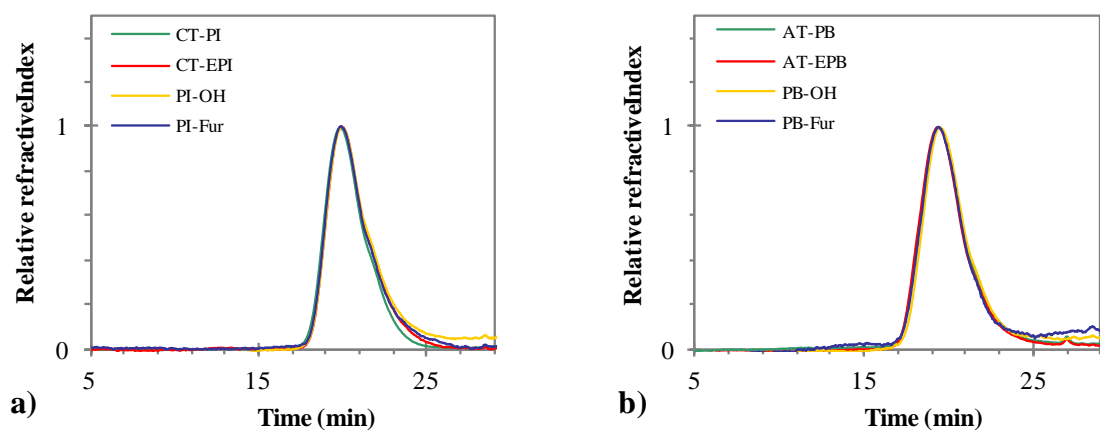


Figure S1: SEC chromatograms of a) the PI intermediates b) the PB intermediates.

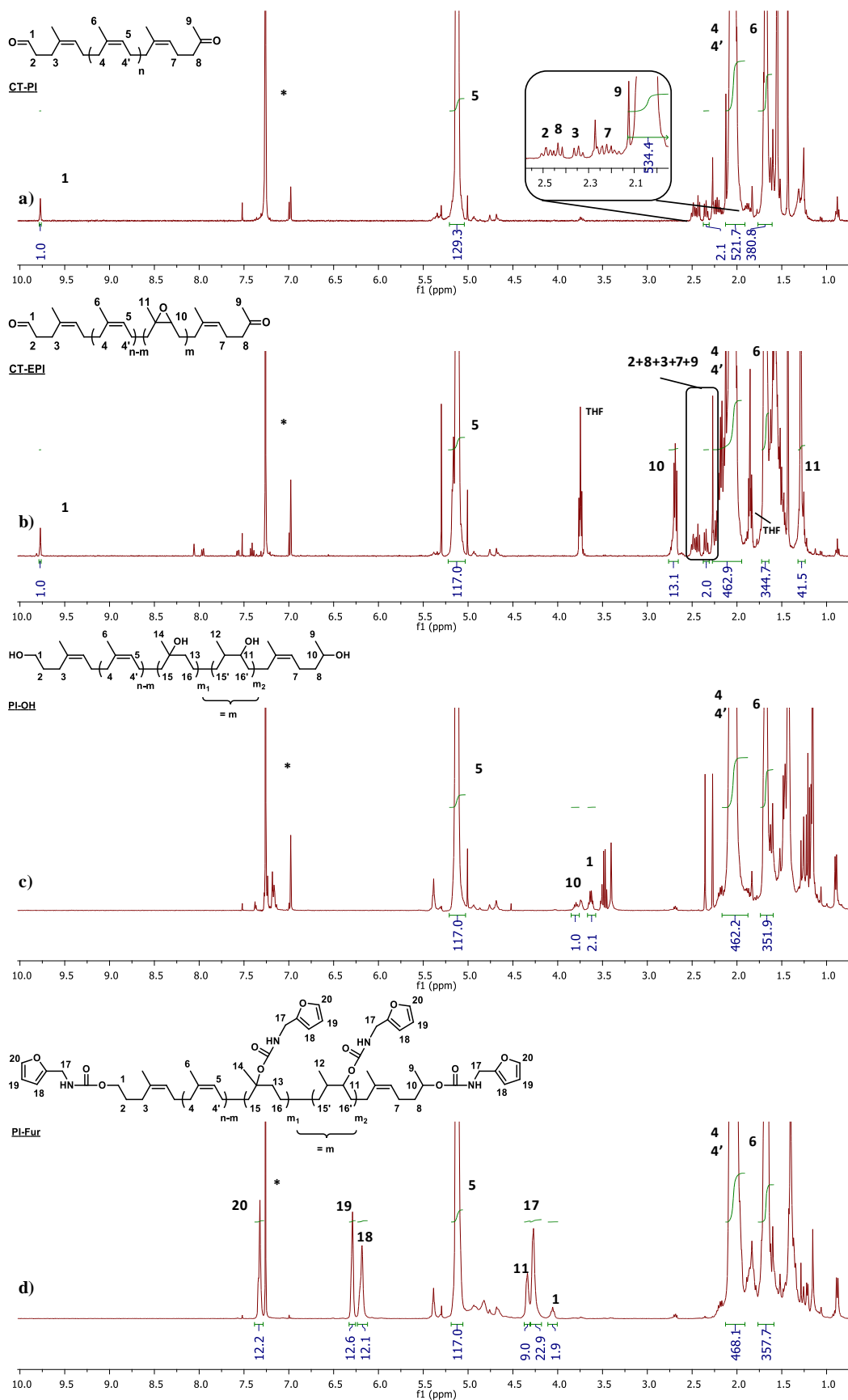


Figure S2: ¹H NMR spectra of the PI intermediates, (a) AT-PI, (b) AT-EPI, (c) PI-OH, (d) PI-Fur.

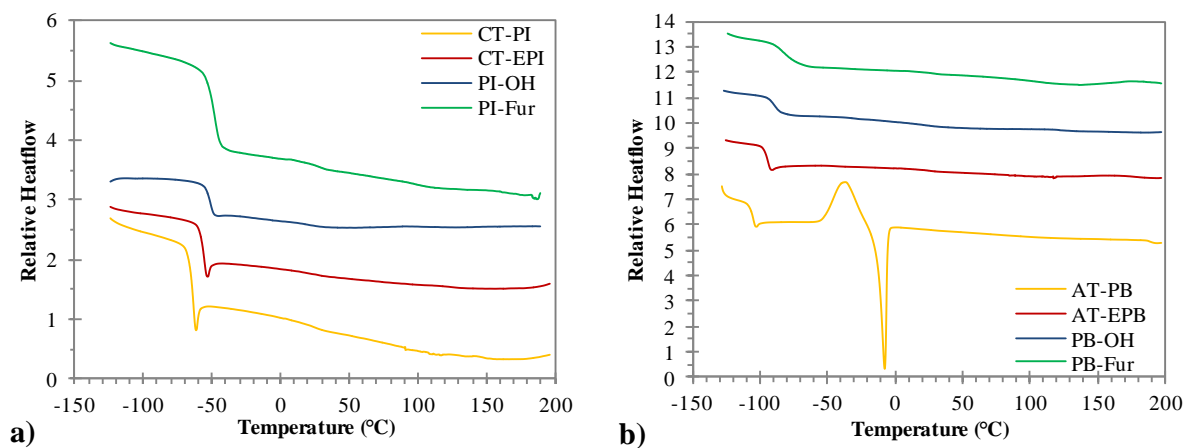


Figure S3: DSC analyses of a) the PI intermediates and b) the PB intermediates.

Supporting tables

Table S1: DSC analyses of PI and PB intermediates.

Samples	T_{gl}	T_c	T_f
	(°C)	(°C)	(°C)
CT-PI	-63.9	/	/
CT-EPI	-55.8	/	/
PI-OH	-50.8	/	/
PI-Fur	-47.6	/	/
AT-PB	-104.4	-53	-13
AT-EPB	-93.8	/	/
PB-OH	-89.5	/	/
PB-Fur	-84.3	/	/

Table S2: Swelling properties of the of PI and PB networks as a function of R_{MF} .

Samples	Swelling degree	Soluble fraction
	(%)	(%)
Net-PI-0.30eq	843 ± 10	5.6 ± 0.5
Net-PI-0.50eq	522 ± 3	1.8 ± 0.8
Net-PI-0.75eq	380 ± 26	0.6 ± 0.7
Net-PI-1.00eq	398 ± 31	0.3 ± 0.3
Net-PB-0.30eq	571 ± 21	4.4 ± 1.1
Net-PB-0.50eq	403 ± 7	1.2 ± 0.8
Net-PB-0.75eq	297 ± 10	1.0 ± 0.5
Net-PB-1.00eq	275 ± 30	1.1 ± 0.4

Table S3: Mechanical properties of the networks characterized by tensile analyses and DMA for the first and second cycle of molding as a function of $R_{M/F}$.

Samples	Cycle	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Elastic modulus (20°C, MPa)	Elastic modulus (70°C, MPa)	Elastic modulus (90°C, MPa)
Net-PI-0.30eq	First	0.9 ± 0.0	0.8 ± 0.0	158 ± 17	1.1	0.9	0.6
	Second	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.2	186 ± 18	1.4	1.1	0.7
Net-PI-0.50eq	First	4.1 ± 0.3	3.3 ± 0.3	152 ± 17	8.0	3.4	2.0
	Second	4.9 ± 0.1	2.2 ± 0.3	140 ± 12	8.8	3.3	2.0
Net-PI-0.75eq	First	26.7 ± 2.4	8.0 ± 0.9	124 ± 17	32.9	5.7	3.0
	Second	22.4 ± 2.6	7.2 ± 0.4	116 ± 13	28.1	5.5	2.9
Net-PI-1.00eq	First	61.1 ± 6.9	11.3 ± 2.8	118 ± 11	69.3	5.2	2.9
	Second	56.9 ± 9.2	9.5 ± 0.9	102 ± 15	76.6	6.3	3.1
Net-PB-0.30eq	First	3.2 ± 0.3	1.6 ± 0.1	83 ± 4	3.6	3.2	2.6
	Second	2.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	112 ± 5	3.3	2.9	2.4
Net-PB-0.50eq	First	7.3 ± 0.3	3.9 ± 0.7	92 ± 20	9.7	5.6	4.6
	Second	6.8 ± 0.6	3.7 ± 0.3	95 ± 16	7.3	4.6	3.9
Net-PB-0.75eq	First	46.0 ± 5.8	11.6 ± 0.8	115 ± 15	87.3	11.9	7.5
	Second	41.5 ± 2.9	10.3 ± 0.6	95 ± 15	62.7	11.1	7.3
Net-PB-1.00eq	First	235.2 ± 6.3	16.7 ± 1.1	101 ± 20	320	123	7.1
	Second	249.0 ± 15.0	19.8 ± 1.5	105 ± 18	258	129	7.4

Table S4: Mechanical properties of the networks characterized by tensile analyses and DMA T_g and enthalpy value of the PI and PB network as a function of $R_{M/F}$ obtain by DSC

Samples	T_g (°C)	Enthalpy (10 → 70 °C) (J/g)	Enthalpy (75 → 160 °C) (J/g)
Net-PI-0.30eq	-47.3	0.4	9.1
Net-PI-0.50eq	-46.9	1.6	13.7
Net-PI-0.75eq	-46.0	1.7	18.7
Net-PI-1.00eq	-45.4	1.8	23.8
Net-PB- 0.30eq	-81.8	0.4	13.3
Net-PB- 0.50eq	-83.3	0.8	17.9
Net-PB- 0.75eq	-83.5	1.6	34.7
Net-PB- 1.00eq	-81.6	2.2	42.2

Table S5: Mechanical properties of Net-PI-0.50eq characterized by tensile analyses and DMA over 5 recycling processes.

Cycle	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	T_g (°C)	Elastic modulus (20°C, MPa)	Elastic modulus (70°C, MPa)	Elastic modulus (90°C, MPa)
1	4.1 ± 0.3	3.3 ± 0.3	152 ± 17	-29	6.8	3.4	1.7
2	4.7 ± 0.1	3.2 ± 0.3	145 ± 12	-30	7.6	3.6	1.6
3	4.0 ± 0.3	3.3 ± 0.1	165 ± 19	-28	8.4	3.3	1.7
4	4.5 ± 0.3	3.1 ± 0.1	163 ± 6	-31	7.3	3.6	1.7
5	4.0 ± 0.4	3.6 ± 0.4	160 ± 10	-32	5.5	3.1	1.7

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

CHAPITRE IV. MODIFICATION CHIMIQUE DES BOUTS
DE CHAINES DU POLYISOPRENE OU DU
POLYBUTADIENE ET RETICULATION REVERSIBLE

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

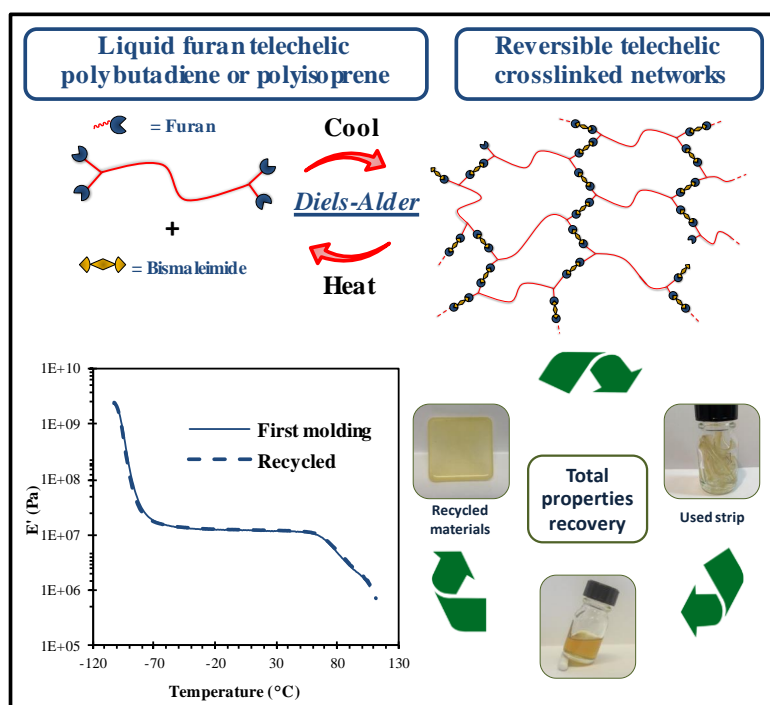
I. Introduction

Comme mentionné dans la partie bibliographique, les fonctions carbonyles en bouts de chaines peuvent être sélectivement et facilement modifiées afin d'obtenir des fonctions réactives telles que des groupements hydroxyle. En effet, il est possible de modifier les aldéhydes et les cétones par des réactions d'amination réductrice. Ainsi, 1 à 2 fonctions hydroxyle en bout de chaine peuvent être obtenues. Comme précédemment, nous avons choisi pour son efficacité de réversibilité de travailler avec la réaction de Diels-Alder entre un furane et un maléimide. C'est pourquoi des groupements furanes ont été gréffés sur les fonctions hydroxyles terminales. L'ajout de bis-maléimide conduit à la formation d'un élastomère thermoréversible réticulé par les bouts des chaines. Nous verrons dans un premier temps la synthèse de ces précurseurs à base de PI ou PB permettant d'obtenir ces élastomères. Dans un second temps, la modification des propriétés de ces élastomères sera étudiée. L'effet de la longueur des chaines, du taux de réticulation et enfin la capacité au recyclage sera étudié. Ces résultats sont présentés sous forme d'articles scientifiques dans les deux prochaines sections de ce manuscrit.

La dernière partie de ce chapitre s'intéresse à la réticulation réversible des chaines de PB par liaisons hydrogène, de nouveau via les bouts de chaine. Le groupement ureidopyrimidinone (UPy) pour son efficacité à se dimériser et sa facilité de synthèse a été choisi comme groupement réticulant. Les résultats sont présentés sous forme d'un article scientifique.

II. Telechelic polybutadienes or polyisoprenes precursors for recyclable elastomeric networks

Abstract: (Bis)furan-telechelic low molar mass polybutadienes and polyisoprenes are synthesized by controlled degradation of high molar mass polymers and chain-end modifications yielding di-, tri- or tetrafunctional polymers. Addition of a bismaleimide to the liquid modified polymer leads to the formation of a thermo-reversible elastomeric network based on the Diels-Alder chemistry for the tri- or tetrafunctional polymers, whereas only chain extension occurs for the bifunctional one. Dynamic mechanical analyses or tensile tests are performed on the networks and reveal a similar behavior for polyisoprene and polybutadiene with nevertheless pretty different Young modulus or strain at break. The *retro* Diels-Alder reaction occurs upon heating allowing the remolding of the used elastomer. The remolded network exhibits the same mechanical properties as the initial network, showing an efficient material recyclability.



II.1. Introduction

Natural and synthetic rubbers are materials widely used industrially for various domains like sport equipment, building materials or tires.^[1-4] In most of these applications, rubbers must be crosslinked to reach their optimal properties and to maintain them with time. However, the networks are generally obtained after sulfur vulcanization which induces irreversible crosslinking of the material excluding any recyclability and thus producing a huge quantity of waste each years.^[5,6]

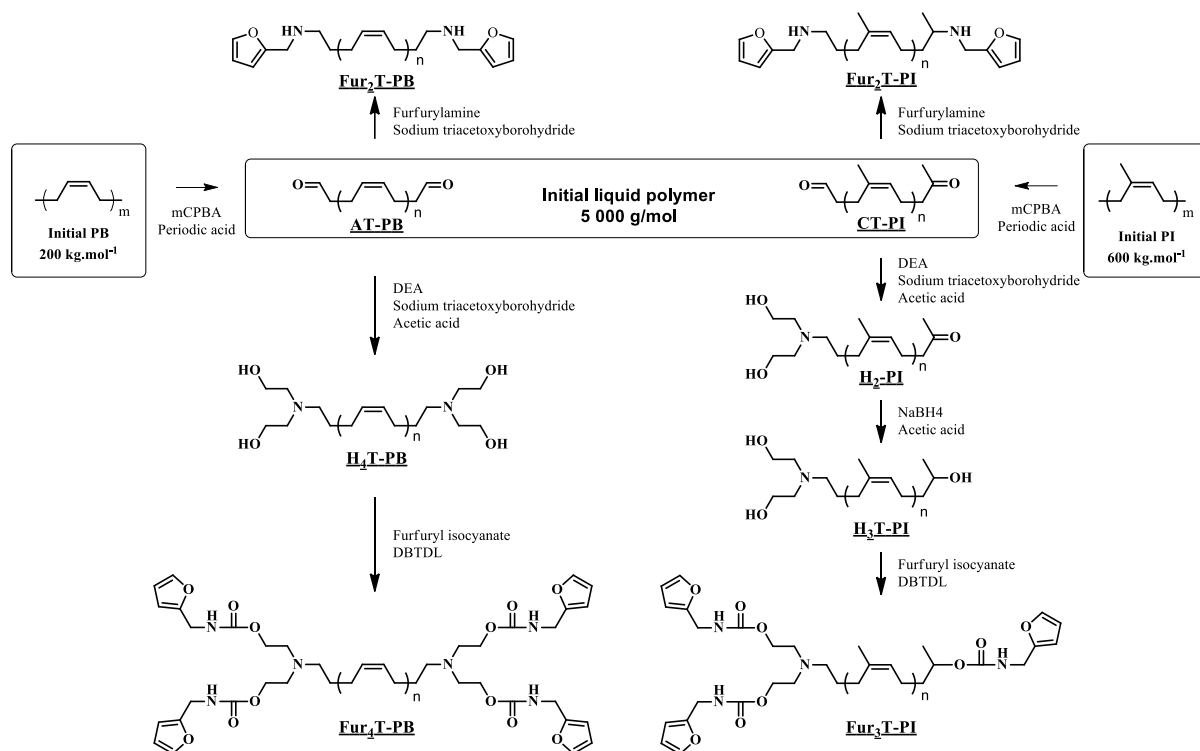
For years now, great efforts were put on the synthesis of reversible crosslinked rubbers (through hydrogen bonding, ionic interactions or reversible covalent bonds) in order to produce more sustainable materials or at least more recyclable ones.^[3,7-15] Diels-Alder (DA) reaction and more particularly the furan/maleimide coupling, has been the most studied route for a wide range of polymer like polyurethane, epoxy resins, polymethacrylate or more recently polybutadiene (PB) as it gave really promising results due to its thermo-reversibility.^[16-24] In most cases, furanic groups were grafted all along the polymeric backbone and networks could be obtained after reaction with bismaleimide molecules. In the case of rubbers, furanic groups were grafted onto high molar mass polybutadiene, containing a high proportion of pendant vinylic groups, through thiol-ene reaction^[1,2,18] forming a thermo-sensitive dynamic network by the addition of bismaleimide. Nevertheless, with thiol-ene chemistry, side reactions like cyclization or uncontrolled irreversible cross-linking can occur, causing detrimental changes on the properties.^[25-30] Moreover, the use of high molar mass PB could be highly restrictive regarding the solubilization time and molding process of the material that can be hampered by high viscosity.

II.2. Experimental section

Material

Cis-1,4-polybutadiene (98% cis-1,4, $M_n = 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.8$) and cis-1,4-polyisoprene (98% cis-1,4, $M_n = 635 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.1$) were purchased from Scientific Polymer Products, Inc. 3-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 70-75%, Acros), periodic acid (H_5IO_6 , $\geq 99\%$, Aldrich), acetic acid (99%, Aldrich), sodium triacetoxyborohydride ($\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, 97%, Aldrich), diethanolamine (DEA, 99%, Alfa Aesar), furfuryl isocyanate (Furan-NCO, 97 %, Aldrich), 1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide (Bismaleimide, 95%, Alfa Aesar), celite 545 (VWR), dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, TCI) were used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and dichloromethane (DCM) were dried on alumina column. Chloroform (CHCl_3), methanol and diethyl ether (reagent grade, Aldrich) were used as received.

Polymers synthesis and characterization



Scheme 6: Telechelic chemical modification of low molecular mass 1,4-cis PB (left) and 1,4-cis PI (right) in order to graft furan group on the chain-end

AT-PB synthesis: High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (3.23 g, 59,8 mmol of butadiene unit) solubilized in 80 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (1.25 mmol in 10 mL of THF). After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 1.31 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added dropwise and stirred during 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of Na₂S₂O₃, NaHCO₃ and distilled water. Finally, the organic layer was dried (MgSO₄), filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain **AT-PB**. M_n NMR = 5 350 g.mol⁻¹, DP_{NMR} = 97, M_n (SEC) = 5 750 g.mol⁻¹, Đ = 1.5, Yield: 90 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 2x1H, -CH₂-CHO), 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 2.49 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.38 (t, 4H, -CH₂-CH₂-CHO), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

H₄T-PB synthesis: **AT-PB** (1.71 g, 0.65 mmol of aldehyde) dissolved in 8.5 mL of dry THF and 3 eq of DEA (206 mg, 1.96 mmol) were mixed and stirred at 40°C during 2h under inert atmosphere. 3 eq of NaBH(OAc)₃ (415 mg, 1.96 mmol) and 1.2 eq (45 μL, 0.78 mmol) of acetic acid were added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain a colorless liquid **H₄T-PB**. Yield = 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.72 (t, 8.0H, -CH₂-CH₂-OH), 2.81 (t, 8.0H, -CH₂-CH₂-OH), 2.70 (t, 4H, -CH₂-N(-CH₂-CH₂-OH)₂), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

Fur₄T-PB synthesis: **H₄T-PB** (1.37 g, 1.09 mmol of hydroxyl) was dissolved in 6.5 mL of dry DCM. 1.5 eq of furan-NCO (176 μL, 1.64 mmol) and 5% mol of DBTDL (32 μL, 55 μmol) were added to the solution and stirred at 40°C during 6h under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dry in vacuum to obtain a brown liquid **Fur₄T-PB**. Yield = 91%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 7.34 (m, 4H, -CH=CH-O- furan), 6.29 (m, 4H, -CH=CH-O- furan), 6.21 (m, 4H, -C=CH-CH=CH-O- furan), 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4.32 (d, 8H, furan-CH₂-NH-), 4.14 (s, 8.0H, -N-CH₂-CH₂-O-), 2.76 (s, 8.0H, -N-CH₂-CH₂-O-), 2.54 (s, 4.0H, -CH₂-N(-CH₂)₂-), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

Fur₂T-PB synthesis: AT-PB ($DP_{NMR} = 88$, $M_n_{NMR} = 4\ 850\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n_{SEC} = 6\ 200\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1.6$, 1.00 g, 0.46 mmol of aldehyde groups) was dissolved in 8 mL of dry THF and 3 eq of furfuryl amine (107 μl , 1.39 mmol) were mixed and stirred at 40°C during 2h under inert atmosphere. 3 eq of $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (243 mg, 1.39 mmol) and 1.2 eq of acetic acid (26 μl , 0.56 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain **Fur₂T-PB**. Yield = 89%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 7.35 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.31 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.16 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 5.38 (m, 176H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.77 (s, 4H, $\text{NH}-\text{CH}_2$ -Furan), 2.62-(t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2$ -furan), 2.08 (s, 388H, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

CT-PI synthesis: Carbonyl Telechelic PI. High molar mass *cis*-1,4-polyisoprene (5.42 g, 79.7 mmol of isoprene unit) dissolved in 190 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition at 0°C of a mCPBA solution (1.63 mmol in 10 mL of THF). After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 1.71 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added dropwise and stirred during 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to removed insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 and distilled water. Finally, the organic layer was dried with MgSO_4 , filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain **CT-PI**. M_n (NMR) = 5 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, M_n (SEC) = 5 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1.3$. Yield = 93 %. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.12 (s, 80H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.44 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.34 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.27 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.12 (s, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.04 (s, 320H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68(s, 240H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

H₂-PI synthesis: CT-PI (3.50 g, 0.74 mmol of aldehyde) dissolved in 14 mL of dry THF and 3 eq of DEA (234 mg, 2.21 mmol) were mixed and stirred at 40°C during 2h under inert atmosphere. 3 eq of $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (475 mg, 2.21 mmol) and 1.2 eq of acetic acid (51 μL , 0.88 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain **H₂-PI**. Yield = 87%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 5.12 (s, 80H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.68 (t, 4.0H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2.75 (t, 4.0H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2.62 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$), 2.44 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$),

2.26 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.12 (s, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_3)$), 2.04 (s, 320H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 240H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$).

H₃T-PI synthesis: **H₂-PI** (1.23 g, 0.26 mmol carbonyle) was dissolved in 15 mL of dry THF. 5 eq NaBH₄ (compared to the hydroxyl content, 50 mg, 1.29 mmol) were added to the solution and stirred at 60°C during 10h under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried in vacuum to obtain **H₃T-PI**. Yield = 92%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.13 (s, 80H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.80 (m, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}(\text{CH}_3)$), 3.62 (t, 4.0H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2.67 (t, 4.0H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), 2.52 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$), 2.04 (s, 320H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 240H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.19 (d, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}(\text{CH}_3)$).

Fur₃T-PI synthesis: **H₃T-PI** (0.95 g, 0.59 mmol of hydroxyl) was dissolved in 10 mL of dry THF. 1.2 eq of furan-isocyanate (79 μL, 0.71 mmol) and 5% mol of DBTDL (18 μL, 29.5 μmol) were added to the solution and stirred at 60°C during 10h under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried in vacuum to obtain **Fur₃T-PI**. Yield = 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 7.34 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.30 (m, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.21 (m, 4H, $-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 5.12 (s, 80H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 4.82 (m, 1H, , 3.62, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHOH}(\text{CH}_3)$), 4.32 (d, 6H, furan- $\text{CH}_2-\text{NH}-$), 4.16 (s, 4.0H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2.77 (s, 4.0H, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2.51 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{urethane})_2$), 2.04 (s, 320H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 240H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.22 (d, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH-urethane}-(\text{CH}_3)$).

Fur₂T-PI synthesis: **CT-PI** (1.17 g, 0.49 mmol of carbonyle) dissolved in 8 mL of dry THF and 3 eq of furfuryl amine (138 μL, 1.47 mmol) were mixed and stirred at 40°C during 2h under inert atmosphere. 3 eq of NaBH(OAc)₃ (312 mg, 1.47 mmol) and 1.2 eq of acetic acid (35 μL, 0.59 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain **Fur₂T-PI**. Yield = 92%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 7.35 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.31 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 6.19 (m, 2H, $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ - furan), 5.11 (s, 80H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 3.80 (t, 4H, Furan- $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.69 (d, 1H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}(\text{CH}_3)-$), 2.61 (t, 2H, Furan- $\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2.04

(s, 320H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.68 (s, 240H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 1.10 (d, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}(\text{CH}_3)-$).

Preparation of the network films: Network of PB is obtained with 1 g of Fur₄T-PB (1g, DP=97, 764 μmol of furan) dissolved in 1 mL of CHCl_3 and mixed with 1 eq of maleimide (0.5 eq of bis-maleimide, 144 mg, 382 μmol) dissolved in 0.5 mL of CHCl_3 . The mixture is heated at 60°C for 10 min in a closed glassware and deposited in a Teflon mold. It is then waited 24h for solvent evaporation and completely dryness was obtained under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Swelling tests: Dried samples (Initial mass, m_i , approximately 40 mg) were placed into chloroform at room temperature for 24h. Chloroform was changed and samples were placed again for 48h at room temperature. Swollen sample are weighted (Swollen mass, m_s) and dried under vacuum until constant mass (Dry mass, m_d). Each sample was analyzed in triplicates. Swelling degree and the soluble fraction were determined by Eqs. 1 and 2 respectively.

$$\text{Swelling degree} = (m_s - m_d) / m_d \times 100 (\%) \quad (\text{equation. 1})$$

$$\text{Soluble fraction} = (m_i - m_d) / m_d \times 100 (\%) \quad (\text{equation. 2})$$

Films remolding: All the strips used for DMA and tensile tests analyses were put into a hermetic closed glassware (1 g in 1.5 mL of CHCl_3) and heated at 120°C for 10 minutes. After 5 minutes at room temperature, the liquid solution is deposited in a Teflon mold before waiting for 24h for solvent evaporation. It was completely dried under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Characterization: Liquid-state ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively in appropriate deuterated solvents.

Polymer molar masses were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent (THF with 250 ppm of Butylated hydroxytoluene as inhibitor, Aldrich) at 40°C. The SEC line is equipped with a Waters pump, a Waters RI detector and a Wyatt Light Scattering detector. The separation is achieved on three Tosoh TSK gel columns (300 \times 7.8 mm) G5000 HXL, G6000 HXL and a Multipore HXL with an exclusion limits from 500 to 40 000 000 Da, at flow rate of 1 mL/min. The injected volume is 100 μL .

Columns' temperature was held at 40 °C. Molar masses were evaluated with polyisoprene standards calibration. Data were processed with Astra software from Wyatt.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements of rubber samples (≈ 10 mg) were performed using a DSC Q100 LN₂ apparatus from TA Instruments with a heating and cooling ramp of 10 °C.min⁻¹. The samples were first heated from 25 °C to 80 °C and held at 80 °C for 10 min in order to remove the residual solvent, then cooled to -150 °C and finally heated to 200 °C. The analyses were carried out in a helium atmosphere with aluminum pans.

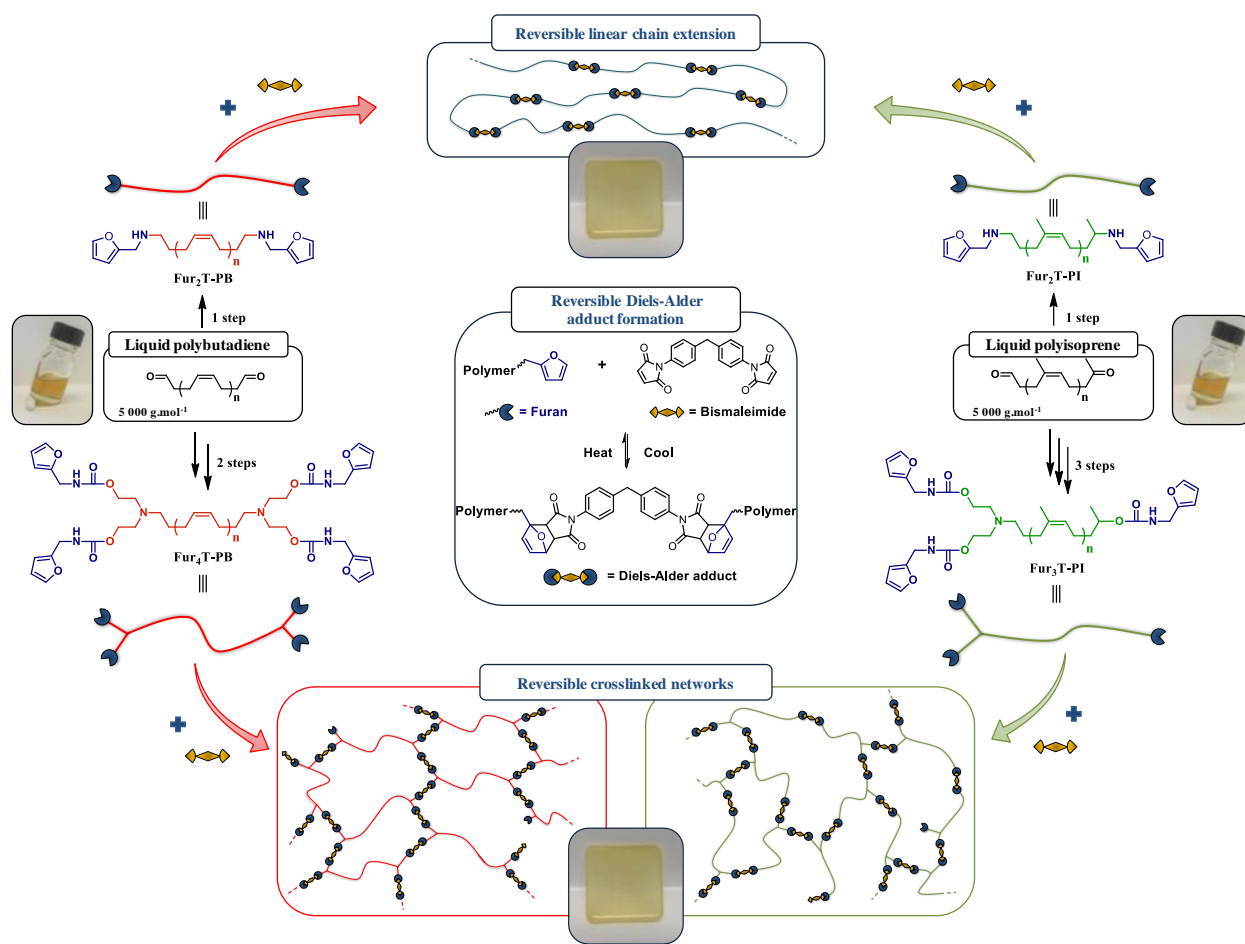
Tensile tests were performed on a MTS Qtest 25 Elite controller (France). The initial grip separation was set at 20 mm and the crosshead speed at 50 mm/min. The results were obtained from at least 4 replicates for each sample.

A TA Instrument RSA3 was used to study dynamic mechanical properties of rubber samples. They were analyzed under air atmosphere from -105 °C to 200 °C at a heating rate of 4 °C.min⁻¹. The measurements were performed in tensile mode at a frequency of 1 Hz, an initial static force of 0.1 N, and strain sweep of 0.3 %.

II.3. Results and discussion

In the present study, it is proposed to start from a liquid low molar mass furan telechelic polybutadiene or polyisoprene (PI) having mainly a 1,4-cis configuration (more than 98%), to produce elastomeric networks with an excellent recyclability and processability based on the DA chemistry. As shown in **Scheme 7** and **Scheme S1** (p145), di- or tri-functional PI and di- or tetra-functional PB furan telechelic compounds have been synthesized. Upon addition of equimolar amount of maleimide groups vs furan moieties, a thermo-reversible network has been obtained with trifunctional PI and tetrafunctional PB. This network has been easily remolded by heating with a small amount of solvent to form a new elastomeric network.

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaines du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible



Scheme 7: Schematic synthesis of reversible elastomeric networks and extended polymers starting from liquid polyisoprene or polybutadiene.

For the synthesis of a furan-functionalized telechelic PB (Fur₄T-PB **Scheme S1**, (p145)), a commercial high molar mass PB (98% 1,4-*cis*, $M_n = 150 \text{ kg.mol}^{-1}$) has been first end-functionalized through a controlled degradation procedure after epoxidation with meta-chloroperoxybenzoic acid (mCPBA) followed by the oxidative scission of the oxirane with periodic acid to yield aldehyde telechelic polybutadiene with a molar mass of $5\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ (AT-PB).^[31,32] The signal of the aldehyde proton observed at 9.77 ppm on ¹H NMR spectrum (**Figure 58**) and the absence of the signal at 2.69 ppm corresponding to oxirane ring confirm the controlled degradation. Tetra-hydroxyl-functionalized telechelic PB (H₄T-PB, **Scheme S1**, (p145)) has then been prepared by reductive amination of aldehyde groups with an excess of

diethanolamine (DEA) in the presence of $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$. ^1H NMR analysis confirms full conversion with the complete disappearance of the aldehyde signal and the appearance of a signal corresponding to the N-CH_2 - at 2.7 ppm (**Figure 58**). The tetra-hydroxyl functionality has been confirmed thanks to the signals at 2.80 and 3.72 ppm of the linked DEA. Finally, $\text{H}_4\text{T-PB}$ has been reacted with furan-NCO to yield the desired $\text{Fur}_4\text{T-PB}$. On the ^1H NMR spectrum (**Figure 58**), the signal corresponding to HO-CH_2 - shifts from 3.72 ppm to 4.12 ppm due to the formation of the urethane function and a new signal appears at 4.31 ppm corresponding to the furan signal $-\text{CH}_2\text{-NHCO}$ confirming a complete conversion and the functionality of 4. Size exclusion chromatography (SEC) analysis showed that no side reactions occurred during the chain-end modification steps as all the traces are perfectly superimposed (**Figure S1**, 161).

The elastomeric network has been obtained by mixing liquid $\text{Fur}_4\text{T-PB}$ with a stoichiometric amount of bismaleimide in solution in a small amount of chloroform in Teflon molds. After evaporation of the solvent and further vacuum drying, strips have been prepared from transparent film for the different mechanical and thermo-mechanical analyses.

The synthesis of the PI network follows a similar protocol, reductive amination was performed on the carbonyl telechelic polyisoprene (CT-PI) with the DEA. The difference of reactivity between aldehyde and ketone moieties towards secondary amines leads only to the reaction of the aldehyde chain-end to give the PI with two hydroxyl functions at the same chain-end (H_2 -PI, **Scheme S1** p146). The ketone chain-end was then reduced with NaBH_4 in order to obtain a telechelic PI with 3 hydroxyl functions (H_3 -PI, **Scheme S1**, p146). The total disappearance of the triplet at 2.26 and 2.44 ppm corresponding to the ketone function associated to the appearance of the triplet at 3.80 ppm of the alcohol function in ^1H NMR confirms the total conversion of the ketone function. Finally, furan-NCO was reacted with H_3 -PI to yield the desired product $\text{Fur}_3\text{T-PI}$. ^1H NMR analyses of all the intermediates are available on **Figure**

S5. SEC traces of CT-PI and Fur₃T-PI are perfectly superimposed (**Figure S1**, p161), confirming the absence of coupling reactions during the synthesis.

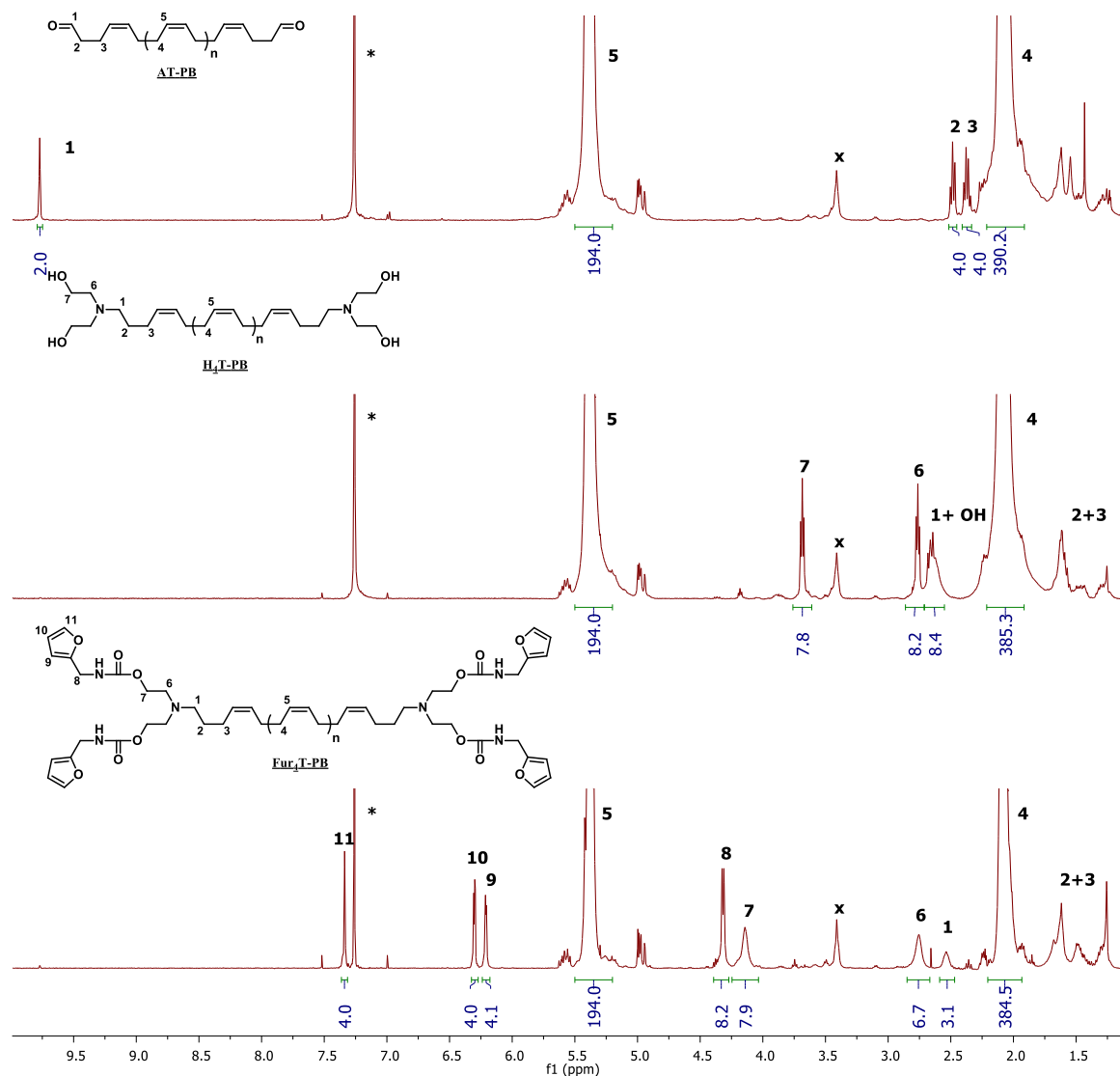


Figure 58: ¹H NMR spectrum (*CDCl₃) of AT-PB, H₄T-PB and Fur₄T-PB. x: signal present in the initial polymer.

The Fur₂T-PB and PI were readily obtained by reacting the furfurylamine, a primary amine with the ketone and aldehyde chain-ends of the polymers. The complete conversion of the carbonyl functions into amines was verified by ¹H NMR (**Figure S3 and S4**, p162,163)

Swelling tests have been performed in chloroform to confirm the formation of the networks (**Table S1**, p161). The swelling degree of the PB network is around 470 % with a soluble fraction of only 3 %. This low value of the soluble fraction is consistent with a well-defined network containing a few amount of un-crosslinked chains. The swelling degree of the PI networks is close to 1120 % and the soluble fraction is around 9 %. These higher values can be attributed to the lowest cross-linking density of the PI networks as PI are trifunctional whereas PB are tetrafunctional. For comparison, difunctional polymers (**Scheme 7**) have been synthesized and allowed only chain extension as these materials are completely dissolved in chloroform after 48 hours.

The potential recyclability of the elastomeric networks has been tested by putting strips in a closed pressure resistant glassware at 120 °C in a small amount of chloroform. A complete dissolution of the polymer has been observed after 5 minutes yielding a homogenous viscous liquid solution, thus confirming the efficiency of the *retro*Diels-Alder reaction (*rDA*) under thermal treatment (**Figure 59a**). Remolding can then be performed by the same method as previously described.

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

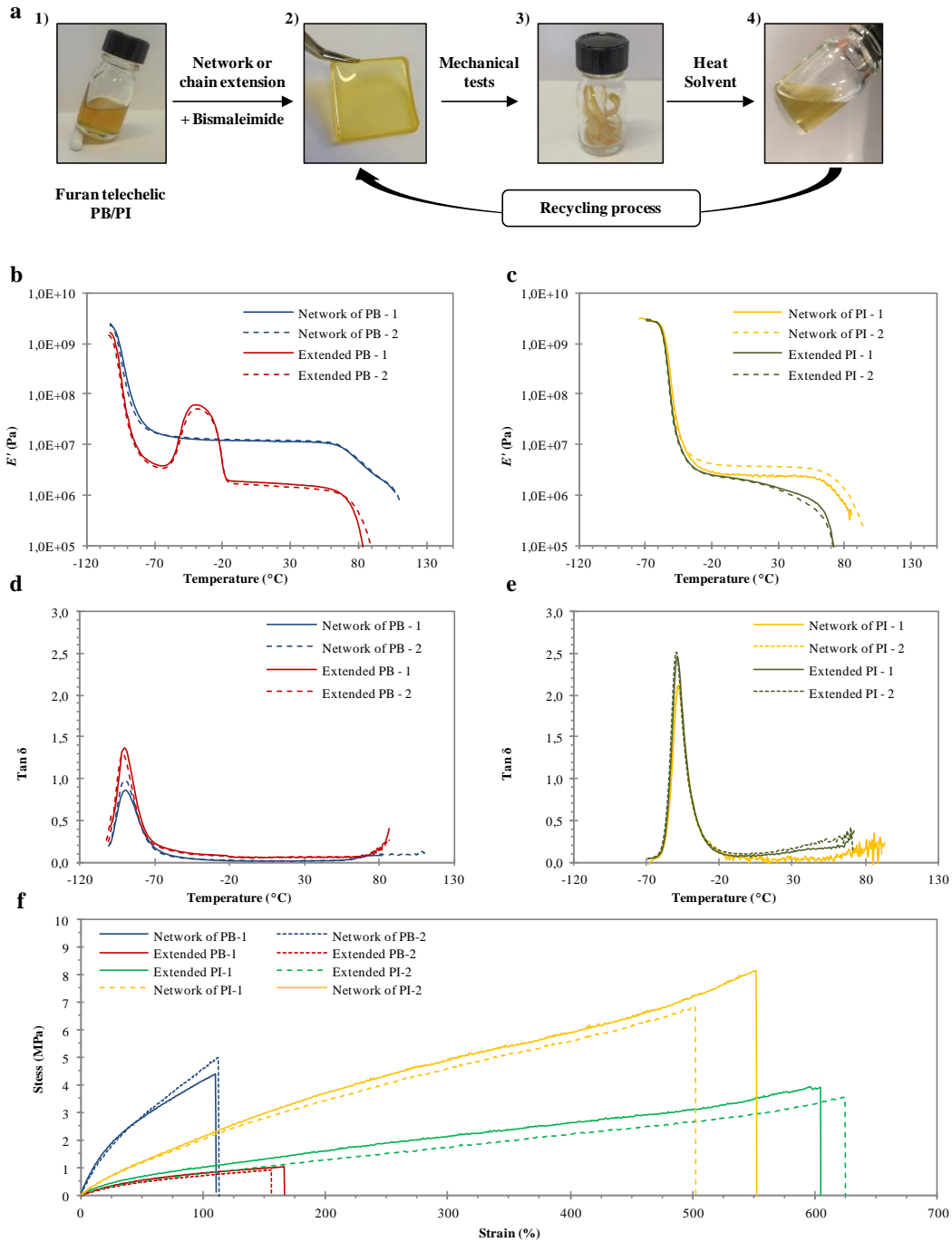


Figure 59: a. 1) Liquid PB and PI with furan end groups, 2) Rubber formation by addition of bismaleimide, 3) Recovery of the used strips coming from the DMA and tensile tests, 4) Recycling of the rubber by *retroDA* occurring and remolding for new mechanical tests. b. Elastic modulus of the PB rubbers obtained in DMA analysis. c. Elastic modulus of the PI rubbers obtained in DMA analysis d. $\tan \delta$ of the PB rubbers obtained in DMA analysis. e. $\tan \delta$ of the PI rubbers obtained in DMA analysis. f. Strain vs Stress curves obtained in tensile test analyses. Full line for the first molding and dotted line for the second one.

The thermo-mechanical properties of the elastomeric networks have been first investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) in a tension mode at a frequency of 1 Hz and a heating rate of 4 °C min⁻¹ (**Figure 59b and c**). The PB-network shows a typical behavior of an elastomer with a glass transition temperature (T_g) at -93 °C and a steady rubbery plateau of 11.4 MPa from -70°C to +70 °C. Associated with the *rDA* reaction, a drastic drop of the storage modulus (E') after +80 °C could be observed until a complete flow of the material due to *rDA* reaction. This low value compared to the one given in the literature by DSC analysis (110 ± 20 °C) can be explained by the additional force induced by the tensile mode analysis of the DMA test. [2,16,18,33] Tan δ traces of the PB network confirm the previous observations (**Figure 2d**): a T_g at - 93 °C is observed before a stable plateau until + 70 °C. Over this temperature, an increase of the Tan δ associated to the *rDA* reaction appears.

The *rDA* reaction could also be detected by differential scanning calorimetry (DSC) (**Figure S2**, p162) where two endothermic transitions appeared at 110 and 140 °C corresponding to the dissociation of the two diastereoisomers adducts form (*endo* and *exo* respectively). [16,17]

For the material obtained after chain extension of the difunctional PB, an elastomeric behavior can also be observed whereas the starting difunctional PB (Fur₂T-PB) is a viscous liquid. DMA analysis revealed a similar T_g at -93 °C, with a constant rubbery plateau between - 70 °C and + 70 °C and a flowing of the material at 80 °C like for the network of PB (**Figure 59b**). However, the rubbery plateau suddenly increases at -55 °C to return to the normal value of its modulus at -20 °C. This modulus variation is associated to the crystallization followed by the fusion of the chains. Indeed, DSC analyses of the different intermediates synthesized in this study (**Figure S2**, p162) show that the PB without chain-end modifications can crystallize at - 55 °C and melt at -20 °C. But chain end modifications gradually decrease the phenomenon until the complete disappearance of the crystallization for the network of PB. This can be attributed to the steric hindrance of the chain end: higher are the modifications and lower are the chain

able to crystallize. On another hand, the steric hindrance of linear PB is very low and allows the chain to crystallize as observed in DMA and DSC. Besides, value of the elastic plateau (E') for the extended PB is a decade lower than the crosslinked one (1.1 MPa vs 11.4 MPa). The properties of the extended PB are probably driven only by the entanglement of the very high molar mass chains whereas for the network, the reversible chemical bonds increased the value of the elastic modulus. This is further confirmed by tensile test analysis (**Figure 59f**). The PB network showed a classical elastomeric behavior with a Young's modulus of 9.6 MPa, a stress at break of 4.7 MPa and an elongation at break of 130% (**Table 6**). For the extended PB, the Young's modulus and the stress at break are 6 and 5 times lower than for the crosslinked one with a strain at break 30 % higher.

Table 6: Mechanical properties of the different elastomers after first and second molding cycle.

	Cycle	Young modulus (MPa) ^(a)	Stress at break (MPa) ^(a)	Strain at break (%) ^(a)	Elastic modulus at 25°C (MPa) ^(b)
Extended PB	<i>First</i>	1.40 ± 0.09	1.1 ± 0.1	185 ± 26	1.1
	<i>Second</i>	1.31 ± 0.05	1.1 ± 0.1	176 ± 30	1.9
Crosslinked PB	<i>First</i>	9.64 ± 0.67	4.8 ± 0.7	130 ± 19	11.4
	<i>Second</i>	9.58 ± 1.40	4.6 ± 0.4	126 ± 18	12.2
Extended PI	<i>First</i>	1.41 ± 0.11	4.1 ± 0.8	600 ± 86	1.5
	<i>Second</i>	1.31 ± 0.13	4.0 ± 0.7	640 ± 40	1.4
Crosslinked PI	<i>First</i>	2.89 ± 0.17	7.4 ± 0.4	542 ± 26	3.9
	<i>Second</i>	3.08 ± 0.06	5.1 ± 0.8	510 ± 89	3.6

(a) Values obtained by tensile test analysis. (b) Values obtained by DMA.

A similar study has been performed on the PI networks and DMA analyses show similar results to those observed for PB (**Figure 59c** and **e**): a T_g around -63 °C, a stable elastic plateau at 3.6 MPa and 1.4 MPa until 70 °C for the network and the extended PI respectively. Again, above

80 °C, the occurrence of the rDA reaction induces the rubber flow. The value of the elastic plateau is two times higher in the case of the crosslinked PI compared to the chain extended one (**Table 6**). This gain is lower than the one observed in the PB. This could be attributed to a lower cross-linking density of the PI rubber (trifunctional vs tetrafunctional). Tensile test analyses of the PI show higher values of the Young's modulus (3 vs 1.3 MPa), of the stress at break (6.2 vs 4 MPa) and a lower strain at break (525 vs 620 %) for the crosslinked rubber.

Even if PI and PB present similar chemical structure, their mechanical properties appear to be quite different in the stretching of the two networks (140 % for PB vs 600 % for PI) for precursors with similar molar masses. This behavior was already observed in the literature for sulfur cross-linked networks as vulcanized high molar mass 1,4-cis-PI and PB exhibited a strain at break around 500-600 % and 100-400 % respectively.^[34-36] These results show that even if small liquid chains (5 000 g.mol⁻¹) have been employed, rubber with similar mechanical properties as for the long chain (over 600 000 g.mol⁻¹) can be obtained. This emphasizes the great potential of the telechelic cross-linked rubbers.

Recyclability of the networks and extended rubbers has then been studied by reprocessing the used strips coming from thermal and mechanical analyses. Mechanical properties of the recycled rubbers have again been analyzed by DMA and tensile tests. Results are represented on **Figure 59b-e** (dotted lines) and in **Table 6**. For example, DMA traces of the first molding of the PB network (solid blue line) and the second molding (dotted blue line) are completely superimposed, with close elastic plateau values (11.4 vs 12.2 MPa for the first and second molding respectively). Regardless the cycle of molding, tensile analyses confirmed also the previous observations: values of the Young's modulus, strain and stress at break remain very close (**Table 6**). The full properties recovery of the recycled material obtained in all cases (network and extension, PI and PB), confirm the efficiency of the chosen route (rDA reaction,

starting from a liquid low molar mass furan telechelic polymer) to produce elastomeric networks with an excellent recyclability and processability.

II.4. Conclusion

In summary, starting from commercial high molar mass polymers, an efficient synthetic pathway has been developed to create furan telechelic liquid polyisoprene and polybutadiene, which upon addition of a bismaleimide crosslinker agent, yield to a crosslinked rubber. The starting network precursor (modified liquid polymer) has a huge impact on the final properties of the material. In all cases, these elastomers based on the telechelic DA reaction show excellent recyclability ability with properties recovery.

II.5. Supporting Information

Table S1: Swelling results for the elastomeric networks (Average of three swelling tests per sample).

	Swelling degree (%)	Soluble fraction (%)
Network of PB	471 ± 6	3.2 ± 0.3
Network of PI	1123 ± 13	9.4 ± 0.4

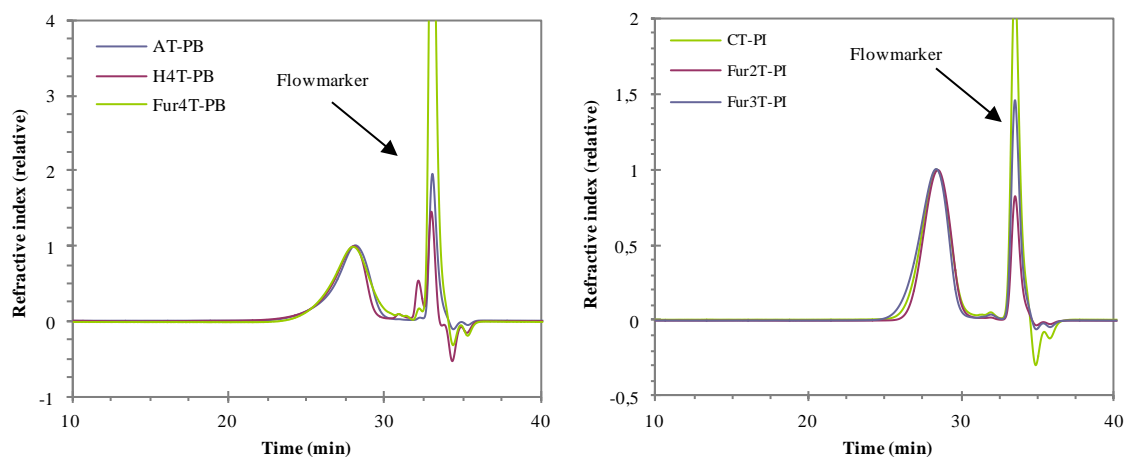


Figure S1: Superimposition of the SEC chromatograms of the PB and PI intermediates.

As observed, all the curves are superimposed showing that no coupling or uncontrolled cross-linking occurs during the synthesis.

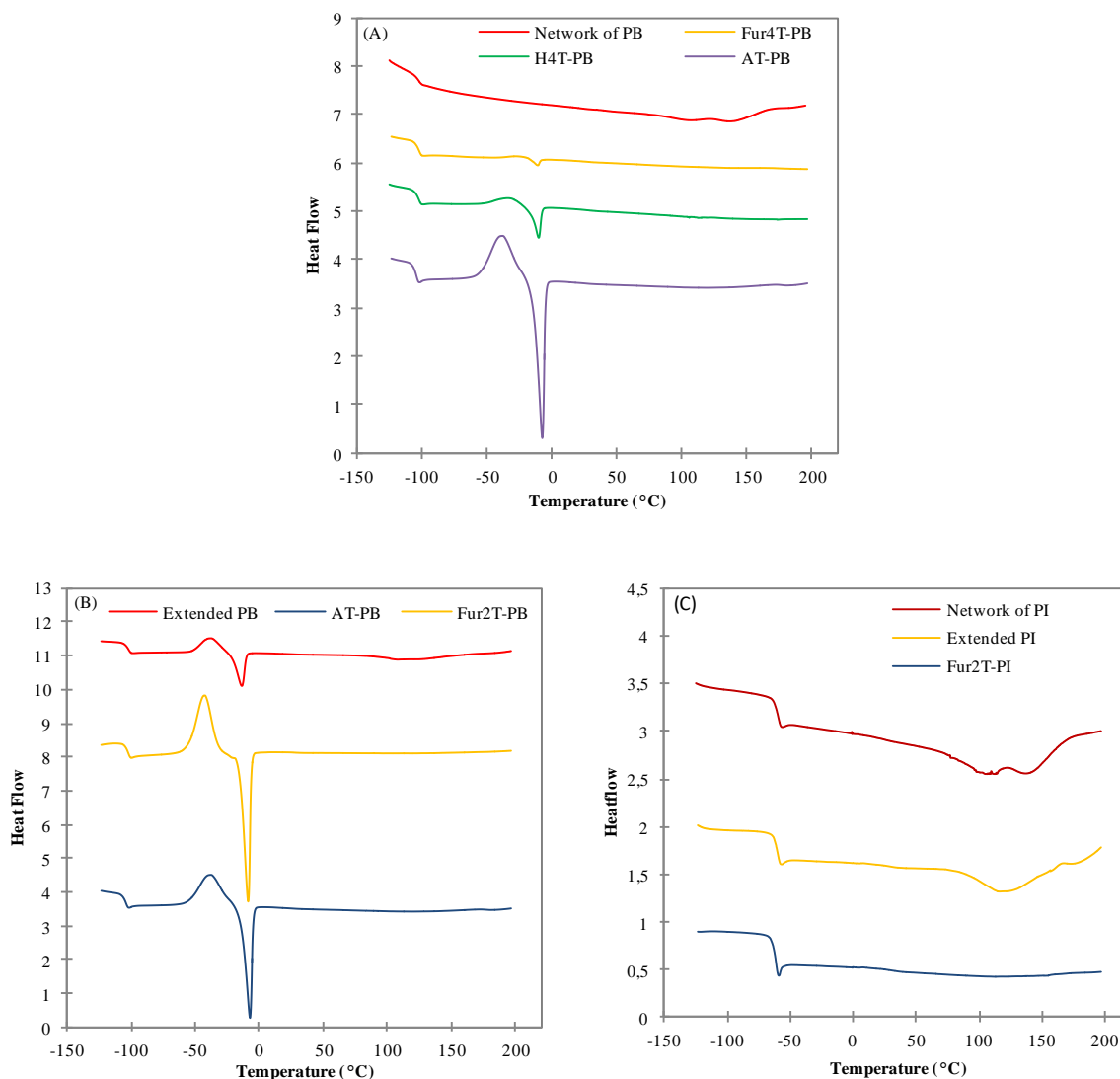


Figure S2: DSC thermograms of the PB network intermediates (A) and PB extended intermediates (B). DSC thermograms of the intermediates and the extended PB and PI (C).

For all samples, the T_g remains at $-93\text{ }^{\circ}\text{C}$. In the case of tetrafunctional intermediates, the crystallization decreases with the chain-end modifications until total disappearance for the network. On the contrary, the crystallization is maintained even in the final material for the difunctional polymers. rDA reaction can be observed on the Network of PB and PI with 2 endothermic peaks at 110 and $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ and one peak endothermic peak at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the extended polymers.

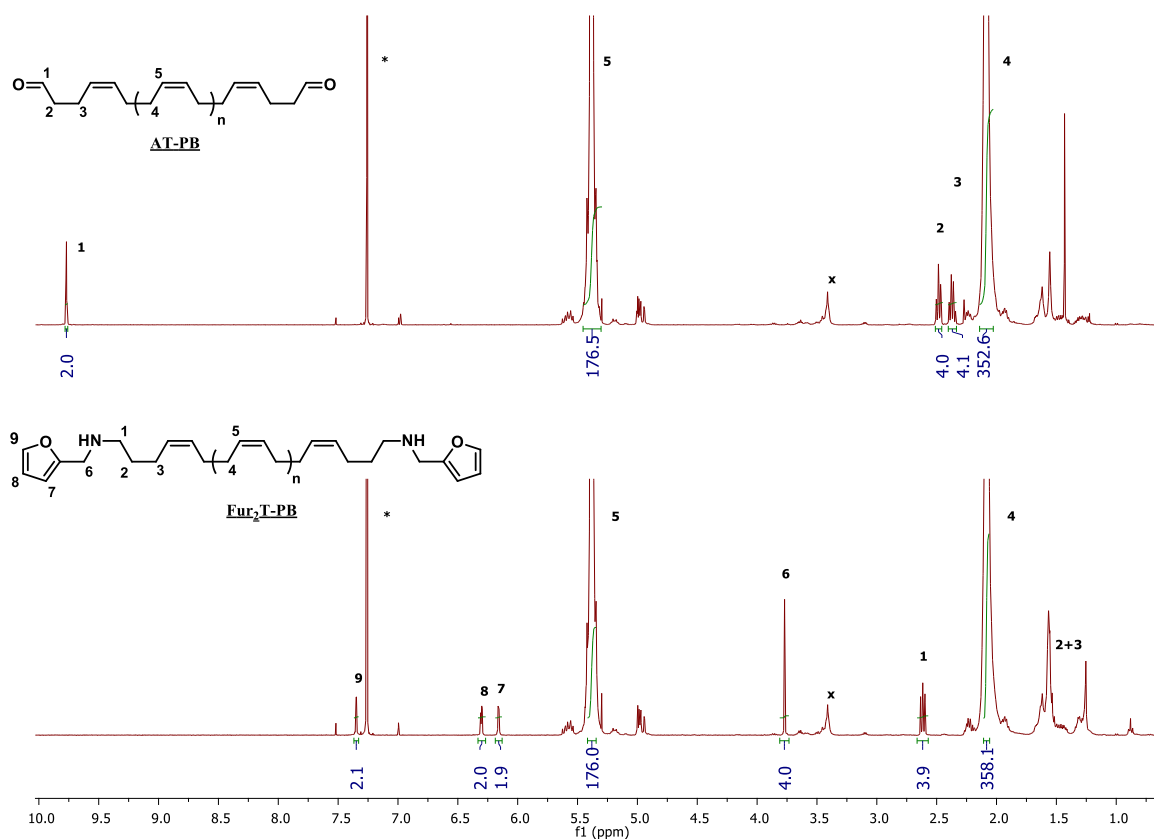


Figure S3: ^1H NMR spectrum ($^*\text{CDCl}_3$) of AT-PB, Fur₂T-PB. x: signal present in the initial polymer.

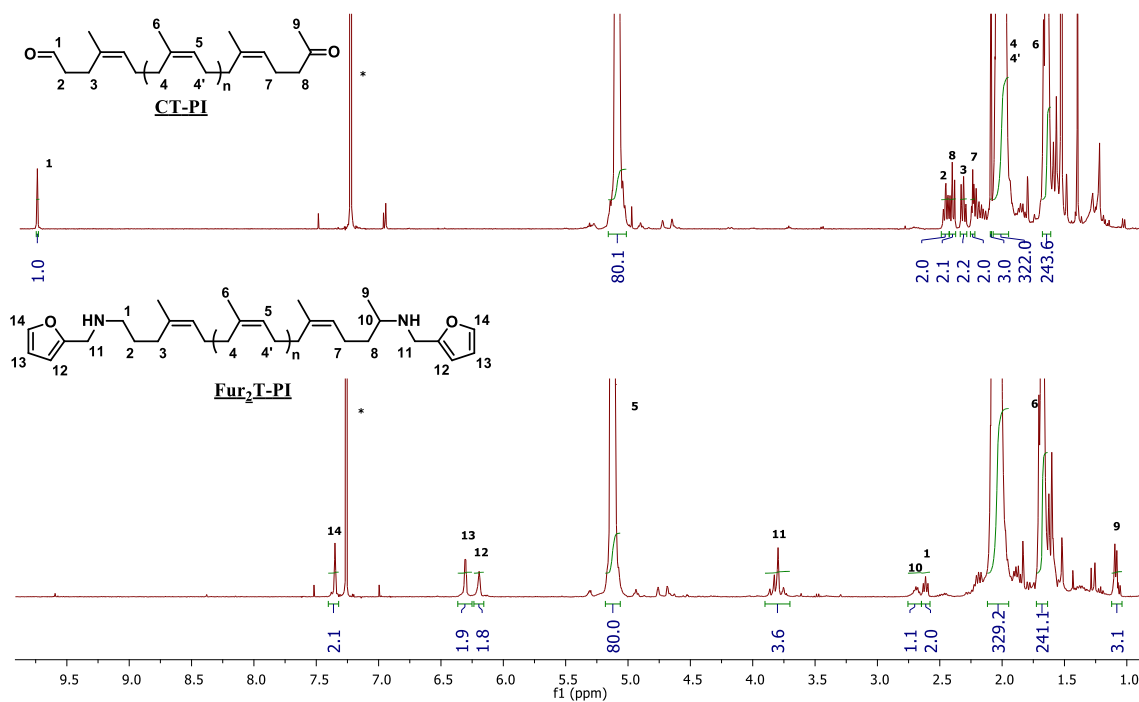


Figure S4: ^1H NMR spectrum ($^*\text{CDCl}_3$) of CT-PI, Fur₂T-PI.

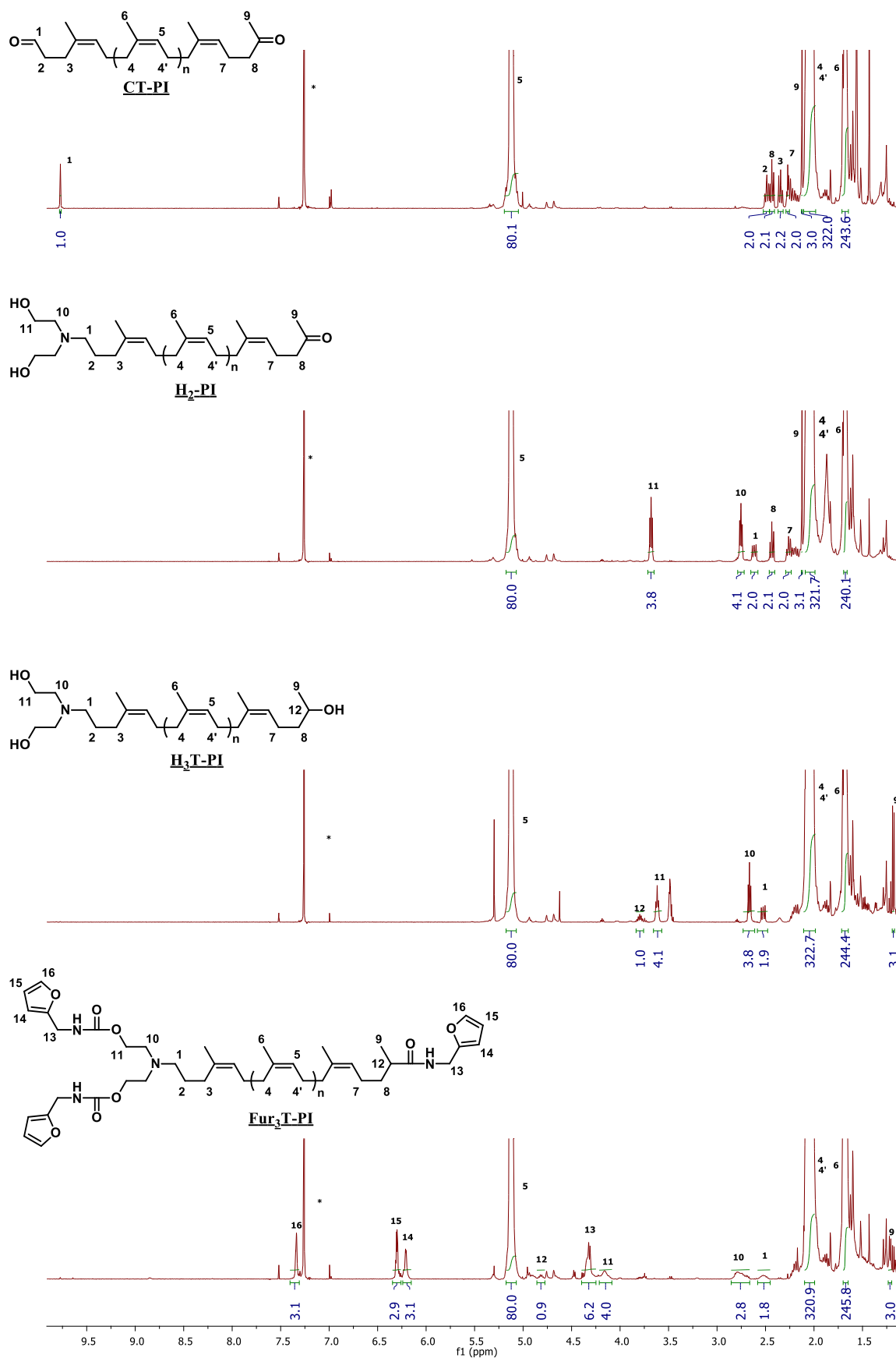


Figure S5: ¹H NMR spectrum (*CDCl₃) of CT-PI, H₂-PI, H₃T-PI and Fur₃T-PI.

References

- [1] L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7096.
- [2] J. Bai, H. Li, Z. Shi, J. Yin, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3539.
- [3] S. Bobade, Y. Wang, J. Mays, D. Baskaran, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5040.
- [4] P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3938.
- [5] Y. Fang, M. Zhan, Y. Wang, *Mater. Des.* **2001**, *22*, 123.
- [6] L. H. Sperling, V. Mishra, *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7*, 197.
- [7] M.-C. Luo, X.-K. Zhang, J. Zeng, X.-X. Gao, G.-S. Huang, *Polymer* **2016**, *91*, 81.
- [8] D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B. Cheng, H. Shen, N. Zhao, J. Xu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12864.
- [9] B. J. Gold, C. H. Hövelmann, C. Weiss, A. Radulescu, J. Allgaier, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischnewski, D. Richter, *Polymer* **2016**, *87*, 123.
- [10] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. a. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874.
- [11] K. Jin, L. Li, J. M. Torkelson, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6746.
- [12] W. Zou, J. Dong, Y. Luo, Q. Zhao, T. Xie, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 14.
- [13] X. Zhang, Z. Tang, J. Huang, T. Lin, B. Guo, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 781.
- [14] X. Wang, G. Bian, M. Zhang, L. Chang, Z. Li, X. Li, H. An, J. Qin, R. Chang, H. Wang, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 2872.
- [15] D. Wang, H. Zhang, B. Cheng, Z. Qian, W. Liu, N. Zhao, J. Xu, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54*, 1357.
- [16] A. Gandini, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1.
- [17] K. Roos, E. Dolci, S. Carlotti, S. Caillol, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1612.
- [18] E. Trovatti, T. M. Lacerda, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2242.
- [19] T. Defize, J.-M. Thomassin, M. Alexandre, B. Gilbert, R. Riva, C. Jérôme, *Polymer* **2016**, *84*, 234.
- [20] C. Zeng, H. Seino, J. Ren, K. Hatanaka, N. Yoshie, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1794.
- [21] M. Montiel-Herrera, A. Gandini, F. M. Goycoolea, N. E. Jacobsen, J. Lizardi-Mendoza, M. Recillas-Mota, W. M. Argüelles-Monal, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *128*, 220.

- [22] S. Jung, J. T. Liu, S. H. Hong, D. Arunbabu, S. M. Noh, J. K. Oh, *Polymer* **2017**, *109*, 58.
- [23] Y.-L. Liu, T.-W. Chuo, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2194.
- [24] K. K. Oehlenschlaeger, J. O. Mueller, J. Brandt, S. Hilf, A. Lederer, M. Wilhelm, R. Graf, M. L. Coote, F. G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3561.
- [25] L. Lotti, S. Coiai, F. Ciardelli, M. Galimberti, E. Passaglia, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1471.
- [26] N. ten Brummelhuis, C. Diehl, H. Schlaad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9946.
- [27] G. Boutevin, B. Ameduri, B. Boutevin, J.-P. Joubert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1655.
- [28] R. Auvergne, M. Desroches, S. Clerc, S. Carlotti, S. Caillol, B. Boutevin, *React. Funct. Polym.* **2012**, *72*, 393.
- [29] B. Korthals, M. C. Morant-Miñana, M. Schmid, S. Mecking, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8071.
- [30] J. Justynska, H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1478.
- [31] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer* **2015**, *67*, 208.
- [32] F. Sadaka, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 816.
- [33] C. Toncelli, D. C. De Reus, F. Picchioni, A. A. Broekhuis, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 157.
- [34] P. Boochathum, S. Chiewnawin, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 429.
- [35] H. Kato, F. Nakatsubo, K. Abe, H. Yano, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29814.
- [36] H. P. Xiang, H. J. Qian, Z. Y. Lu, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4315.

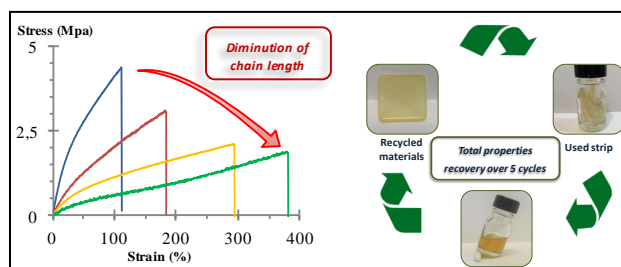
III. Recyclable telechelic cross-linked polybutadiene based on reversible Diels-Alder chemistry.

Nous venons de voir qu'il est possible, à partir de polydiènes liquides modifiés par des furanes en bout de chaîne d'obtenir des matériaux recyclables grâce à la réaction de Diels-Alder. Afin d'aller plus loin dans l'étude, l'effet de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation sur les propriétés mécaniques des élastomères a été étudié. Le taux de réticulation, pour une longueur de chaîne fixe entre nœuds a aussi fait l'objet d'une étude plus poussée. Pour ce faire, la quantité de bis-maléimide par rapport à la quantité de furane en bout de chaîne a été variée.

Enfin, une étude plus détaillée de la recyclabilité du matériel a été effectuée. En effet, nous avons montré précédemment que nos matériaux étaient capables d'être remis en forme après un cycle d'utilisation sans perte de propriétés, nous avons testé ici cette aptitude sur un plus grand nombre de cycles. Cette étude plus poussée a été réalisée uniquement sur le polybutadiène. Les résultats obtenus sont présentés à la suite de ce paragraphe sous forme d'un article scientifique.

Abstract:

Chain-end modification of low molar mass polybutadienes allowed the formation of thermo-reversible networks based on the Diels-Alder chemistry. Furan telechelic polybutadienes with various chain length were first synthesized. Addition of a bis-maleimide (BM) compound to the liquid polymer led to the formation of elastomeric networks. Properties of this material were highly affected by the chain length of the polymer precursor and the cross-linking density, monitored by changing the quantity of the BM compound. Finally, the capacity of recycling of this rubber was shown by remolding the used material over 5 cycles without mechanical properties loss.



III.1. Introduction

In 2016, the total rubber production was over 26 millions of ton. Natural and synthetic rubbers (polyisoprene, polyethylene/propylene/diene (EPDM), polybutadiene (PB), etc) are widely used in many areas such as automotive, sport equipment, building materials or tires.¹⁻³ Their elasticity, strength, creep resistance, chemical resistance and stiffness are the main properties expected for these materials. To maintain these properties over time, the rubber has to be chemically cross-linked. Sulfur vulcanization and peroxide curing are currently the main methods used in industry. However, the produced networks are irreversibly cross-linked. As a consequence, the material is difficult to recycle and a huge quantity of waste is produced.⁴⁻⁶ Recently, new routes to synthesize recyclable materials through reversible cross-linking were investigated. Reversible covalent and non-covalent linkers like boronic esters, disulfide linkages, imine bond, H-bonding, metal coordination or ionic interactions were investigated.^{3,6-13} The Diels-Alder (DA) reaction was the most studied to create reversible network for various polymers like polyurethane, polycaprolactones, polyepoxides or more recently polybutadiene.¹⁴⁻¹⁹ The most investigated DA reaction uses furan/maleimide coupling, yielding an adduct that can dissociate under thermal treatment with no side reaction in pretty mild conditions.²⁰

The thiol-ene reaction was generally employed to graft furan group along the polybutadiene backbone onto the 1,2 units.^{1,2,16} Bismaleimide (BM) was then added to form a thermosensitive dynamic network. However, with thiol-ene chemistry, side reactions like cyclization or uncontrolled cross-linking can occur.²¹⁻²⁸ Moreover, the molar mass of the polybutadiene used in these studies was very high (M_w between 135 and 200 kg.mol⁻¹) which thus increase the solubilization time and molding can be difficult due to high viscosity.

Recently, we developed a new route in order to by-pass these difficulties.²⁹ Low molar mass furan telechelic 1,4-cis polydienes (polybutadiene or polyisoprene) were first synthesized. The

addition of a BM compound to the liquid furan telechelic polydienes led to the formation of a reversible network based on the DA chemistry. Recyclability of the materials was shown over 2 cycles of remolding.

In this study, the effect of the chain length of PB precursors was studied by varying the molar mass from 5000 to 19000 g.mol⁻¹. The influence of the cross-linking density was also investigated by changing the ratio furan/maleimide. Finally, the mechanical properties were evaluated after 5 cycles of remolding

III.2. Experimental section

Materials

Cis-1,4-polybutadiene (**1**, *cis*-1,4-PB, 98% *cis*-1,4, $M_n = 150$ kg.mol⁻¹, $\bar{D} = 2.8$) was purchased from Scientific Polymer Products, Inc. 3-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 70-75%, Acros), periodic acid (H₅IO₆, ≥ 99%, Aldrich), acetic acid (99%, Aldrich), sodium triacetoxymborohydride (NaBH(OAc)₃, 97%, Aldrich), diethanolamine (DEA, 99%, Alfa Aesar), furfuryl isocyanate (Furan-NCO, 97%, Aldrich), 1,1'-(methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide (Bismaleimide, 95%, Alfa Aesar), celite 545 (VWR), dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, TCI) were used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and dichloromethane (DCM) were dried on alumina column. Chloroform (CHCl₃), methanol and diethyl ether (reagent grade, Aldrich) were used as received.

Polybutadiene chemical modifications

Synthesis of aldehyde telechelic cis-1,4-polybutadiene (2, Ald-xk-PB-Ald)

High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene **1** was first epoxidized with a known molar ratio of mCPBA/butadiene (BD) units, followed by subsequent one-pot cleavage of oxirane units by

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaines du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

adding periodic acid as described in the literature.³⁰⁻³² A typical reaction procedure is as follows. mCPBA (300 mg, 1.25 mmol) dissolved in 10 mL of THF was added dropwise to a solution of cis-1,4-polybutadiene (3.22 g, 59.6 mmol of BD units) in 80 mL of THF at 0°C. After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 342 mg, 1.31 mmol) dissolved in 10 mL of THF were added dropwise and stirred during 2 h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of Na₂S₂O₃, NaHCO₃ and distilled water. Finally, the organic layer was dried with MgSO₄, filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness yielding a yellow liquid **2**. M_n NMR = 5 300 g.mol⁻¹, M_n SEC = 5 750 g.mol⁻¹, Đ = 1.9, yield: 90 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 9.77 (t, 2x1H, -CH₂-H(C=O)), 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 2.49 (t, 4H, -CH₂-H(C=O)), 2.38 (t, 4H, -CH₂-CH₂-H(C=O)), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

Synthesis of tetrahydroxyl telechelic cis-1,4-polybutadiene (3, (OH)₂-xk-PB-(OH)₂)

Ald-xk-PB-Ald **2** (1.71 g, 0.68 mmol aldehyde) dissolved in 8.5 mL of dry THF and 3 eq of DEA (21.5 mg, 2.04 mmol) were mixed and stirred at 40°C during 2h under inert atmosphere. 3 eq of NaBH(OAc)₃ (433 mg, 2.04 mmol) and 1.2 eq of acetic acid (47 μL, 0.82 mmol) were added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain a colorless liquid **3**. Yield = 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.72 (t, 8.0H, -CH₂-CH₂-OH), 2.81 (t, 8H, -CH₂-CH₂-OH), 2.70 (t, 4H, -CH₂-N(-CH₂)₂-), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

Synthesis of tetrafurane telechelic cis-1,4-polybutadiene (4, Fur₂-xk-PB-Fur₂)

(OH)₂-xk-PB-(OH)₂ **3** (1.37 g, 1.09 mmol hydroxyl groups) was dissolved in 6.5 mL of dry DCM. 1.5 eq of furan-NCO (176 μL, 1.64 mmol) and 5% mol of DBTDL (32 μL, 55 μmol)

were added to the solution and stirred at 40°C during 6h under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain a brown liquid **4**. Yield = 91%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 7.34 (m, 4H, -CH=CH-O- furan), 6.29 (m, 4H, -CH=CH-O- furan), 6.21 (m, 4H, C=CH-CH=CH-O- furan), 5.38 (m, 194H, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4.32 (d, 8H, furan-CH₂-NH-), 4.14 (s, 8H, -CH₂-CH₂-O-), 2.76 (s, 8H, -CH₂-CH₂-O-), 2.54 (s, 4H, -CH₂-N(-CH₂)₂-), 2.09 (s, 388H, -CH₂-CH=CH-CH₂-).

Preparation of Polybutadiene network (Net_{RMF-xk-PB-n})

The notation for the synthesized networks is Net_{RMF-xk-PB-n} with R_{MF} the molar ratio Maleimide/Furan, xk the molar mass of the PB precursor and n the cycle of molding. For example, Net_{1-5k-PB-1} was obtained with 1 g of Fur_{2-5k-PB-Fur₂} (1g, DP=93, 0.80 mmol of furan) dissolved in 1 mL of CHCl₃ and mixed with 1 eq of maleimide groups (0.5 eq of bis-maleimide, 150 mg, 0.40 mmol) dissolved in 0.5 mL of CHCl₃. The mixture was heated 10 min at 60°C in a closed glassware and deposited in a Teflon mold. The solvent was let evaporated for 24h at room temperature and the sample was completely dried under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Swelling and soluble fraction of the network

Dried networks (initial mass, m_i , approximately 40 mg) were put into chloroform at room temperature for 24h. Chloroform was changed and samples were immersed again for 48h at room temperature. Swollen sample were weighted (swollen mass, m_s) and dried under vacuum until constant mass (dry mass, m_d). Each sample was analyzed in triplicate. Swelling degree and soluble fraction were determined by Eqs. 1 and 2 respectively.

$$\text{Swelling degree} = (m_s - m_d)/m_d \times 100 (\%) \quad (\text{eqs. 1})$$

$$\text{Soluble fraction} = (m_i - m_d)/m_d \times 100 (\%) \quad (\text{eqs. 2})$$

Remolding of the films

All the strips used for DMA and tensile tests analyses were put into a closed glassware (1 g in 1.5 mL of CHCl₃) and heated at 120°C for 10 minutes. After 5 minutes at room temperature, the liquid solution was put in a Teflon mold before waiting for 24h for solvent evaporation and was further dried under vacuum for 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Characterization

Liquid-state ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively in appropriate deuterated solvents. Polymer molar masses were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent (THF with 250 ppm of Butylated hydroxytoluene as inhibitor, Aldrich). Measurements were performed on a Waters pump equipped with Waters RI detector and Wyatt Light Scattering detector. The separation is achieved on three Tosoh TSK gel columns (300 × 7.8 mm) G5000 HXL, G6000 HXL and a Multipore HXL with an exclusion limits from 500 to 40 000 000 g.mol⁻¹, at a flow rate of 1 mL/min. The injected volume was 100μL. Columns' temperature was 40 °C. Molar masses were evaluated with polyisoprene standards calibration. Data were processed with Astra software from Wyatt. Thermogravimetric measurements (TGA) of polybutadiene samples (≈12 mg) were performed on a TA Instruments Q500 under nitrogen atmosphere with platinum pans from room temperature to 600 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements of polybutadiene samples (≈10 mg) were performed using a DSC Q100 LN₂ apparatus from TA Instruments with a heating and cooling ramp of 10 °C.min⁻¹. The samples

were first heated from 25 °C to 80 °C and held at 80 °C for 10 min in order to eliminate the residual solvent, then cooled to -150 °C and finally heated to 200 °C. The analyses were carried out in a helium atmosphere with aluminum pans. Tensile tests were performed on a MTS Qtest 25 Elite controller (France). The initial grip separation was set at 20 mm and the crosshead speed at 50 mm/min. The results were obtained from at least 4 replicates for each sample. A TA Instrument RSA3 was used to study dynamic mechanical properties of polybutadiene samples. The samples were analyzed under nitrogen atmosphere from - 105 °C to 200 °C at a heating rate of 4 °C.min⁻¹. The measurements were performed in tensile mode at a frequency of 1 Hz, an initial static force of 0.1 N, and strain sweep of 0.3 %. Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded on a Bruker VERTEX 70 instrument (4 cm⁻¹ resolution, 32 scans, DLaTGS MIR) equipped with a Pike GladiATR plate (diamond crystal) for attenuated total reflectance (ATR) at room temperature.

III.3. Results and discussion

Preparation of furan-functionalized telechelic polybutadiene

In order to synthesize furan-functionalized telechelic polymers (**Scheme 8**) with different chain lengths, aldehyde telechelic polybutadiene **2** (Ald-xk-PB-Ald) were first prepared by the controlled degradation of high molar mass *cis*-1,4-PB **1** by varying the epoxidation rate with mCPBA followed by the oxidative scission of epoxides with periodic acid.³⁰⁻³² Results are shown in **Table 7**. Polybutadienes with molar masses ranging from 5 000 to 19 000 g.mol⁻¹ were targeted. The aldehyde functions can be easily observed on ¹H NMR spectra with a signal at $\delta = 9.77$ ppm allowing to evaluate the molar masses (**Figure 60, spectrum a**).

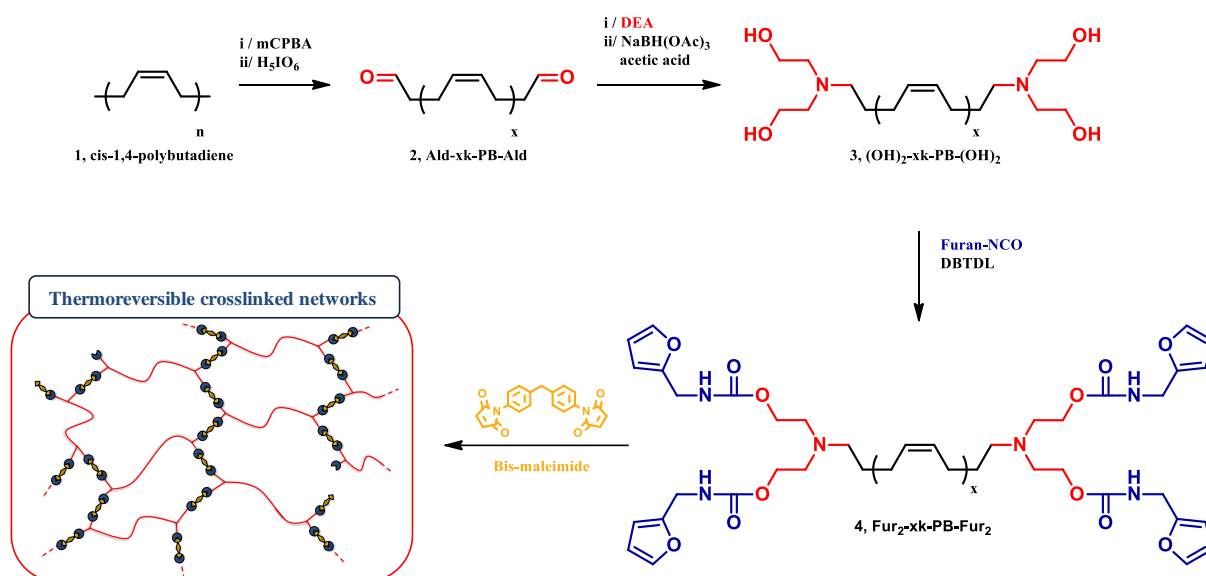
Table 7. Synthesis of polybutadienes with various molar masses

Epoxidation rate (%)	M_n NMR ^{a)} (g.mol ⁻¹)	DP NMR ^{b)}	M_n SEC ^{c)} (g.mol ⁻¹)	\bar{D} ^{d)}	f (-OH) ^{e)}	f (-furan) ^{f)}
2.10	5 300	97	5 750	1.9	3.9	4.0
1.20	8 800	160	12 000	1.6	4.0	4.0
0.91	13 300	246	15 800	1.6	4.0	3.9
0.63	16 000	296	20 000	1.8	4.0	3.9
0.53	19 000	352	23 000	1.7	3.9	4.0

^{a)} molar mass of Ald-xk-PB-Ald calculated by ¹H NMR using following formula : M_n NMR = $(I(5.38) / I(9.77) \times 54) + 100$; ^{b)} Degree of polymerization (DP) calculated by using the following fomula $DP_{NMR} = I(5.38) / I(9.77)$; ^{c)} molar masses of Ald-xk-PB-Ald measured by SEC calibrated with polyisoprene standards; ^{d)} dispersity measured by SEC; ^{e)} hydroxyl group functionality calculated by ¹H NMR using the following formula: $f(-OH) = I(3.72)$ when $I(5.38) = DP_{NMR}$; ^{f)} furan group functionality calculated by ¹H NMR using the following formula: $f(-furan) = I(4.12)$ when $I(5.38) = DP_{NMR}$.

Hydroxyl telechelic polybutadienes **3** ((OH)₂-xk-PB-(OH)₂) were prepared by reductive amination of aldehyde groups of **2** with an excess of diethanolamine (DEA) in the presence of NaBH(OAc)₃ to end up with an hydroxyl functionality of 4.^{33,34} The ¹H NMR analysis of the product showed indeed the complete disappearance of the aldehyde signal ($\delta = 9.77$ ppm) and the appearance of a new signal corresponding to the N-CH₂- at 2.7 ppm indicating a total conversion into amine (**Figure 60, spectrum b, Table 7**).

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible



Scheme 8 : General synthetic route for the preparation of furan-telechelic polybutadienes.

Furan-functionalized telechelic polybutadienes **4** (Fur₂-xk-PB-Fur₂) were obtained from (OH)₂-xk-PB-(OH)₂ by reacting this latter with furan-NCO in the presence of dibutyltin dilaurate at 40 °C. The ¹H NMR of the product showed all the expected signals corresponding to Fur₂-xk-PB-Fur₂. The shift of the HO-CH₂- signal from 3.72 ppm to 4.12 ppm (**Figure 60, spectrum c**) and the appearance of the furan signal -CH₂-NCO at 4.31 ppm allowed confirming the full conversion of hydroxyl groups into urethane functions. The calculated furan group functionality is very close to 4 as shown in **Table 7**.

SEC analysis of all the samples confirmed the molar masses calculated by NMR. Besides, comparison of the different chemicals intermediates for each molar mass series confirm that no side reactions occurred during the chain-end modification steps as all chromatograms are perfectly superimposed (see for example, elution profiles of the 9 000 g.mol⁻¹ intermediates series on **figure S1** (p188)).

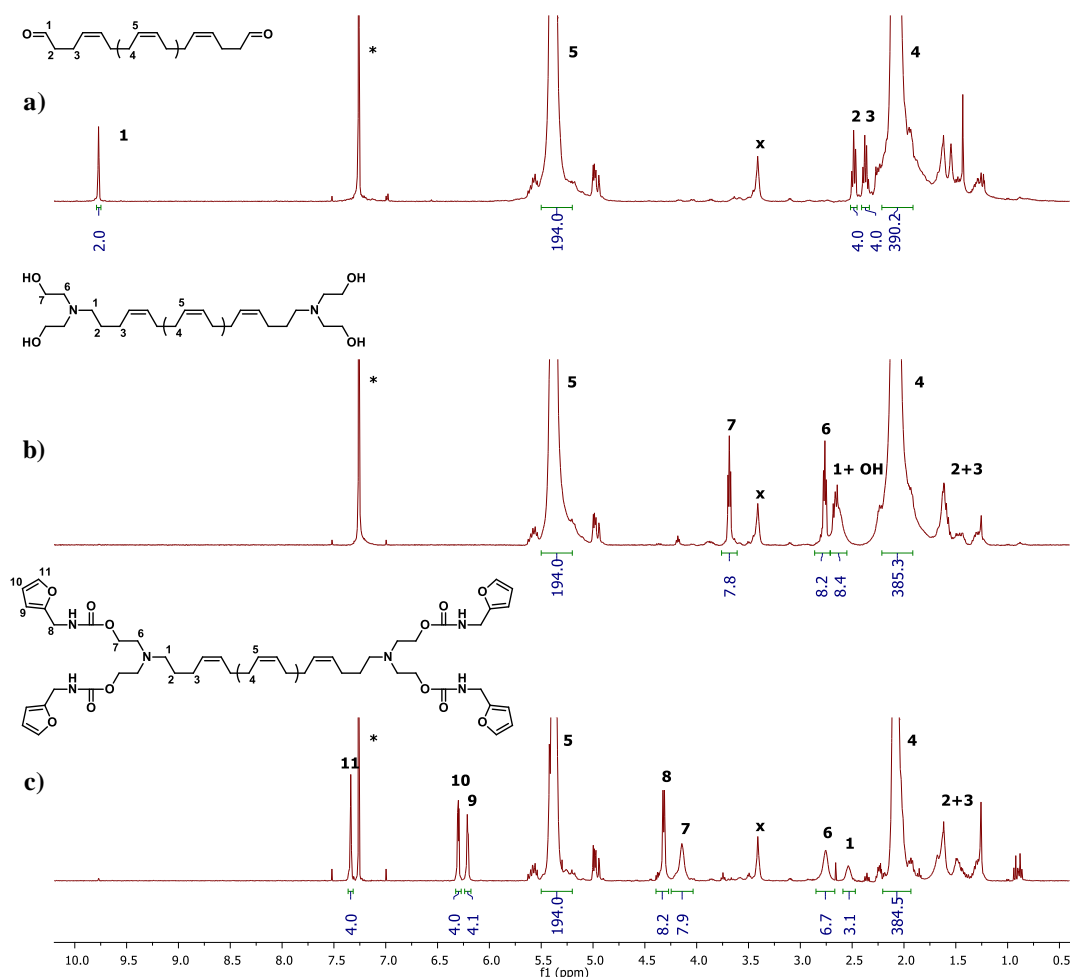


Figure 60. ^1H NMR spectra the aldehyde telechelic polybutadiene (A), hydroxyl telechelic polybutadiene (B) and the furan telechelic polybutadiene (C) for the 5 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ series in CDCl_3 (*).

Formation of polybutadiene networks and recycling

Films were prepared by mixing $\text{Fur}_2\text{-}x\text{k-PB-Fur}_2$ samples dissolved in CHCl_3 with a stoichiometric quantity of bismaleimide. After evaporation of the solvent and drying under vacuum, transparent film without air bubble were obtained (**Figure 61**). Strips (5 mm width, 25 mm length and 0.4-0.7 mm thick) were prepared from the film for the different mechanical and thermo mechanical analysis. Reversibility of the networks was then investigated. **Figure 61** shows the efficient redissolution of used strips when heated in chloroform at 120°C in a closed glassware and the formation of a new film after drying.

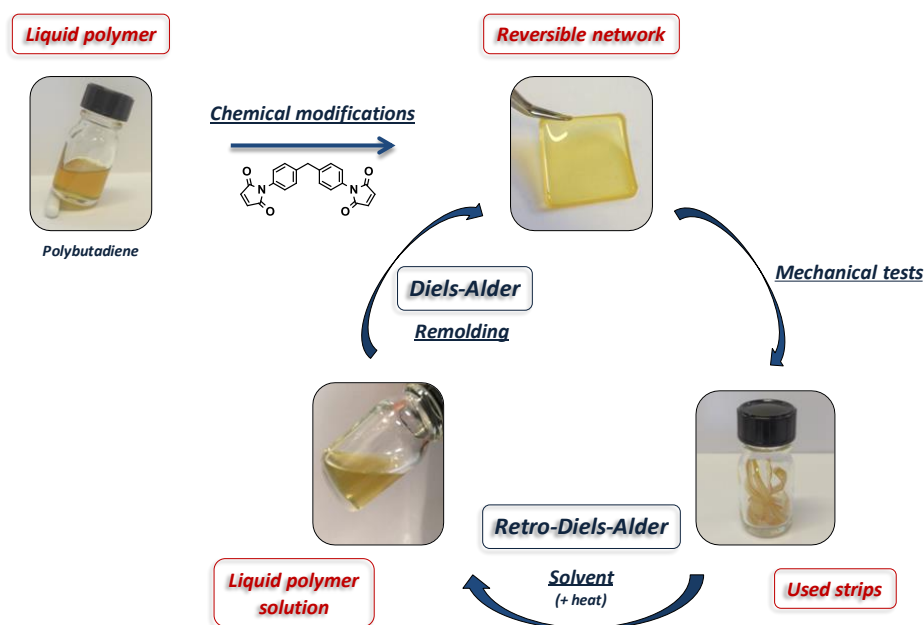


Figure 61. Formation and remolding process for the polybutadiene film preparation.

The networks were further characterized by measuring their swelling degree and soluble fraction. The networks constituted by the smallest chain ($5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, Net₁-5k-PB) exhibit a very low soluble fraction of 3 % associated with a swelling degree of 470 % (**Figure 62**). The swelling degree and the soluble fraction both increase with the chain length of the precursor and goes up to 1300 % and 9 % respectively for Net₁-19k-PB. Increasing the chain length between the cross-linkers allows a higher mobility of the chain and therefore a better swelling. Surprisingly, a similar swelling degree was observed for the network obtained from precursors with molar masses of $19 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. This could be attributed to the entanglement of the polymeric chains. Indeed, when the network is formed with precursors of $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, entanglement is negligible compared to the cross-linking density. However, when M_n of the precursor is over $16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, entanglement could limit the swelling of the network. Finally, in all cases, the soluble fraction remains relatively low and confirms the good efficiency of the cross-linking.

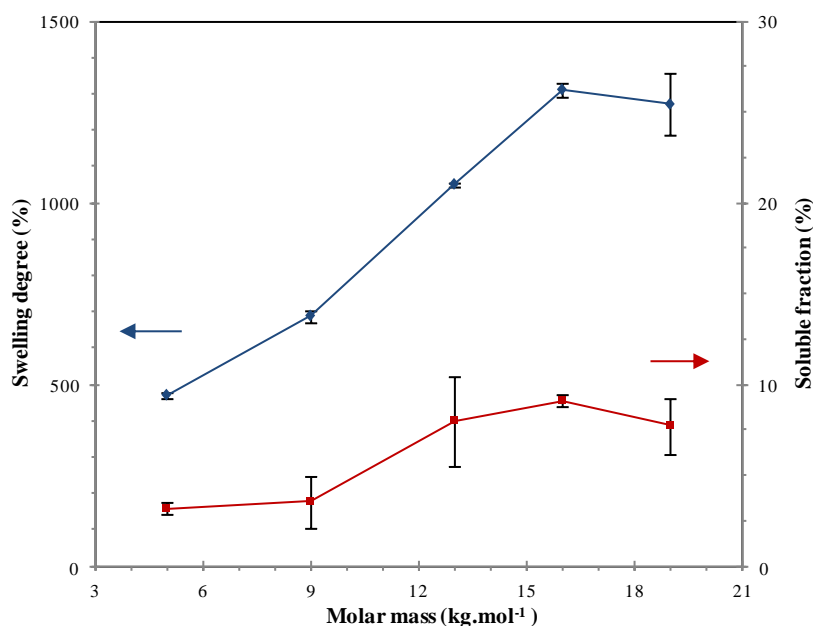


Figure 62 : Chain length effect on the swelling degree and soluble fraction of the PB networks.

Thermo-mechanical analyses of the networks

DSC analyses revealed a similar T_g value around $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ for each sample regardless the chain length and the chain-end modification of the polybutadiene. The different DSC curves for the $\text{Net}_1\text{-xk-PB}$ networks were shown on **Figure 63a**. In all of the cases, two endothermic peaks corresponding to the *retro*-Diels-Alder (*rDA*) at 110 and $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ can be observed due to the formation of the endo and the exo-adducts during DA reaction.¹⁵ The exo-adduct is thermally more stable than the endo and its reversibility occurs at higher temperature, which explains these two peaks. Comparison of the $9\text{ }000\text{ g.mol}^{-1}$ intermediates series confirm that these peaks are associated to the *rDA*, indeed they appear only when the polybutadiene is cross-linked ($\text{Net}_1\text{-9k-PB}$, **Figure 63b**).

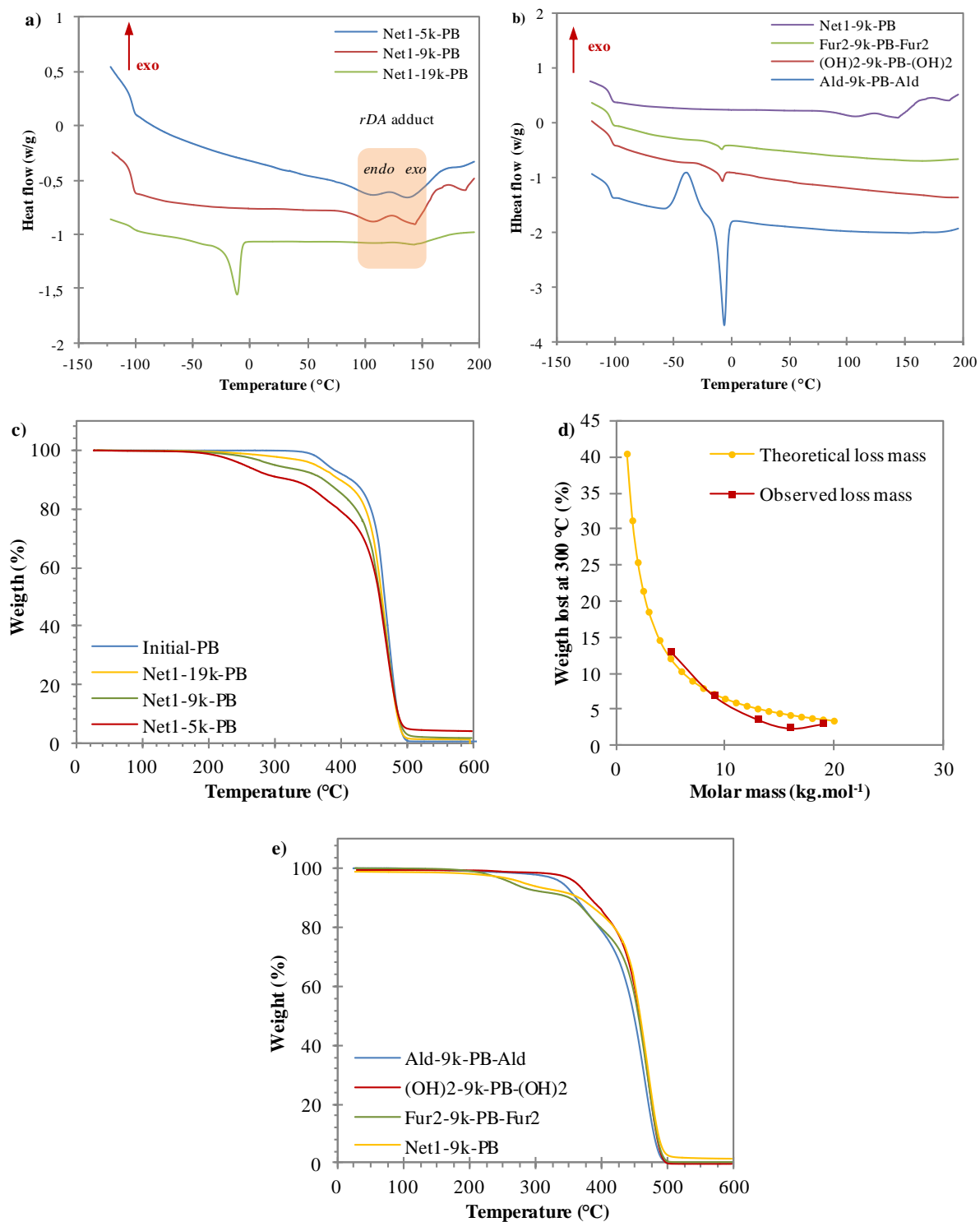


Figure 63. a) Normalized DSC curves of cross-linked PB. b) Normalized DSC curves of the 9 000 g.mol⁻¹ modification. c) TGA curves comparison of the Net₁-xk-PB series. d) Theoretical weight loss vs observed weight loss of the polymer at 300°C. e) TGA curves comparison of the 9 000 g.mol⁻¹ modification series.

Crystallization and fusion of the *cis*-1,4-polybutadiene are known to occur in the range - 40 °C / - 10 °C.^{35,36} In this study, it can be observed that the aldehyde telechelic polybutadiene with a

chain length of 9 000 g.mol⁻¹ was able to crystallize like the hydroxyl and furan homologues (**Figure 63b**). However, the intensity of the crystallization and melting peaks located at -40 and -8 °C respectively decreases significantly at each step of the PB modifications until a complete disappearance for the network. An increase of the steric hindrance of the chain-end could prevent the polymer to crystallize leading to a decrease of the melting peak intensity. As shown on **Figure 63a**, only the crosslinked elastomer with a PB precursor of 19 000 g.mol⁻¹ was able to crystallize. This phenomenon could be attributed to the incapacity for the shorter chain to crystallize due to the lack of mobility induced by the cross-linking density.

All the networks were further analyzed by TGA. A higher weight loss is observed at 300 °C for lower chain length. The initial-PB exhibited a weight loss of 0.5 % whereas for the Net₁-19k, 9k and 5k-PB, the weight loss is equal to 3.5, 6.8 and 12.9 % respectively (**Figure 63c**). This could be attributed to the degradation of the furan rings. The shortest chains having a butadiene units/furan ratio lower than the highest ones. Consequently, a higher weight loss was observed in agreement with a higher furan mass fraction. Comparison of the theoretical weight loss with experimental of the furan loss at 300 °C in function of the chain length is in good agreement with this hypothesis (**Figure 63d**). To further confirm the furan moieties degradation, curves of 9 000 g.mol⁻¹ intermediate series were compared and the weight loss only appeared for Fur₂-9k-PB-Fur₂ and Net₁-9k-PB with an equivalent weight loss (**Figure 63e**).³⁷⁻³⁹

DMA analysis was further performed in tensile mode in order to evaluate the properties of the Net₁-xk-PB (**Figure 64a** and **b**). Solid lines represent the first molding of the polymer whereas the dotted lines correspond to the recycled ones. Moduli of the samples were measured during the heating ramp (4 °C/min) between -105 to 100 °C after a controlled cooling ramp (4 °C/min) from room temperature to -105 °C. Values of the storage modulus (E') clearly show that shorter

is the chain length of the precursor, higher is the value of the rubbery plateau (**Figure 64a**). For instance, the modulus at 25 °C increased from 1.4 MPa to 11.4 MPa for Net₁-19k-PB and Net₁-5k-PB respectively. This can be attributed to the higher cross-linking density of the network formed by the shortest chains. However, the rubbery plateau for the Net₁-5k-PB reaches its value directly after the T_g (-93 °C) whereas for all of the other networks, the rubbery plateau is reached at -20 °C (**Figure 64a**). A secondary plateau near 400 MPa is observed until -20 °C for the networks with molar masses higher than 9 000 g.mol⁻¹. This could be associated to the crystallization and fusion of the chains. Indeed, the PB can crystallize (**Figure 63a and b**) as shown previously by DSC. At higher temperature, all curves indicate a loss of the elastic properties of the network at 70-80 °C. This is again due to the rDA reaction. Indeed, even if in the literature it is reported that rDA started to occur at 90-110 °C depending on the system, the loss of these properties at 70-80°C in DMA analysis is due to the tensile mode which adds an additional strength promoting the rDA at lower temperature as already shown for other polymeric materials.^{2,14,16,40}

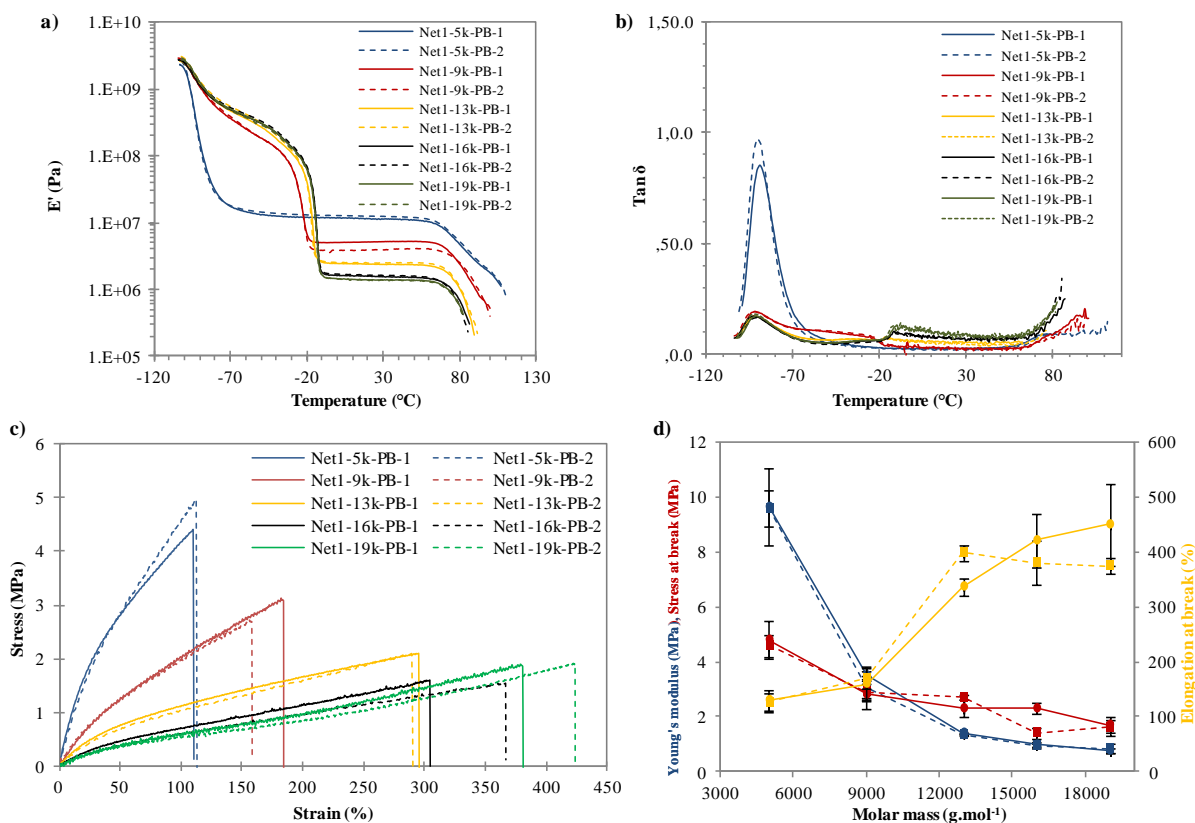


Figure 64. DMA analyses of the cross-linked PB. a) Effect of the chain length on the rubbery plateau (E'). b) Effect of the chain length on the loss factor (δ). c) Tensile test curves of the Net₁-xk-PB_x (first molding in solid lines, second molding in dotted lines). d) Young's modulus (blue), stress at break (red) and elongation at break (yellow) of the network obtained by tensile analysis vs the chain length (first molding in solid lines, second molding in dotted lines).

Comparison of the loss factor ($\tan \delta$) curves of the networks allows to distinguish three peaks regardless the chain length (**Figure 64b**). The first one at -90 °C is associated to the T_g of the polybutadiene chains, close to the one observed in DSC. A secondary peak, associated to the fusion of the polymer chain around -15 °C is observed for network with chain length over 9 kg.mol⁻¹ (**Figure 64b**). This is also in good agreement with the DSC analysis (melting of the PB at -8 °C). The last peak near 80 °C can be attributed to the flowing of the chains due to the *rDA* reaction.

A first set of recyclability experiments were performed. As explained previously, the used strips were re-dissolved to make a new molding. DMA results were reported in dotted line on **Figure 64a** and **b**. The second molding did not affect the mechanical properties of the cross-linked

materials. Indeed, curves from the first and second molding overlap perfectly showing an excellent recyclability of the elastomer, whatever the chain length of the PB precursor.

Tensile tests were then performed to further study the chain length effect on the mechanical properties. Tensile curves recorded at ambient temperature are represented on **Figure 64c** (first molding with solid lines and second one with dotted lines). The tensile strength, the Young's modulus and the elongation at break were determined on an average of at least four samples. Results are summarized in **table S1** (p189).

Mechanical properties were affected by the chain length of the precursor. For example, the Young's modulus went from 9.6 MPa to 0.8 MPa for Net₁-5k-PB and Net₁-19k-PB respectively. The stress at break was close to 5 MPa for Net₁-5k-PB but decreased gradually till 1.7 MPa for Net₁-19-PB. Finally, elongation went from 120 % for the shortest chains to 450 % for the highest ones. This is in good agreement with DMA analysis. In **Figure 64d**, it appears that the characteristics of the network do not change much for highest molar masses as plateau α seems to be reached. Recyclability of the polymer was again tested in tensile analyses (dotted lines) and a very good reproducibility was observed as for DMA.

Recyclability investigation

It was shown that the networks recover their thermo-mechanical properties after 2 cycles of use/remolding. To investigate further the recyclability of the networks, the mechanical properties of the Net₁-13k-PB were studied over 5 cycles of reprocessing. DMA analyses clearly demonstrated that the value of the elastic plateau E' , the T_g and the temperature of rDA were not affected by the remolding of the material over 5 reprocessing (**Figure 65a** and **b**). Tensile tests analyses further confirmed the results obtained by DMA. Whatever the cycle of remolding, the Young's modulus, stress and strain at break were always similar (**Figure 65c**).

All the values are given in **Table S2** (p189). All of these results showed the excellent reprocessing ability of the polybutadiene reversibly crosslinked at the chain-ends.

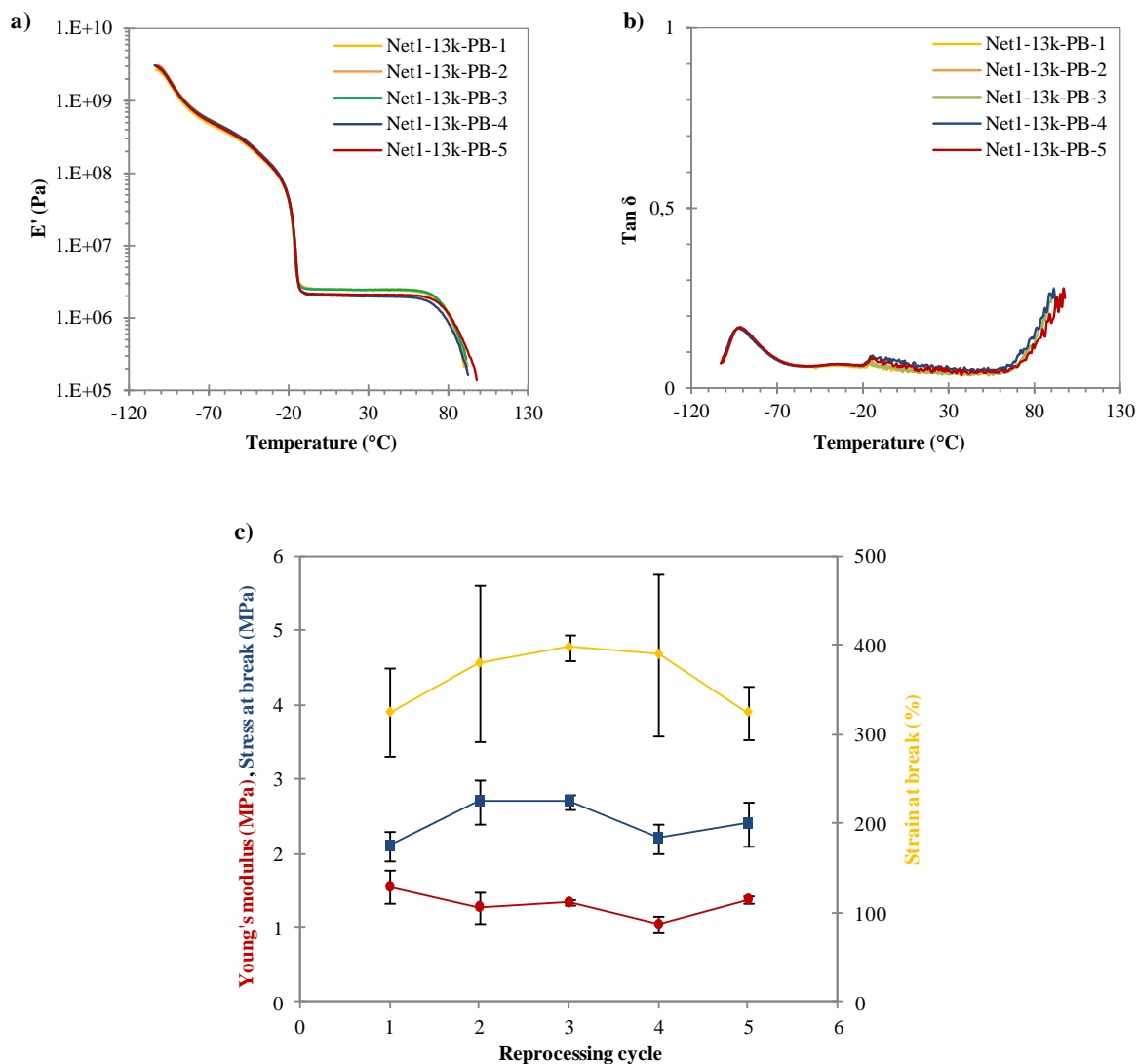


Figure 65. Storage modulus a) and $\tan \delta$ b) obtained by DMA after 5 reprocessing cycles of the reversible crosslinked Net₁-13k-PB. c) Effect on the tensile test analysis after 5 reprocessing of Net₁-13k-PB-*n*.

Effect of the cross-linking density on the polybutadiene properties

In the previously synthesized rubbers, the molar ratio between the maleimide and the furan end-groups (R_{MF}) was always equal to 1:1. This ratio was then varied ($R_{MF} = 1.0, 0.75$ and 0.50).

Swelling properties of the 9 000 g.mol⁻¹ series (Net_{RMF}-9k-PB) were first analyzed (**Figure 66**). It can be seen that by decreasing the R_{MF} from 1 to 0.50, the swelling degree increase from 690 to 1 800 %. This was accompanied by a significant increase of the soluble fraction from 4 % to 28 % when R_{MF} is equal to 0.50. This phenomenon can be easily explained by the decrease in the cross-linking density: at 0.5 equivalent of BM, the network is statically not cross-linked explaining the high values of swelling and soluble fraction. For comparison, the swelling degree and soluble fraction reached 3 600 % and 55 % for the Net_{0.5}-16k-PB respectively. The higher chain length reduces the chain ends encounter probability, explaining the high value of soluble fraction.

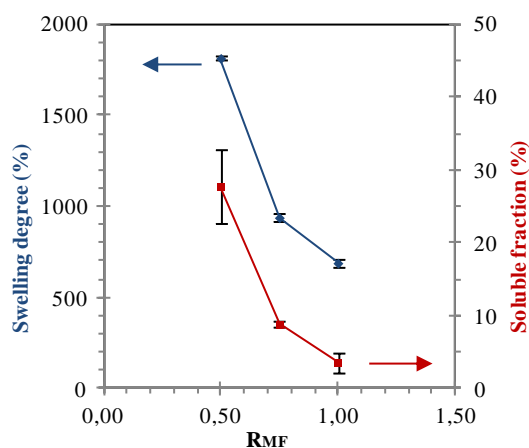


Figure 66 : Cross-linking effect on the swelling behavior and on the soluble fraction of the Net_{RMF}-9k-PB.

DMA analysis of the Net_{RMF}-9k-PB series (**Figure 67a**) showed that the elastic modulus decreased with this ratio. Indeed, when R_{MF} is equal to 1 (Net₁-9k-PB), the elastic modulus is close to 5.2 MPa whereas for the Net_{0.50}-9k-PB, E' is equal to 0.8 MPa. This phenomenon can be attributed to the cross-linking density of the network as the chain length stays the same while the maleimide content decreases. The network is not completely cross-linked and some chain-ends are free. In this condition, the network is softer and the elastic modulus decreases. The same behavior can be observed on the Net_{RMF}-16k-PB series (**Figure 67b**). It was even

impossible to analyze the Net_{0.50}-16k-PB by DMA. Indeed, the amount of BM was likely too low for the formation of a network, allowing a quick flow of the sample in our test conditions. Tensile tests were also carried out and revealed similar trends. Young's modulus for the Net_{RMF}-9k-PB series decreased from 3.1 to 0.6 MPa like the maximum stress at break (2.9 to 0.7 MPa) by decreasing the RMF from 1 to 0.50. Similar results were obtained on the Net_{RMF}-16k-PB series (**Figure 67c and d**). Surprisingly, strain at break was not affected by the cross-linking density and remained almost constant. As mentioned above, elongation at break seems to be only affected by the chain length (**Figure 67e**). Indeed, strain at break is around 180 % and 400 % for the series of 9 000 and 16 000 g.mol⁻¹ respectively. These results suggest that the network breaks along the PB backbone and not at the DA adduct level.

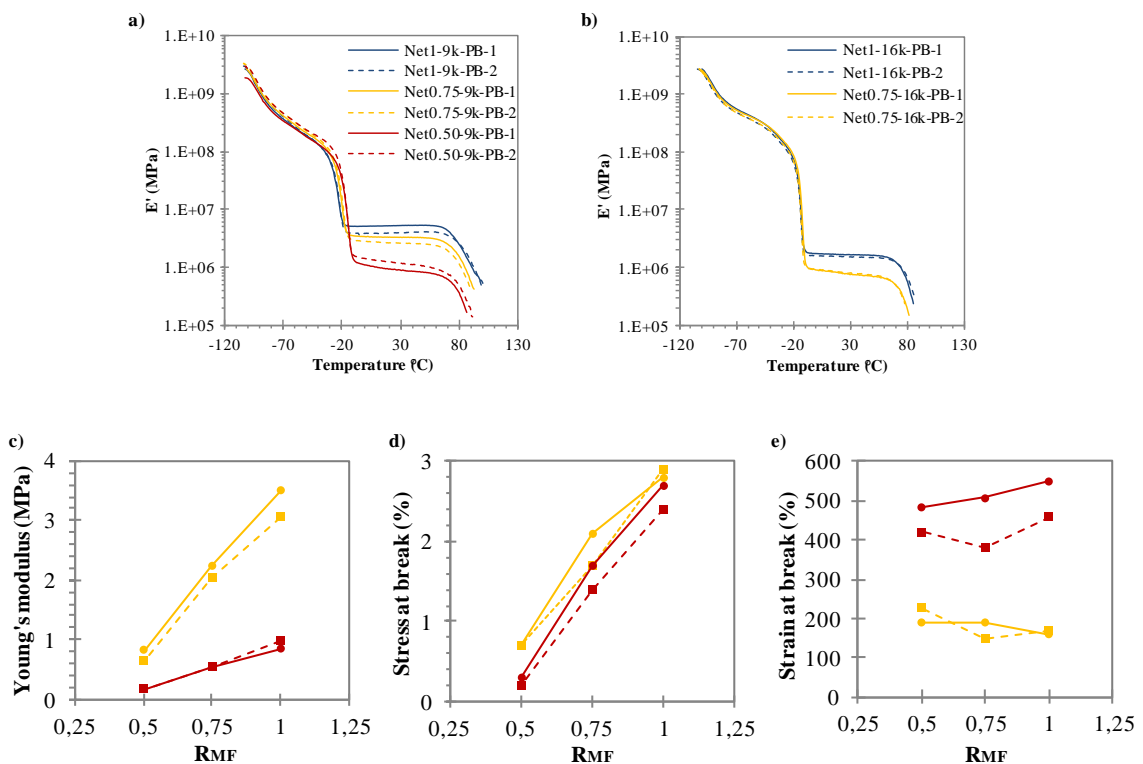


Figure 67. Effect of R_{MF} on the network properties. a) DMA analyses of the Net_{RMF}-9k-PB series; b) DMA analyses of the Net_{RMF}-16k-PB series. c) Young's modulus, d) Stress at break and e) Strain at break obtained by tensile test analyses: effect of the R_{MF} on the mechanical properties of the network vs the chain length of the precursor (yellow: Net_{RMF}-9k-PB, red: Net_{RMF}-16k-PB).

III.4. Conclusion

Thermoreversible cross-linked polybutadiene networks were prepared from telechelic polybutadienes obtained via simple and efficient chemistry. Commercial high molar mass polybutadiene was first degraded into polymers of smaller molar masses to decrease significantly the viscosity of the rubber in order to facilitate its use. Furan telechelic polybutadienes with a functionality of 4 were then synthesized with various chain lengths. The addition of bismaleimide yielded cross-linked rubber through DA/rDA reaction. Reversibility of the cross-linking was shown by dissolution test in hot chloroform. DMA and tensile tests showed that the materials kept their properties after several remolding cycles, proving the recycling ability of the polybutadiene networks synthesized in this study. The networks can be used in a temperature range of -70°C to 80°C without properties loss. Thermo-mechanical properties can be tuned by changing the molar mass of the telechelic PB. Higher chain length of the PB precursor reduces the Young and elastic moduli but increases the elongation at break, whereas shorter precursors reduce the elongation at break and increase the Young and elastic moduli. By changing the cross-linking density (the quantity of bis-maleimide), it was also possible to tune the mechanical properties of the polybutadiene network.

III.5. Supporting Information

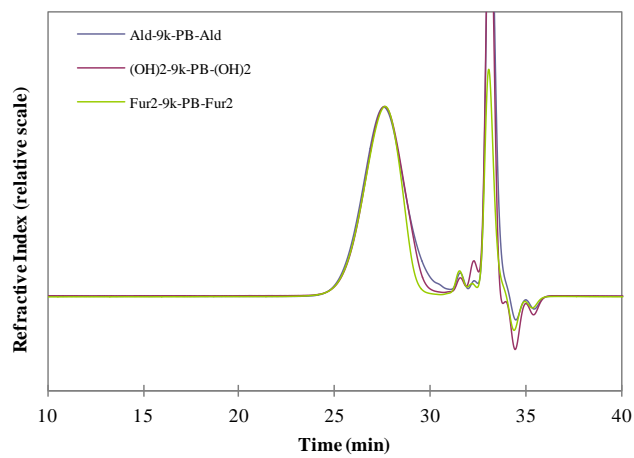


Figure S1: SEC chromatograms of the synthetic intermediates for the 9 000 g.mol⁻¹ series.

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

Table S1. Mechanical properties of the Net₁-xk-PB-n vs the chain length of the precursor.

Samples	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Elastic modulus (25°C, MPa)
Net ₁ -5k-PB-1	9.6 ± 0.7	4.8 ± 0.7	130 ± 19	11.4
Net ₁ -5k-PB-2	9.6 ± 1.4	4.6 ± 0.4	126 ± 18	12.2
Net ₁ -9k-PB-1	3.5 ± 0.4	2.8 ± 0.5	160 ± 31	5.2
Net ₁ -9k-PB-2	3.1 ± 0.2	2.9 ± 0.3	170 ± 19	4.0
Net ₁ -13k-PB-1	1.4 ± 0.0	2.3 ± 0.3	337 ± 15	2.4
Net ₁ -13k-PB-2	1.3 ± 0.0	2.7 ± 0.1	398 ± 15	2.5
Net ₁ -16k-PB-1	1.0 ± 0.1	2.3 ± 0.2	421 ± 48	1.6
Net ₁ -16k-PB-2	1.0 ± 0.1	1.4 ± 0.2	380 ± 40	1.6
Net ₁ -19k-PB-1	0.8 ± 0.2	1.7 ± 0.3	450 ± 75	1.4
Net ₁ -19k-PB-2	0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.3	375 ± 14	1.3

Table S2. Mechanical properties of the Net₁-13k-PB-n recycled over 5 cycles.

Samples	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Elastic modulus (25°C, MPa)
Net ₁ -13k-PB-1	1.6 ± 0.2	2.1 ± 0.2	325 ± 50	2.4
Net ₁ -13k-PB-2	1.3 ± 0.2	2.7 ± 0.3	380 ± 88	2.5
Net ₁ -13k-PB-3	1.3 ± 0.4	2.7 ± 0.1	398 ± 15	2.5
Net ₁ -13k-PB-4	1.1 ± 0.1	2.2 ± 0.2	390 ± 91	2.0
Net ₁ -13k-PB-5	1.4 ± 0.1	2.4 ± 0.3	325 ± 30	2.1

REFERENCES

- (1) Polgar, L. M.; van Duin, M.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 7096
- (2) Bai, J.; Li, H.; Shi, Z.; Yin, J. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3539
- (3) Bobade, S.; Wang, Y.; Mays, J.; Baskaran, D. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5040
- (4) Fang, Y.; Zhan, M.; Wang, Y. **2001**, *22* (2), 123
- (5) Sperling, L. H.; Mishra, V. *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7* (4), 197
- (6) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16), 2451
- (7) Luo, M.-C.; Zhang, X.-K.; Zeng, J.; Gao, X.-X.; Huang, G.-S. *Polymer* **2016**, *91*, 81
- (8) Wang, D.; Guo, J.; Zhang, H.; Cheng, B.; Shen, H.; Zhao, N.; Xu, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (24), 12864
- (9) Zhang, B.; Digby, Z. A.; Flum, J. A.; Foster, E. M.; Sparks, J. L.; Konkolewicz, D. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (42), 7368
- (10) Gold, B. J.; Hövelmann, C. H.; Weiss, C.; Radulescu, A.; Allgaier, J.; Pyckhout-Hintzen, W.; Wischniewski, A.; Richter, D. *Polymer* **2016**, *87*, 123
- (11) Zou, W.; Dong, J.; Luo, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (14), 14
- (12) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977
- (13) García, F.; Smulders, M. M. J. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2016**, *54* (22), 3551
- (14) Gandini, A. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (1), 1
- (15) Roos, K.; Dolci, E.; Carlotti, S.; Caillol, S. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (8), 1612
- (16) Trovatti, E.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, *Adv. Mater.* **2015**, *27* (13), 2242
- (17) Defize, T.; Thomassin, J.-M.; Alexandre, M.; Gilbert, B.; Riva, R.; Jérôme, C. *Polymer* **2016**, *84*, 234
- (18) Zeng, C.; Seino, H.; Ren, J.; Hatanaka, K.; Yoshie, N. *Macromolecules* **2013**, *46* (5), 1794
- (19) Montiel-Herrera, M.; Gandini, A.; Goycoolea, F. M.; Jacobsen, N. E.; Lizardi-Mendoza, J.; Recillas-Mota, M.; Argüelles-Monal, W. M. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *128*, 220
- (20) Liu, Y.-L.; Chuo, T.-W. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (7), 2194
- (21) Lotti, L.; Coiai, S.; Ciardelli, F.; Galimberti, M.; Passaglia, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (18), 1471

- (22) ten Brummelhuis, N.; Diehl, C.; Schlaad, H. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9946
- (23) Boutevin, G.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Joubert, J.-P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75* (13), 1655
- (24) Auvergne, R.; Desroches, M.; Clerc, S.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B. *React. Funct. Polym.* **2012**, *72* (6), 393
- (25) Korthals, B.; Morant-Miñana, M. C.; Schmid, M.; Mecking, S. *Macromolecules* **2010**, *43* (19), 8071
- (26) Justynska, J.; Schlaad, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25* (16), 1478
- (27) Justynska, J.; Hordyjewicz, Z.; Schlaad, H. *Polymer* **2005**, *46* (26), 12057
- (28) Leicht, H.; Huber, S.; Göttker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (47), 7195
- (29) Berto, P.; Grelier, S.; Peruch, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**.
- (30) Zhou, Q.; Jie, S.; Li, B.-G. *Polymer* **2015**, *67*, 208
- (31) Fainleib, A.; Pires, R. V.; Lucas, E. F.; Soares, B. G. *Polímeros* **2013**, *23* (4), 441
- (32) Zhou, Q.; Jie, S.; Li, B.-G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (46), 17884
- (33) Morandi, G.; Kebir, N.; Campistron, I.; Gohier, F.; Laguerre, A.; Pilard, J.-F. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (43), 7726
- (34) Kébir, N.; Morandi, G.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J.-F. *Polymer* **2005**, *46* (18), 6844
- (35) Di Lorenzo, M. L. *Polymer* **2009**, *50* (2), 578
- (36) Di Lorenzo, M. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (3), 1408
- (37) Irusta, L.; Fernández-Berridi, M. J.; Aizpurua, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (9), 44543
- (38) García-Astrain, C.; Gandini, A.; Coelho, D.; Mondragon, I.; Retegi, A.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A.; Gabilondo, N. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (12), 3998
- (39) Dispinar, T.; Sanyal, R.; Sanyal, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45* (20), 4545
- (40) Toncelli, C.; De Reus, D. C.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (2), 157

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

IV. Supramolecular reversible network from ureidopyrimidone telechelic polybutadiene.

Basé sur la chimie des bouts de chaînes développés dans les deux précédentes parties de ce chapitre, nous avons voulu essayer de greffer à la place des furanes en bouts de chaînes des fonctions UPy. En effet, le groupement UPy développé par E.W. Meijer à la fin des années 90 est capable de se dimériser avec une constante d'association forte grâce à de nombreuses liaisons hydrogène. Il est ainsi possible de réaliser des réactions d'extension de chaîne, à partir de polymères liquides pour obtenir un matériau avec des propriétés élastomères.

Dans cette sous partie, la synthèse et la caractérisation d'un réseau de polybutadiène fonctionnalisé par des UPy en bouts de chaînes sera décrite. A titre comparatif, de l'extension de chaîne a aussi été réalisée. Dans tous les cas, le polybutadiène liquide avant greffage est devenu solide après modification des bouts de chaîne. Les pages suivantes décrivent la synthèse ainsi que les résultats obtenus sur la synthèse d'élastomères réticulés réversiblement en bout de chaînes par les fonctions UPy. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique.

IV.1. Introduction

A supramolecular material can be defined as macromolecules with non-covalent and transient interactions generating a network that can be used for self-healing, shape-memory, thermoplastic elastomer, controlled release or soft adhesive substrates[1–6]. The quadruple hydrogen-bonding unit UPy (**Figure 68**) developed by Meijer's group shows a self-complementary with a dimerization constant of 6.10^7 M^{-1} in chloroform.[7] A large variety of UPy-functionalized oligomers based on polycaprolactones,[4,8] poly(ethylene butylene), [9,10], polyester, [11,12] or poly(dimethyl)siloxanes[13,14] was already reported. In all cases, enhanced mechanical properties were obtained. In addition to the UPy dimers and the chain extension, improvement of the material properties was further observed when the connecting group between the UPy and the polymer is a urea or urethane function. Indeed, these secondary interactions can contribute to the material properties by promoting the stacking of the UPy dimers thanks to the hydrogen bonds formed between the urea/urethane linkers. Well-defined nanofibers with diameter of 6 to 7 nm was therefore observed by AFM. [9,10,13,15] Meijer's team suggested that the formation of the UPy-nanofibers was due to a multistep hierarchical process involving first the dimerization of the UPy giving the UPy dimers. Then, the urea/urethane groups can self-assemble via lateral hydrogen bonding interaction resulting in the stacking of the dimers. The UPy-urea aggregates can induce phase separation with the polymer backbone promoting the nanofibers formation.[15–19] Improvement of the mechanical properties can be observed when more than two associating groups are present on the supramolecular polymer. [20–22]

Recently, we developed new recyclable systems based on the Diels-Alder chemistry. [23] Polyisoprene (PI) or polybutadiene (PB) were first chemically modified in order to obtain furans groups at both chain-ends of the polymers. Addition of a bis-maleimide compound to the liquid modified polymer lead to the formation of a thermoreversible cross-linked networks

based on covalent bonds. This study was focused on the formation of a reversible networks based on hydrogen bonding, thank to the UPy moieties. Baskaran and co-workers have shown that the functionalization of a polybutadiene at one chain-end induced a micellar-cluster morphology with a UPy core and a polybutadiene corona. The micelle aggregation can be improved by the grafting of two UPy groups on the same chain-end.[24] On another hand, it was demonstrated that the UPy telechelic polybutadiene is able to form micellar aggregates, and that the linker between the UPy groups and the polymer play also a role in the phase separation. [25]

Compared to Baskaran, it was proposed here to synthesize a UPy telechelic polybutadiene with two UPy groups at both chain-ends of the polymer. In these conditions, the UPy functionality per chains equal to 4 should allow the formation of a reversible network. Properties of the materials, with possible UPy dimers stacking, should be completely different from the furan cross-linked materials. Mechanical properties were analyzed by DMA and tensile tests, recyclability ability of the material was them evaluated. Phase separation induced by the UPy groups was then further analyzed by AFM and DSC analyses.

IV.2. Experimental section

Materials. Cis-1,4-polybutadiene (98% cis-1,4, $M_n = 150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 2.8$) was purchased from Scientific Polymer Products, Inc. 3-Chloroperoxybenzoic acid (mCPBA, 70-75%, Acros), periodic acid (H_5IO_6 , $\geq 99\%$, Aldrich), acetic acid (99%, Aldrich), sodium triacetoxymborohydride ($\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, 97%, Aldrich), NaBH_4 (Aldrich) diethanolamine (DEA, 99%, Alfa Aesar) 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine (98%, Fisher), hexamethylene diisocyanate (98%, Alfa-aesar), celite 545 (VWR), dibutyltin dilaurate (DBTDL, 95%, TCI) were used without further purification. Tetrahydrofuran (THF) and dichloromethane (DCM)

were dried on alumina column. Chloroform (CHCl_3), methanol, pentane and diethyl ether (reagent grade, Aldrich) were used as received.

UPy synthesis. A solution of 2-amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidine (7.9 mmol, 1g) in hexamethylene diisocyanate (55.9 mmol, 9.1 mL) was heated at 100 °C for 16 h. Pentane was added and the resulting precipitate was filtered and washed with pentane. The white powder was dried at 50 °C under reduced pressure. Yield: 92 % ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 13.1 (s, 1H, CH_3CNH), 11.9 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$), 10.2 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}$), 5.8 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 3.3 (m, 4H, $\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_2 + \text{CH}_2\text{NCO}$), 2.2 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$), 1.6 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1.4 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

AT-PB synthesis. High molar mass *cis*-1,4-polybutadiene (8.47g) solubilized in 300 mL of THF was first epoxidized by a dropwise addition of a mCPBA solution (3.22 mmol, 771 mg in 20 mL of THF) at 0°C. After 2h of reaction at room temperature, periodic acid (1.05 eq. compared to mCPBA, 3.38 mmol, 770 mg) dissolved in 20 mL of THF was added dropwise and stirred for 2h at room temperature. The solvent was then removed under reduced pressure and the crude product was dissolved in diethyl ether before filtration on celite to remove insoluble iodic acid. The filtrate was then concentrated before washing 2 times with saturated solution (30 mL of each) of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaHCO_3 and distilled water. Finally, the organic layer was dried with MgSO_4 , filtered on celite and the solvent was evaporated to dryness to obtain AT-PB. M_n (NMR) = 4 400 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{DP}_{\text{NMR}} = 80$, M_n SEC = 5 250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{D} = 1.5$, Yield: 91 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): (δ , ppm) 9.77 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 5.38 (m, 2nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2.49 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.38 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.09 (s, 4nH, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) with $n=80$.

H4T-PB synthesis. AT-PB (2.0 g, 0.93 mmol aldehyde) dissolved in 10 mL of dry THF and 3 eq of DEA (292 mg, 2.78 mmol) were mixed and stirred for 2h under inert atmosphere at 40°C. 3 eq of $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (597 mg, 2.78 mmol) and 1.2 eq (64 μL , 1.10 mmol) of acetic acid were

added to the solution and stirred at 40°C overnight under inert atmosphere. After concentration, the product was purified by precipitation/dissolution in methanol/DCM several times and dried under vacuum to obtain a colorless liquid H₄T-PB. Yield = 88%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.38 (m, 2nH, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.72 (t, 8.0H, -CH₂-CH₂-OH), 2.81 (t, 8.0H, -CH₂-CH₂-OH), 2.70 (t, 4H, -CH₂-N(-CH₂-CH₂-OH)₂), 2.09 (s, 320H, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=80.

UPy₄T-PB synthesis. H₄T-PB (1.42 g, 1.32 mmol of -OH groups) was dissolved in 8 mL of dry chloroform and mixed with 1.2 eq of UPy (464 mg, 1.58 mmol) and 5 mol-% of dibutyltindilaurate (39 μL, 66 μmol) and stirred at 60°C for 16 hours. After reaction, sufficient quantity of silica functionalized with amine was added to the reactive mixture in order to react with the excess of UPy before filtration. The chloroform was then evaporated under reduced pressure and the polymer was further dried under reduce pressure at 50 °C for 24 h to obtain a white powder UPy₄T-PB. Yield = 81%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 13.13 (s, 4H, -CH₃CNH), 11.86 (s, 4H, -CH₂NH(C=O)NH), 10.13 (s, 4H, -CH₂NH(C=O)NH), 5.85 (s, 4H, -CH=CCH₃), 5.38 (m, 2mH, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4.11 (m, 8H, -(C=O)-O-CH₂-), 3.26 (m, 8H, -CH₂NH(C=O)NH), 3.15 (m, 8H, -CH₂NH(C=O)O-), 2.73 (m, 8H, -(C=O)-O-CH₂-CH₂-), 2.53 (-(C=O)-O-CH₂-CH₂-N-CH₂-polybutadiene), 2.23 (s, 12H, -CH=CCH₃), 2.08 (m, 4mH, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with m = 80.

H₂T-PB synthesis. AT-PB (1.46 g, 0.76 mmol aldehyde) was dissolved in 25 mL of dry THF and mixed with 5 eq of NaBH₄ (130 mg, 3.38 mmol). The mixture was let stirred at 60°C for 16 hours. After partial evaporation of the solvent, the product was purified by several precipitation/dissolution in methanol/DCM and dried under vacuum to obtain a colorless liquid H₂T-PB. Yield = 86 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ, ppm) 5.38 (m, 2nH, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 3.65 (t, 4H, -CH₂-CH₂-OH), 2.09 (s, 4nH, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with n=80.

UPy₂T-PB synthesis. HT-PB (918 mg, 0.43 mmol of –OH groups) was dissolved in 8 mL of dry chloroform and mixed with 1.2 eq of UPy (150 mg, 0.51 mmol) and 5 mol-% of dibutyltindilaurate (12 μ L, 21 μ mol) and stirred at 60°C for 16 hours. After reaction, sufficient quantity of silica functionalized with amine was added to the reactive mixture in order to react with the excess of UPy before filtration. The chloroform was then evaporated under reduced pressure and the polymer was further dried under reduce pressure at 50 °C for 24 h to obtain a white powder UPy₂T-PB. Yield = 78%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): (δ , ppm) 13.13 (s, 2H, -CH₃CNH), 11.86 (s, 2H, -CH₂NH(C=O)NH), 10.12 (s, 2H, -CH₂NH(C=O)NH), 5.85 (s, 2H, -CH=CCH₃), 5.38 (m, 2mH, -CH₂-CH=CH-CH₂-), 4.11 (m, 4H, -(C=O)-O-CH₂-), 3.65 (t, 4H, -CH₂-CH₂-OH), 3.26 (m, 4H, -CH₂NH(C=O)NH), 3.16 (m, 4H, -CH₂NH(C=O)O-), 2.23 (s, 6H, -CH=CCH₃), 2.08 (m, 4mH, -CH₂-CH=CH-CH₂-) with m = 80.

Preparation of the films. Films of PB were obtained after dissolution of the UPy functionalized PB in chloroform (1 g in 1.5 mL of CHCl₃) for 24 h. The viscous solution was deposited in a Teflon mold and solvent was let evaporated 24 h. The film was then dried under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Recycled films preparation. All the strips used for DMA and tensile tests analyses were put into a closed glassware (1 g in 1.5 mL of CHCl₃) for 24 h. The viscous solution was deposited in a Teflon mold and solvent was let evaporated 24 h. The film was then dried under vacuum for an extra 24h to obtain a transparent film without air bubble.

Characterization. Liquid-state ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded at 298 K on a Bruker Avance 400 spectrometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively in appropriate deuterated solvents. Polymer molar masses were determined by size exclusion chromatography (SEC) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent (THF with 250 ppm of Butylated

hydroxytoluene as inhibitor, Aldrich) at 40°C on a SEC line equipped with a Waters pump, a Waters RI detector and a Wyatt Light Scattering detector. The separation was achieved on three Tosoh TSK gel columns (300 × 7.8 mm) G5000 HXL, G6000 HXL and a Multipore HXL with an exclusion limits from 500 to 40 000 000 g.mol⁻¹, at flow rate of 1 mL/min. The injected volume was 100µL. Molar masses were evaluated with polyisoprene standards calibration. Data were processed with Astra software from Wyatt.

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements of rubber samples (≈10 mg) were performed using a DSC Q100 LN₂ apparatus from TA Instruments with a heating and cooling ramp of 10 °C.min⁻¹. The samples were first heated from 25 °C to 80 °C and held at 80 °C for 10 min in order to eliminate the residual solvent, then cooled to -150 °C and finally heated to 200 °C. The analyses were carried out under a helium atmosphere with aluminum pans. Tensile tests were performed on a MTS Qtest 25 Elite controller (France). The initial grip separation was set at 20 mm and the crosshead speed at 50 mm/min. The results were obtained from at least 4 replicates for each sample. A TA Instrument RSA3 was used to study dynamic mechanical properties of rubber samples. They were analyzed under air atmosphere from -105 °C to 200 °C at a heating rate of 4 °C.min⁻¹. The measurements were performed in tensile mode at a frequency of 1 Hz, an initial static force of 0.1 N.

AFM measurements were performed at room temperature in a dry state using a Multimode 8™ microscope (Veeco Instruments Inc.). Both topographic and phase images of polished films were obtained in Tapping Mode™ using rectangular silicon cantilever (AC 160-TS, Atomic Force, Germany) with a spring constant of 26 N.m⁻¹, a resonance frequency in the range 270-320 kHz and a radius of curvature of less than 10 nm. Images were performed at 0.6-0.8 Hz scan rates with a format of 515*512 pixels. Thin film was prepared by microtome cutting of the bulk material or by a drops casted solution (10 mg/mL) and annealed at 130 °C during 10 min. Cooldown was performed at room temperature.

Optical images were obtained using an Axioskop 40 Zeiss polarizing microscope equipped with a digital camera (Canon Powershot A640). The preliminary preparation of the samples consisted of depositing a few milligrams of the product over a microscope glass slide and heating at 120°C. As soon as the melting point is reached, the product is recovered by a slide coverslip before allowing the sample to cool to ambient temperature.

IV.3. Results and discussion

UPy telechelic polybutadiene synthesis and characterization

Synthesis of the UPy telechelic functionalized polybutadiene follows a similar procedure as the one previously reported for the synthesis of furan telechelic-PB. [23,26–29] Briefly, a high molar mass PB was degraded into smaller chains of 5 000 g.mol⁻¹ through epoxidation and controlled degradation of the oxirane units with periodic acid. The liquid aldehyde telechelic polybutadiene (AT-PB) were then modified in order to obtain first a PB with two hydroxyl groups at both chain-ends (H₄T-PB) followed by the addition of UPy-NCO to obtain a PB with 4 UPy per chain (UPy₄T-PB) as shown on **Figure 68**, pathway 1.

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

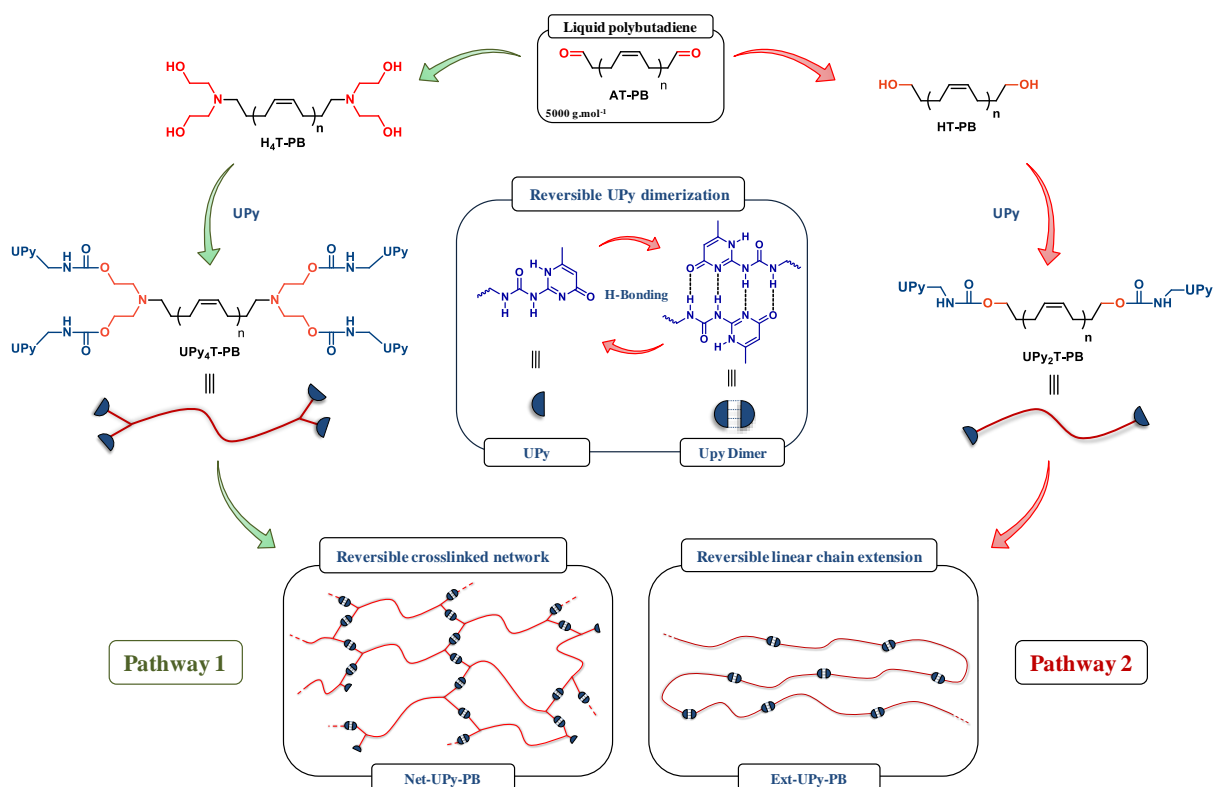


Figure 68: General synthetic route for the preparation of UPy-functionalized telechelic polybutadienes. Pathway 1: synthesis of the network. Pathway 2: synthesis of the linear chain extension.

¹H NMR analyses confirmed the full conversion of the reactions for all steps, giving access to the expected products with a UPy functionality equal to 4. Briefly, the tetra-hydroxyl-functionalized telechelic PB (H₄T-PB, **Figure 69a**) has been prepared through the reductive amination of aldehyde groups with an excess of diethanolamine (DEA) in the presence of NaBH(OAc)₃. ¹H NMR analysis confirms full conversion with the complete disappearance of the aldehyde signal at 9.77 ppm (peak 1, **Figure 69a**) and the appearance of a signal corresponding to the N-CH₂- at 2.7 ppm (peak 1, **Figure 69b**). H₄T-PB has been then reacted with UPy-NCO to yield the desired UPy₄T-PB. On the ¹H NMR spectrum, the signal corresponding to HO-CH₂- (peak 7, **Figure 69b**) shifts from 3.72 ppm to 4.11 ppm due to the formation of the urethane function and news signals corresponding to the UPy moieties appear confirming a complete conversion and the functionality of 4. SEC analyses of the intermediates before the UPy chain-ends grafting confirm that no un-controlled cross-linking occurs during

the synthesis process. Properties of the material drastically change after the grafting of the UPy moieties. Indeed, at the H₄T-PB step, the polymer is a liquid whereas after the Upy modification, the material becomes a solid. These observations allow to confirm that the formation of rubbery network can only be attributed to the UPy dimerization, acting as cross-linking nodes. Therefore, polymer films were prepared by dissolving the Upy modified polymer in chloroform and pouring the viscous solution in Teflon mold to allow the solvent evaporation. Strips were prepared from these films in order to carry out the mechanical characterization. For comparison, linear chain extension based on the UPy telechelic PB was also performed (**Figure 68**, pathway 2). Surprisingly, conversion of the terminal hydroxyl groups of the H₂T-PB into urethane function was not complete while the reaction conditions were identical than for the UPy₄T-PB synthesis. Indeed, only 82 % of the hydroxyl signal at 3.65 ppm (**Figure S1b**) was converted into urethane function, residual hydroxyl can be observed on the UPy₂T-PB (**Figure S1c**). Nevertheless, the UPy modified polymers were still able to form a solid material after solvent evaporation allowing the mechanical characterization of the extended polymer chains (Ext-UPyT-PB).

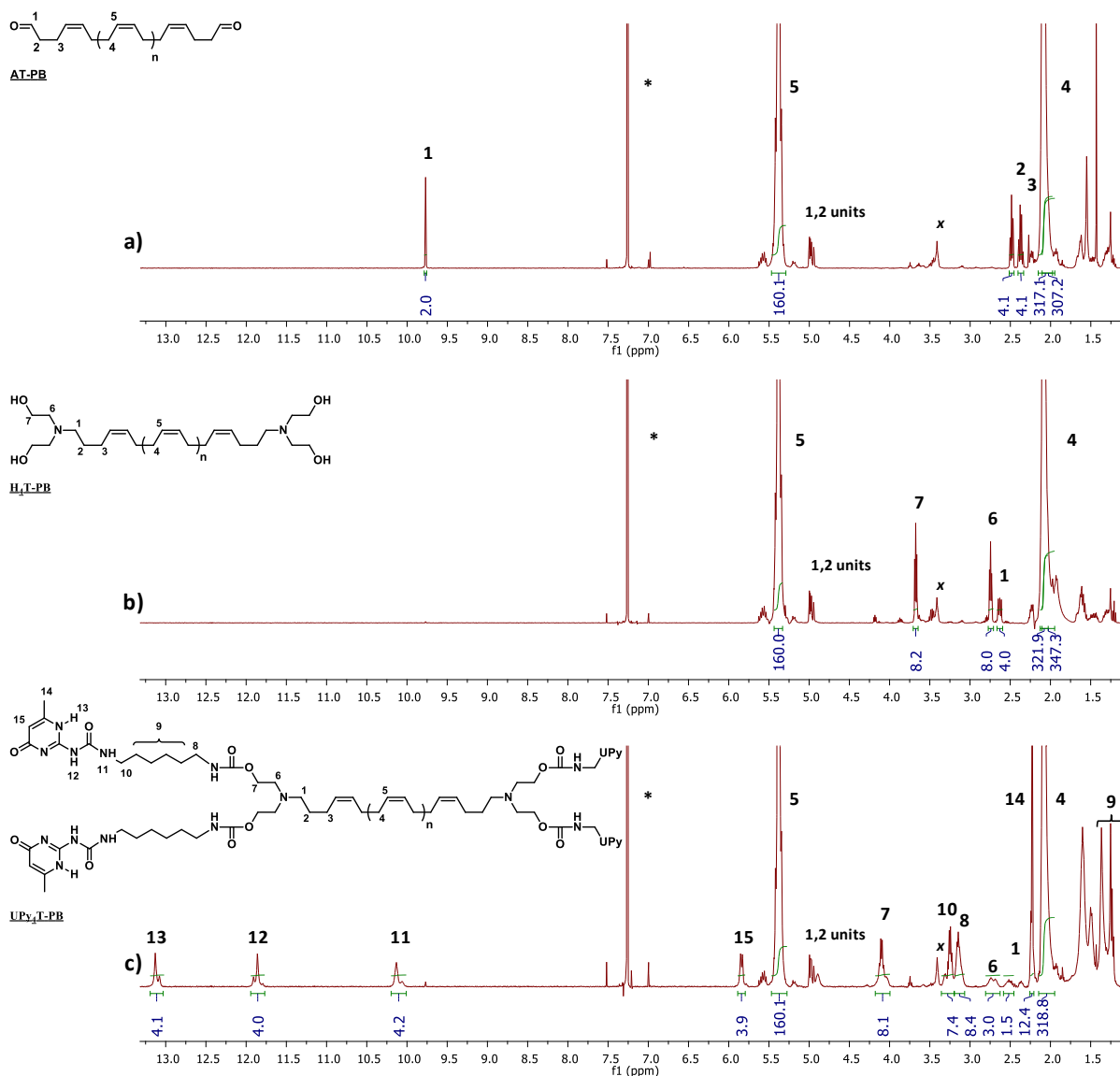


Figure 69: ^1H NMR spectrum ($^*\text{CDCl}_3$) of AT-PB (a), H₄T-PB (b) and UPy₄T-PB (c). x: signal present in the initial polymer.

Mechanical properties of the film

The mechanical properties of the Net-UPyT-PB were first evaluated by tensile test analyses. Results are shown on **Figure 70** (blue bars). High value of Young modulus (close to 30 MPa) and low stress and strain at break (2 MPa and 10 % respectively) were observed. The behavior of these networks is far from the one observed for network made with furan telechelic PB.[23] Indeed, we previously showed that a telechelic PB of $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ cross-linked with the Diels-Alder chemistry exposed a Young modulus of 10 Mpa and a strain and stress at break at 5 MPa

and 130 %. The formation of UPy microdomains could be responsible of this improvement of the Young's modulus and very low strain at break. [9,14,30] Recyclability of the networks was then studied by remolding the used strips. The recycled strips were again analyzed by tensile test (**Figure 70**, molding cycle 2) and no significant change was observed. The Young modulus, strain and stress at break were very close to the one obtained after the first molding. Even after mechanical and thermal solicitations, the material kept its properties and showed its recyclability potential.

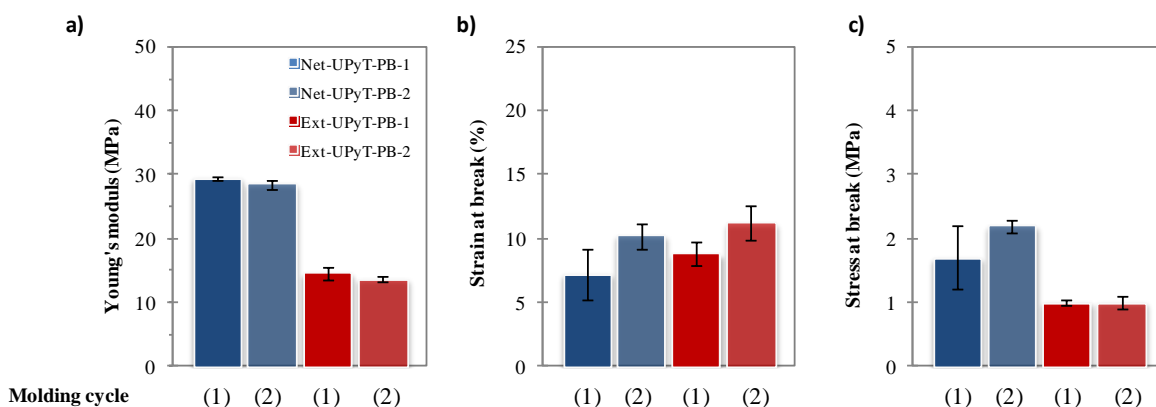


Figure 70: Tensile test analyses of the PB networks. a) Young's modulus, b) Strain at break and c) stress at break.

The Ext-UPyT-PB exhibited different mechanical properties (**Figure 70**, red bars). The Young's modulus and stress at break were lower than for the network (15 MPa and 1 MPa respectively), whereas the strain at break was very close. This is probably because in this case, the solid material arose from the entanglement of the long chain and the UPy dimers stacking whereas for the network, the material was additionally cross-linked. Surprisingly, the strain at break around 10 % is similar for the network and for the extended polymer. Recyclability of the material was also demonstrated with no significant change after remolding. Results of the tensile tests are summarized in **Table S1**.

To further characterize these materials, DMA analysis of the Net-UPyT-PB was performed. It is commonly assumed that the UPy dimers, which are formed through hydrogen bonding, are sensitive to the temperature change. As observed on **Figure 71a** (blue line), the network exhibited an elastic plateau of 38 MPa between $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_g) and $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. But at higher temperature, the elastic modulus significantly decreases until a complete flowing of the material at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ as observed in other studies.[25] This drop can be attributed to the dissociation of the physical network formed by hydrogen bonding of the UPy. Furthermore, $\text{Tan } \delta$ traces show that this dissociation started at pretty low temperature ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and was gradual with the temperature (**Figure 71b**), increasing till the flow of the material at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

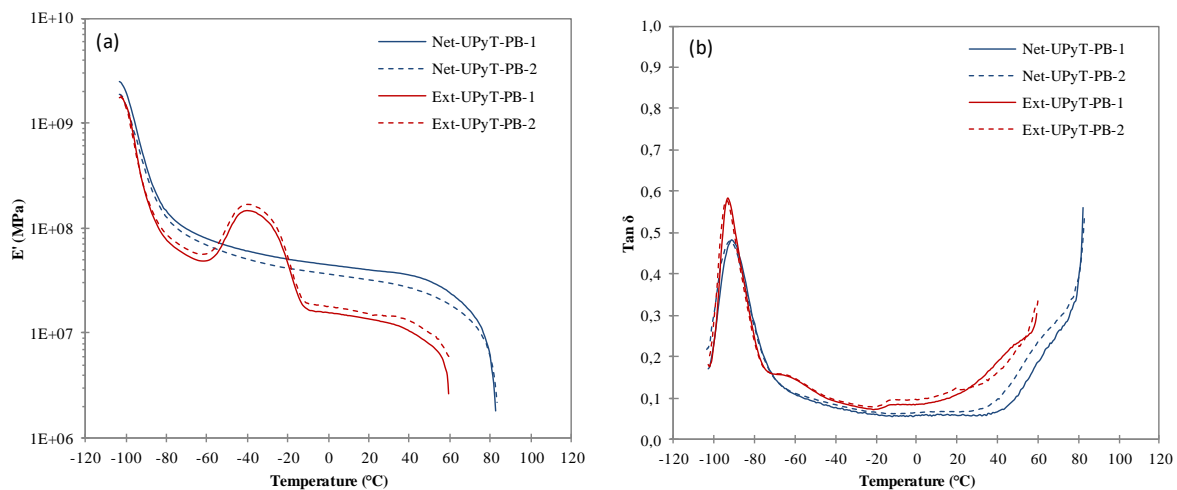


Figure 71: DMA analyses of the Network (blue) and extended (red) PB rubbers. Elastic modulus (E') and $\text{Tan } \delta$ are represented on figure (a) and (b) respectively. Dash lines represent the analysis of the recycled material.

Behavior of the Ext-UPyT-PB was also analyzed by DMA. At $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, the material exhibited an elastic plateau of 14 Mpa after the T_g ($-92\text{ }^{\circ}\text{C}$) before observing a complete flow at higher temperature around $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figure 71a**, red line). The value of the elastic plateau is lower than the one of the network, which could be attributed to the absence of cross-linking in the extended chains. However, a crystallization signal can be observed between -60 and $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Indeed, it is well known that the polymer chain of the 1,4-*cis* PB are able to crystallize.[31] The observation

of this behavior only on the extended PB and not to the corresponding network could be imputed to the steric hindrance of the chain-ends and to the loss of chain mobility.

The recycled material coming from the network or chain extension (**Figure 71**, dotted lines) are superimposed with the first molding in all cases, confirming again the good recyclability of the UPy-PB.

Finally, DSC analyses were also performed on the different rubbers. In the two cases, the T_g of the materials is the same ($-103\text{ }^\circ\text{C}$). During the first heating ramp, crystallization of the Ext-UPyT-PB was confirmed: a crystallization signal starting at $-50\text{ }^\circ\text{C}$ followed by a fusion at $-25\text{ }^\circ\text{C}$ was observed (**Figure 72**, red line). Besides, an endothermic signal ranged between $110\text{ }^\circ\text{C}$ and $130\text{ }^\circ\text{C}$ can be observed on both network and extended PB (**Figure 72**). These signals were attributed to the dissociation of the UPy dimers. Moreover, the dimerization signal of the UPy from 120 to $90\text{ }^\circ\text{C}$ during the cooling was also observed for Ext-UPyT-PB (**Figure 72**, red line), but this signal was absent for Net-UPyT-PB (**Figure 72**, blue line). The second DSC cycle showed again these endothermic signals associated to the UPy dimers dissociation confirming the reversibility of the hydrogen bonding dimerization.

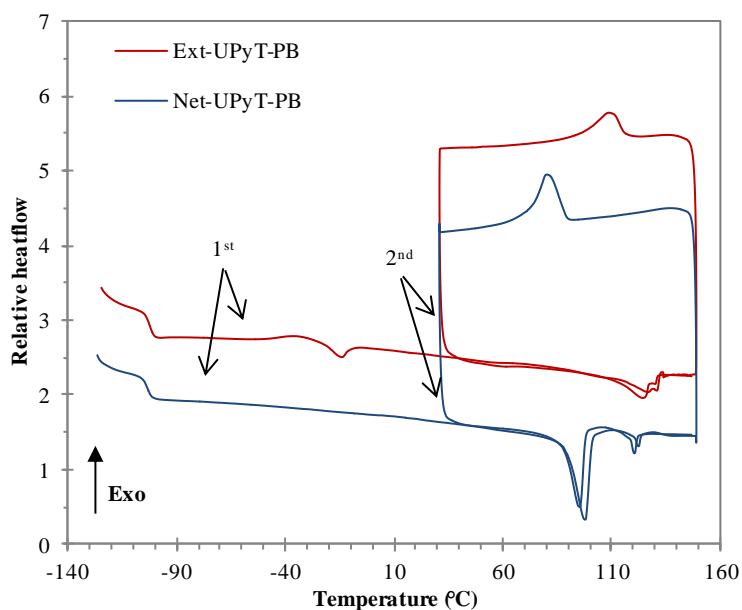


Figure 72: DSC analyses of the Network (blue) and extend (red) PB rubbers.

However, another endothermic signal between 85°C and 105 °C during the heating ramp can be observed for the network. This transition may be associated to a fusion and appeared also during the cooling ramp between 85°C and 65°C. The second cycle of heating shows again the presence of this endothermic signal. The presence of the fusion signal for the 2 cycles of DSC confirmed the rapid association/dissociation of the phenomenon and could be due to the presence of a specific microstructure of the network. AFM microscopy was therefore performed in order to explore more in details this phenomenon.

Microscopy characterization of the rubbers

Nanofibers formation when UPy is grafted at the chain-ends of various polymers like PCL,[4,8] PEB, [9,10], PE, [11,12] or PDMS [13] was already observed by AFM. This was attributed to the stacking of UPy dimers. Room temperature morphology of the extended PB and the network was investigated by AFM on thin films obtained by microtome cutting (**Figure 73**). Strong differences were observed between the two samples. Images of the Ext-UPyT-PB (**Figure 73a**

and **b**) were consistent with a wormlike hard structure (UPy Dimers) in a soft matrix (polymeric chains).[12,13]

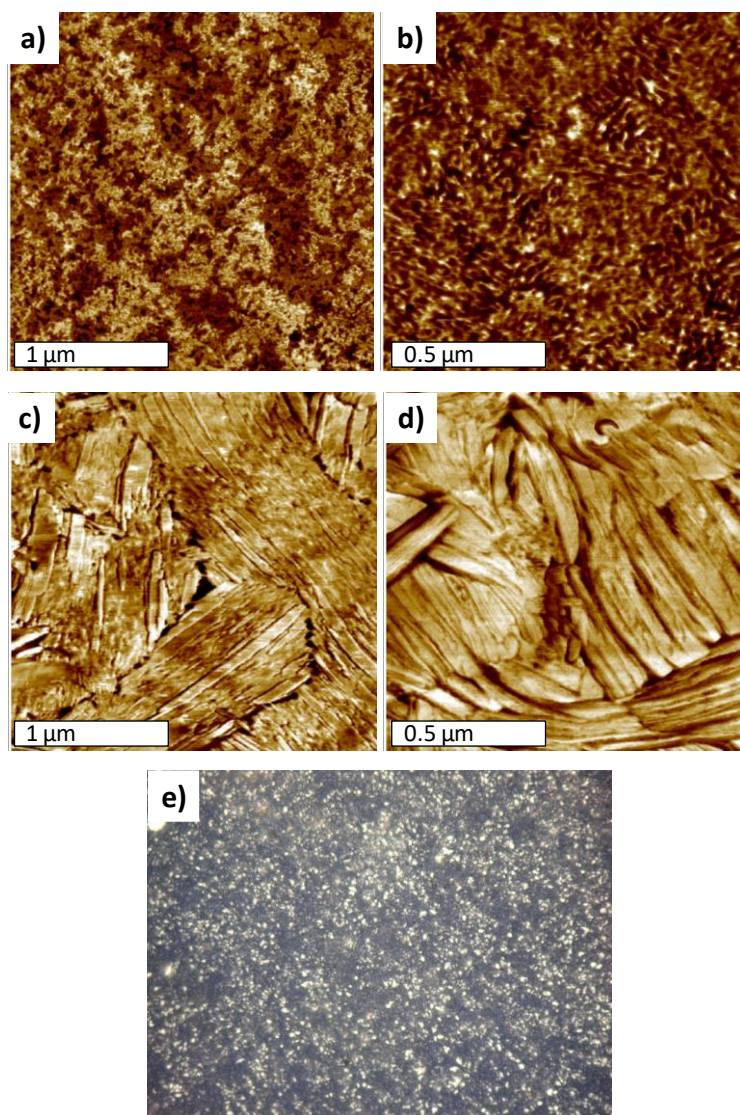


Figure 73: AFM phase images of the Ext-UPyT-PB of polymer film cut by microtome: (a) large view, (b) zoom and of the Net-UPyT-PB of polymer film cut by microtome: (c) large view, (d) zoom. (e) Optical microscopy image of the Net-UPyT-PB cast from CHCl₃.

Surprisingly, a lamellar microstructure was observed for the Net-UPyT-PB (**Figure 73c and d**). Large plates of 1 μm width and more than 2 μm length were formed. These plates observable on the entire sample seemed to be constituted by the association of smaller lamella of 10-30 nm width like a “wood flooring” structure. Polarized microscopy of the Net-UPyT-PB (**Figure 73e**) clearly showed the birefringence of the material confirming the polymer organization.

These observations suggest that the lamellas could be constituted by the linear association of the nanofibers as proposed on **Figure 74**. The DSC endothermic signal at 90 °C (**Figure 72**, blue line) could be associated to the lamellar microstructure destructurement/structuration, with the fusion over 90°C and the crystallization during the cooling starting at 90°C. The fact that the UPy functionality of the PB is equal to 4 could explain the structure observed in AFM. After the dimerization, the UPy stacking induced the fibers formation as observed in other study.[10,25] However, the fact that the stacks of UPy dimers are necessarily close because of the polymer chain-end structure (**Figure 74**), the fiber association can form this “wood flooring” structure observed in AFM.

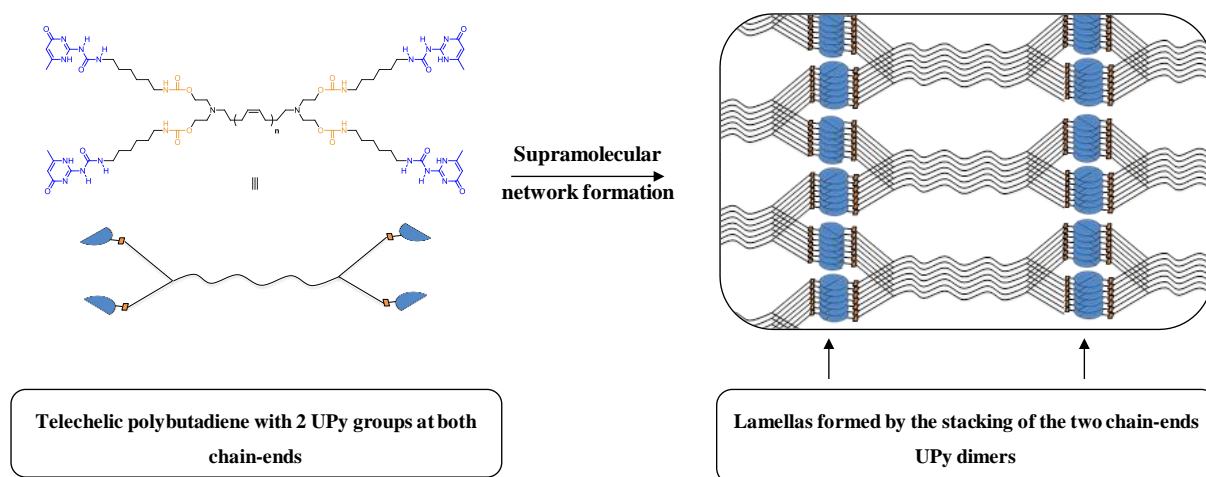


Figure 74: Proposed model for the lamellas formation by the linear association of the UPy chain-ends of the network.

IV.4. Conclusion

Reversible cross-linked polybutadiene was synthesized by grafting one or two UPy moieties to each chain-end of a small molar mass liquid polybutadiene. In each case, a solid material was obtained thanks to the UPy dimers stacking. Analyses of the thermo-mechanical properties revealed that this material can be recycled without any change of the properties. Unexpected high values of young and elastic moduli of the extended and crosslinked material indicated that in addition to the UPy dimerization, another phenomenon occurred, *i.e.* stacking of the UPy

Chapitre IV. Modification chimique des bouts de chaînes du polyisoprène ou du polybutadiène et réticulation réversible

moieties. AFM analyses evidenced the presence of large lamella associated together to form a “wood flooring” microstructure. Reversible fusion of these lamella was confirmed by the DSC analyses.

IV.5. Supporting information

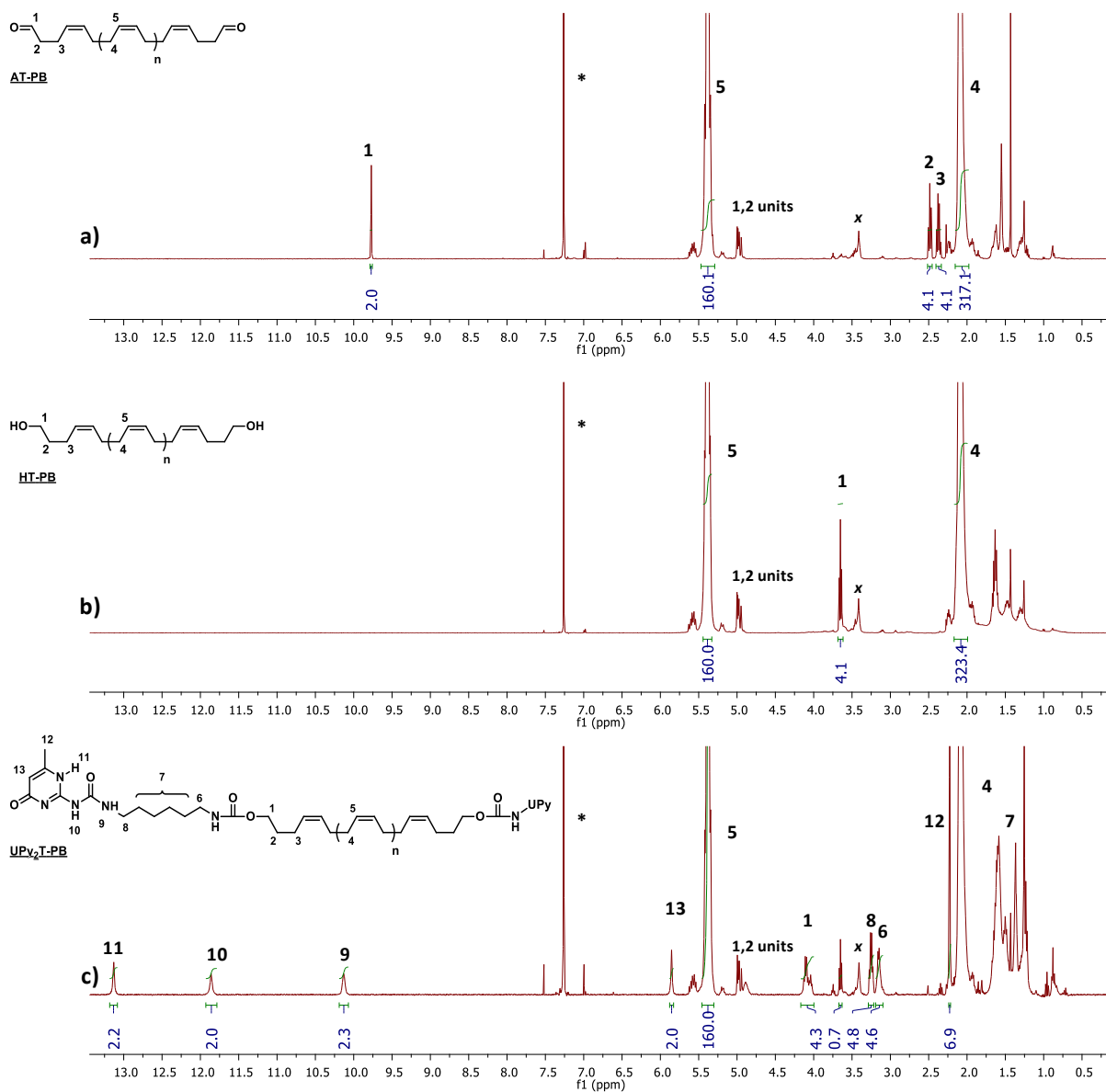


Figure S1: ^1H NMR spectrum ($^*\text{CDCl}_3$) of AT-PB (a), HT-PB (b) and UPy₂T-PB (c). x: signal present in the initial polymer.

Table S1: Mechanical properties of the PB rubbers.

Samples	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Elastic modulus (25°C, MPa)
Net-UPyT-PB-1	29.4 ± 0.1	1.7 ± 0.5	7 ± 2	38.8
Net-UPyT-PB-2	28.5 ± 0.7	2.2 ± 0.1	10 ± 1	31.1
ExT-UPyT-PB-1	14.6 ± 1.0	1.0 ± 0.0	8.8 ± 0.9	14.5
ExT-UPyT-PB-2	13.7 ± 0.4	1.0 ± 0.0	11.2 ± 1.4	13.3

References

- [1] S. Hackelbusch, T. Rossow, P. van Assenbergh, S. Seiffert, *Macromolecules*. 46 (2013) 6273
- [2] V. Simic, L. Bouteiller, M. Jalabert, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13148
- [3] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W.H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* 34 (2013) 203
- [4] D.J.M. van Beek, A.J.H. Spiering, G.W.M. Peters, K. te Nijenhuis, R.P. Sijbesma, *Macromolecules*. 40 (2007) 8464
- [5] B.J.B. Folmer, R.P. Sijbesma, R.M. Versteegen, J. a. J. van der Rijt, E.W. Meijer, *Synthon, Adv. Mater.* 12 (2000) 874
- [6] L. Bouteiller, , *Hydrog. Bond. Polym.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 79–112.
- [7] S.H.M. Söntjens, R.P. Sijbesma, M.H.P. van Genderen, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7487
- [8] O. Goor, J. Brouns, P.Y.W. Dankers, *Polym. Chem.* (2017). doi:10.1039/C7PY00801E.
- [9] H. Kautz, D.J.M. van Beek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules*. 39 (2006) 4265
- [10] W.P.J. Appel, G. Portale, E. Wisse, P.Y.W. Dankers, E.W. Meijer, *Macromolecules*. 44 (2011) 6776
- [11] P.Y.W. Dankers, E.N.M. van Leeuwen, G.M.L. van Gemert, A.J.H. Spiering, M.C. Harmsen, L.A. Brouwer, H.M. Janssen, A.W. Bosman, M.J.A. van Luyn, E.W. Meijer. 27 (2006) 5490
- [12] S.H.M. Söntjens, R.A.E. Renken, G.M.L. van Gemert, T.A.P. Engels, A.W. Bosman, H.M. Janssen, L.E. Govaert, F.P.T. Baaijens, *Macromolecules*. 41 (2008) 5703
- [13] N.E. Botterhuis, D.J.M. van Beek, G.M.L. van Gemert, A.W. Bosman, R.P. Sijbesma, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 46 (2008) 3877
- [14] R.H. Zha, B.F.M. de Waal, M. Lutz, A.J.P. Teunissen, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 5693
- [15] M.M.L. Nieuwenhuizen, T.F.A. de Greef, R.L.J. van der Bruggen, J.M.J. Paulusse, W.P.J. Appel, M.M.J. Smulders, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Chem. – Eur. J.* 16 (2010) 1601
- [16] R.A. Koevoets, R.M. Versteegen, H. Kooijman, A.L. Spek, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2999
- [17] R.M. Versteegen, R. Kleppinger, R.P. Sijbesma, E.W. Meijer, *Macromolecules*. 39 (2006) 772

- [18] E. Wisse, A.J.H. Spiering, F. Pfeifer, G. Portale, H.W. Siesler, E.W. Meijer, *Macromolecules*. 42 (2009) 524
- [19] E. Wisse, A.J.H. Spiering, P.Y.W. Dankers, B. Mezari, P.C.M.M. Magusin, E.W. Meijer, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 49 (2011) 1764
- [20] R.P. Sijbesma, F.H. Beijer, L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, J.H.K.K. Hirschberg, R.F.M. Lange, J.K.L. Lowe, E.W. Meijer, *Science*. 278 (1997) 1601
- [21] C.L. Elkins, K. Viswanathan, T.E. Long, *Macromolecules*. 39 (2006) 3132
- [22] C.B. St.Pourcain, A.C. Griffin, *Macromolecules*. 28 (1995) 4116
- [23] P. Berto, S. Grelier, F. Peruch, Accepted manuscript, *Macromol. Rapid Commun.* (2017).
- [24] S.L. Bobade, T. Malmgren, D. Baskaran, *Polym. Chem.* 5 (2013) 910
- [25] S. Bobade, Y. Wang, J. Mays, D. Baskaran, *Macromolecules*. 47 (2014) 5040
- [26] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Polymer*. 67 (2015) 208
- [27] Q. Zhou, S. Jie, B.-G. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 17884
- [28] N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, C. Bunel, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 1677
- [29] G. Morandi, N. Kebir, I. Campistron, F. Gohier, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 7726
- [30] M.-C. Luo, J. Zeng, Z.-T. Xie, L.-Y. Wei, G. Huang, J. Wu, *Polymer*. 105 (2016) 221
- [31] M.L. Di Lorenzo, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 1408

CONCLUSION GENERALE

Dans le but d'obtenir des PI et PB avec une microstructure majoritaire 1,4-*cis* de différentes tailles, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la dégradation contrôlée des polydiènes (Chapitre 2). Pour ce faire, des polymères de fortes masses molaires ont été dégradés en chaînes plus courtes dans une gamme 5 000 – 50 000 g.mol⁻¹. Deux méthodes ont été utilisées : la dégradation des polydiènes directe par l'acide périodique ou la dégradation des polydiènes préalablement époxydé par l'acide périodique. Nous avons ainsi pu montrer que le fait d'époxyder le polymère avant de le dégrader donnait accès à un meilleur contrôle sur la masse molaire finale obtenue et sur la dispersité. Il est ainsi possible d'obtenir des polydiènes avec une masse finale très précise terminés par des fonctions carbonyles. Enfin, l'importance de l'étape de lavage afin d'éviter des réactions secondaires au niveau de ces fonctions terminales a été mise en évidence.

Dans un second temps, notre attention s'est portée sur les modifications chimiques des polydiènes en vue d'obtenir des fonctions réactives telles que des amines ou hydroxyles le long des chaînes. Cependant, la réactivité des doubles liaisons nous a souvent confronté à des problèmes de réactions secondaires (couplage des chaînes ou produits non désirés). Nous avons alors repris des travaux préalablement débutés au laboratoire concernant l'hydroboration-amination des chaînes de PI. La caractérisation chimique s'est avérée compliquée (Chapitre 3.II). Étonnamment, ces composés liquides avant modification adoptent un comportement d'élastomères après réaction. Nous avons émis l'hypothèse que des interactions hydrogène couplées à des interactions ionique entre les fonctions greffées sur les chaînes étaient responsables de ce comportement.

Nous avons par la suite changé de stratégie et utilisé une méthode décrite début 2017 qui permet d'obtenir des fonctions hydroxyle le long des chaînes à partir du polybutadiène époxydé. Après avoir repris et adapté cette méthode sur le PI, des groupements furanes ont pu être greffés efficacement et de manière contrôlée le long de la chaîne des polydiènes (Chapitre 3.III et **Figure 75a**). Des polydiènes liquides de 10 000 g.mol⁻¹ avec 1 unité sur 10 modifiée avec des groupements furanes ont ainsi pu être synthétisés. L'ajout d'une molécule de bis-maléimide a alors conduit à la formation d'un réseau thermoréversible basé sur la réaction de Diels-Alder. En plus d'avoir montré que ce réseau peut être recyclé plus de 5 fois sans effet notable sur les propriétés mécaniques du matériel, nous avons montré que ces élastomères pouvaient être utilisés dans une large gamme de température (-40 → +130 °C). De plus, les propriétés mécaniques peuvent être modulées par une simple modification du taux de réticulation. Ainsi, à partir du même polymère modifié mais en changeant la quantité de bis-maléimide ajouté, le

module de Young peut varier de 1 à 60 MPa et de 3 à 250 MPa pour le PI et PB respectivement (**Figure 76**). La contrainte à la rupture quant à elle peut varier de 1 à 10 MPa pour le PI et de 2 à 20 MPa pour le PB. L'élongation à la rupture est en revanche très peu affectée par la densité de réticulation et oscille autour de 100 % dans tous les cas.

Le Chapitre 4 de ce manuscrit est consacré aux modifications chimiques des extrémités de chaînes de polydiènes (**Figure 75b**). Ainsi, les propriétés des chaînes comme la T_g ne sont pas affectées et le matériel obtenu pourra être utilisé à plus basse température. Nous avons dans un premier temps développé des précurseurs liquides de PI et PB terminés par des fonctions furanes. De ce fait, le matériel obtenu après ajout de bis-maléimide a conduit à des élastomères solides soit réticulés, soit basés sur de l'extension de chaînes (Chapitre 4.II). Le précurseur à base de PB fonctionnalisé par 4 groupements furane a fait l'objet d'une étude plus approfondie développée dans le Chapitre 4.III. Nous avons montré que faire varier la longueur des chaînes avait un effet significatif sur le matériel obtenu. Dans une gamme de 5 000 → 19 000 g.mol⁻¹, le module de Young et la contrainte à la rupture diminuent de 10 à 1 MPa et de 5 à 1,5 MPa respectivement. L'élongation à la rupture est ici largement affectée par la longueur des chaînes et passe de 130 % pour les chaînes les plus courtes à 450 % pour les plus longues (**Figure 76**). Cependant, lorsque la longueur des chaînes reste la même alors que la densité de réticulation est modifiée, l'élongation à la rupture reste identique. Nous avons montré également que ces élastomères thermoréversibles pouvaient être recyclés au minimum 5 fois sans subir de perte de propriétés mécaniques. Cependant, même si la T_g n'est pas affectée et donc que ce matériel peut être utilisé à plus faible température, le fluage du matériel est observé à 80 °C.

A partir de ces résultats, nous pouvons émettre une hypothèse sur le taux d'élongation à la rupture des matériaux. Il est probable que cette dernière soit dépendante de la longueur des chaînes du polymère utilisée plutôt que de la densité de réticulation. En effet, on remarque que l'élongation lorsque le matériel est réticulé aux extrémités de chaînes augmente fortement avec la longueur des chaînes (130 → 450 %). De plus, pour une même longueur de chaîne mais avec une densité de réticulation variable, l'élongation à la rupture est la même. Lorsque le matériel est réticulé le long de la chaîne, la densité de réticulation une fois de plus n'a que peu d'effet sur l'élongation à la rupture (≈ 100 %). Mesurer l'élongation à la rupture d'un PB de 20 000 g.mol⁻¹ modifié à 10 % par des furanes suffirait à valider cette seconde hypothèse. Si l'élongation à la rupture est supérieure à celle d'une chaîne de 10 000 g.mol⁻¹, c'est que l'hypothèse est validée.

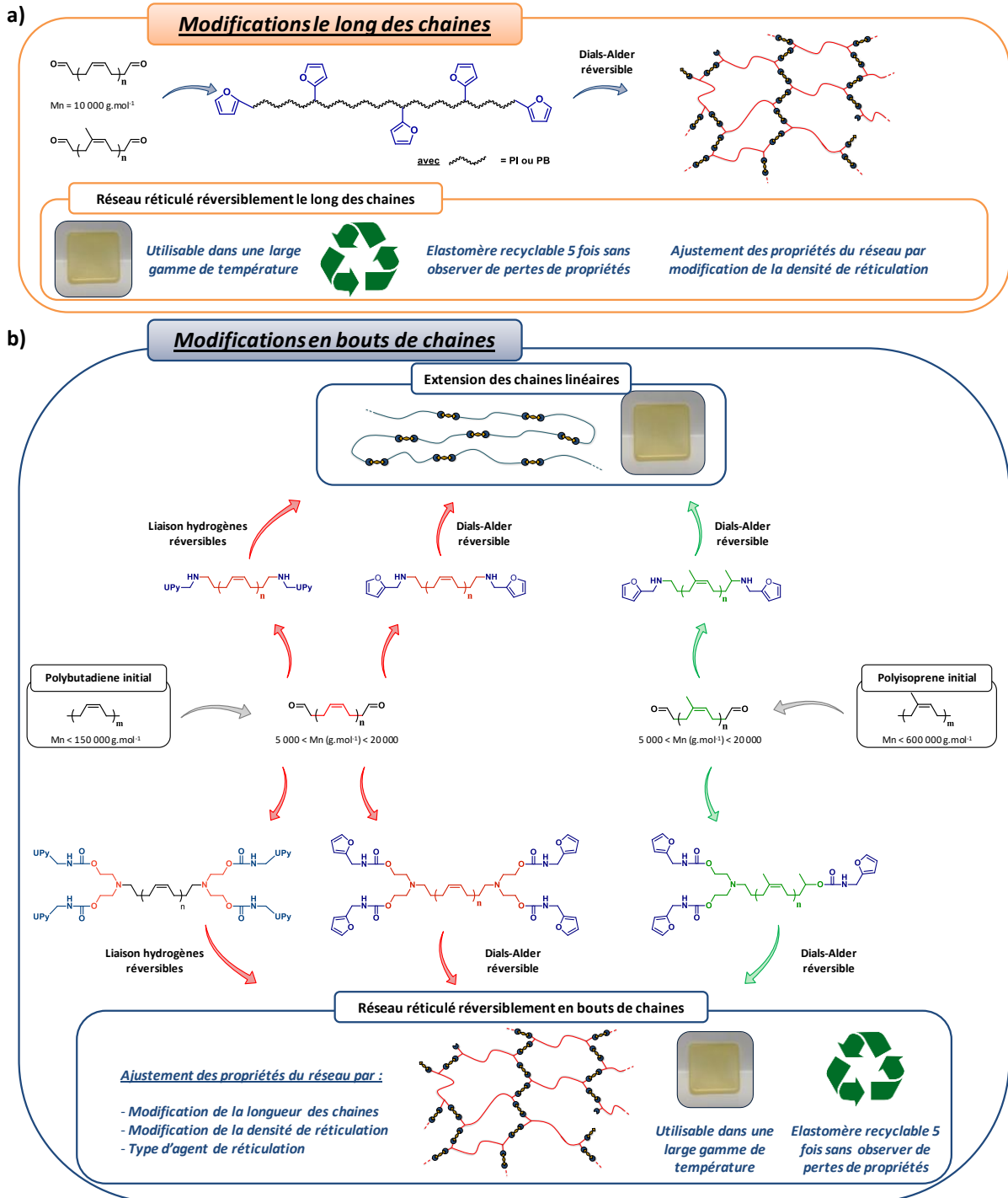


Figure 75 : a) Schéma général des modifications effectuées durant cette thèse en bout de chaînes a) et le long de la chaîne b) en vue d'obtenir des élastomères réticulés réversiblement.

La dernière partie du Chapitre 4 s'intéresse à la réticulation réversible des bouts de chaînes par liaisons hydrogène grâce au groupement fonctionnel UPy (**Figure 75b**). Comme précédemment, le polymère liquide est devenu un matériel solide après modification. Cependant, les propriétés mécaniques sont différentes par rapport aux matériaux obtenus par réticulation avec le couple furane/maléimide. Ainsi, pour des chaînes de $10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, le module de Young, la contrainte et l'élongation à la rupture sont de 30 MPa, 2 MPa et 10 % respectivement (vs 3 Mpa, 3 Mpa et 160 % pour le système basé sur la Diels-Alder, **Figure 76**). L'analyse de l'organisation supramoléculaire du matériel par AFM nous a permis de mettre en évidence que les groupements UPy, en plus d'induire la formation de fibres lorsqu'un seul groupement est fixé par extrémité s'organisait en sorte de « lames de parquets ». En effet, les dimères d'UPy sont capables, grâce au π -stacking de s'empiler pour former des filaments. Le fait d'imposer le rapprochement des unités UPy au niveau des extrémités des chaînes doit favoriser l'assemblage de ces fibres pour former ces grandes lames.

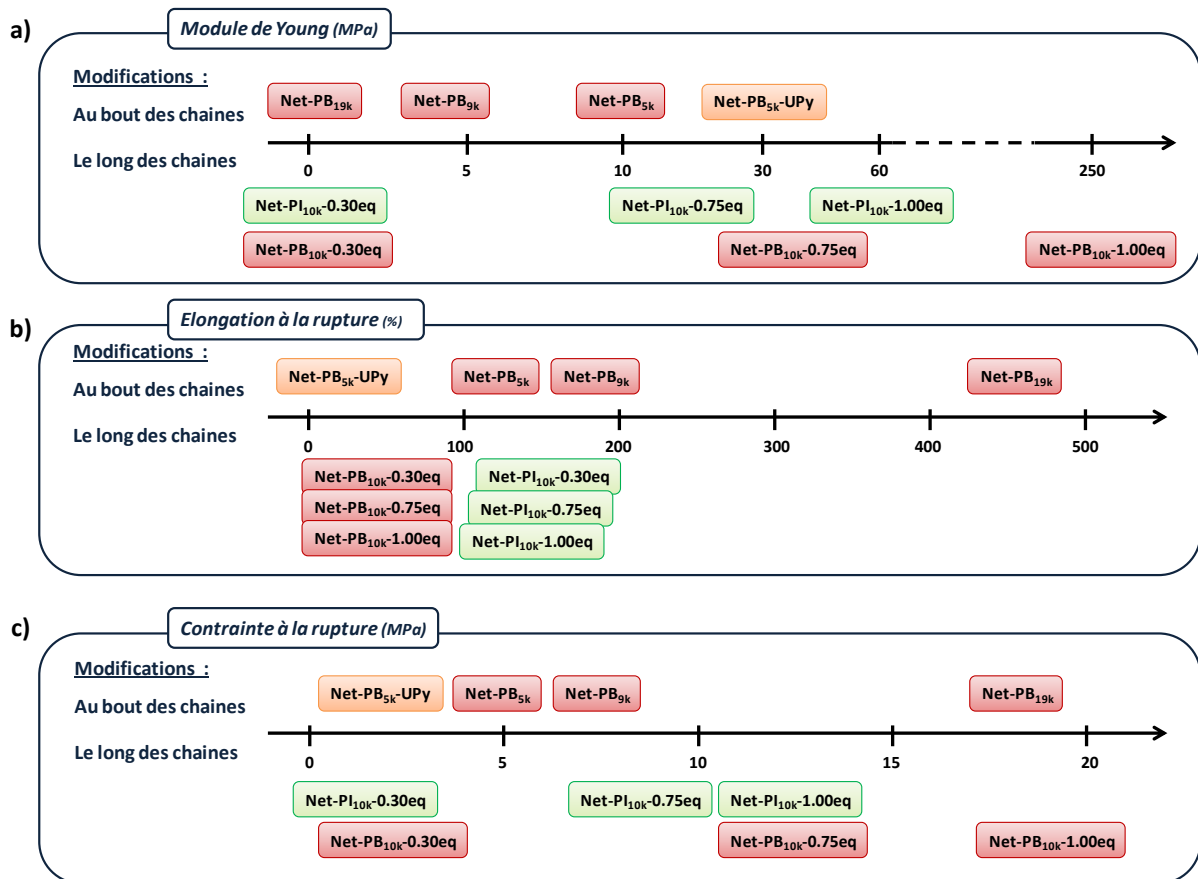


Figure 76 : Echelle des propriétés mécaniques de différents matériaux obtenus classés par type d'agent réticulant, par type de polydiène initial et par lieu de réticulation. a) Module de Young b) Elongation à la rupture c) Contrainte à la rupture.

Finalement, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir de manière contrôlée des caoutchoucs réticulés réversiblement. Les propriétés mécaniques de ces matériaux peuvent fortement être modulées en modifiant le lieu de la réticulation, la longueur des chaînes ainsi que la densité de réticulation. De plus, l'ensemble de ces élastomères possède une T_g relativement basse (-100 à -40 °C) et peuvent être stable jusqu'à 80 à 130 °C permettant ainsi une utilisation dans une grande gamme de température. Dans tous les cas, la recyclabilité de ces élastomères a pu être démontrée de façon claire. En effet, ces caoutchoucs réticulés ont pu être remis en forme au minimum 5 fois sans observer de perte des propriétés mécaniques.

Afin d'aller plus loin, d'autres agents de réticulations pourraient facilement être adaptés aux précurseurs synthétisés lors de cette thèse, donnant rapidement accès à de nouveaux matériaux réticulés réversiblement. Grâce à la fonctionnalisation contrôlée des groupements hydroxyles le long et aux extrémités des chaînes de polymères, l'accès à des co-polymères à base de polydiène pourraient également facilement être obtenus.

Synthèse et étude de réseaux élastomères recyclés réversiblement

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation d'élastomères réticulés réversiblement à base de polyisoprène et polybutadiène en vue de leur possible recyclage. Pour se faire, de longues chaînes de polydiènes 1,4-*cis* ont été dégradées de manière contrôlée afin d'obtenir des polymères à faible viscosité. Dans un second temps, ces polydiènes ont ensuite été modifiés chimiquement soit le long ou soit aux extrémités des chaînes afin d'obtenir des fonctions réactives de type alcool. Ces fonctions hydroxyles ont ensuite servi de point d'ancrage pour le greffage de fonctions furanes. L'addition d'un composé de type bis-maléimide au polymère liquide a alors conduit à la formation d'élastomère réticulé thermo-réversiblement grâce à la réaction de Diels-Alder entre les groupements furanes et maléimides. Les matériaux ainsi obtenus se comportent comme un élastomère réticulé stable dans une large gamme de température (- 80 °C à + 130 °C). Les propriétés mécaniques de ces élastomères (module de Young, contrainte/élongation à la rupture, module caoutchoutique) peuvent être facilement modulées en modifiant plusieurs paramètres comme la longueur des chaînes, la densité de réticulation ou le lieu de réticulation (bout des chaînes ou le long des chaînes). La recyclabilité des matériaux a ensuite été montrée, aucune perte de propriétés n'a été observée même après 5 cycles de recyclage. Enfin, en changeant le type de liens réversibles par des groupements ureidopyrimidinones (UPy), nous avons observé que le matériel réticulé réversiblement par liaisons hydrogène obtenu possédait une organisation supramoléculaire particulière, induite par l'assemblage des groupements UPy.

Mot-clefs : Polybutadiène, Polyisoprène, Telechelic, Recyclable, Reversible, Diels-Alder

Synthesis and study of recyclable elastomeric network

This work focuses on the synthesis and characterization of reversibly crosslinked polyisoprene and polybutadiene and their potential recyclability. To this end, long chains of 1,4-*cis* polydienes have been degraded in a controlled manner in order to obtain telechelic polymers with low viscosity. In a second step, these low molar mass polydienes were chemically modified either along the backbone or at the chain-end of the polymer in order to obtain reactive functions. The thus obtained hydroxyl functions have been used as an anchor point for the grafting of furan functions. The addition of a bis-maleimide compound to the liquid polymer led to the formation of thermo-reversibly crosslinked elastomer thanks to the Diels-Alder reaction between the furan and the maleimide groups. The obtained materials have the behavior of a crosslinked elastomer, stable in a wide temperature range (-80 °C to + 130 °C). The mechanical properties of these elastomers (Young's modulus, strain / elongation at break, rubber modulus) can be easily modulated by modifying several parameters such as chain length, crosslinking density or crosslinking site along the chains. The recyclability of the materials was shown as no properties loss was observed even after 5 cycles of recycling. Finally, by changing the furan groups by ureidopyrimidinone groups (UPy), the reversibly crosslinked material obtained through hydrogen bonds possessed a totally different behavior with a particular supramolecular organization, induced by the assembly of the UPy groups.

Keywords: Polybutadiene, Polyisoprene, Telechelic, Recyclable, Reversible, Diels-Alder